

SINTERIZAÇÃO POR PLASMA DE Fe-5,2%Ni E Fe-3,4%Mo USANDO DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE ELETRODOS – EVOLUÇÃO DA CAMADA SUPERFICIAL¹

*Jorge Magner Lourenço²
Ana Maria Maliska³
Joel Louis Renê Muzart³
Aloísio Nelmo Klein³
Alan Neves Bonetti⁴*

Resumo

Neste trabalho, amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo foram misturadas com 0,6 %, em peso de estearato de zinco, compactadas em matriz unidirecional de duplo efeito e sinterizadas por plasma e em forno de aquecimento resistivo a 1120°C durante 60 minutos. No processamento de sinterização por plasma foram utilizadas três diferentes montagens de eletrodos: configuração cátodo, configuração ânodo-cátodo confinado e configuração forno-plasma. As superfícies das ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo foram melhores homogeneizadas na configuração cátodo; no entanto, quando elas foram sinterizadas nas configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma a homogeneização superficial foi semelhante ao processamento em forno resistivo (processo convencional).

Palavras-chave: Metalurgia do pó; Sinterização por plasma; Cátodo; Ânodo-cátodo confinado; Forno-plasma.

¹ 60º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte

² Professor - Centro Federal de Educação Tecnológica - RN / CEFET-RN

³ Professores - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

⁴ Bolsista IC - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

1 INTRODUÇÃO

A Metalurgia do Pó (MP) é uma técnica de obtenção de componentes metálicos, cerâmicos ou compósitos que já ocupa uma parcela significativa no cenário mundial, principalmente, em se tratando de indústria automobilística (Narasimhan, 2001). Pesquisas com materiais sinterizados têm sido direcionadas para desenvolvimento de novas técnicas de sinterização como, também, novos elementos de ligas, visando compensar a perda de resistência mecânica obtida com o esqueleto poroso destes compactados (German, 1994 e German, 1996). A técnica por plasma para processamento de componentes metálicos obtidos por MP vem se destacando por oferecer diferentes condições de sinterização, por exemplo, a introdução de elementos de ligas simultaneamente ao processo conseguida com um cátodo contendo o elemento desejado e um substrato colocado no ânodo da descarga elétrica. Isto permite obter componentes com boas propriedades mecânicas na superfície e um núcleo dúctil, fazendo com que o desperdício de material seja o menor possível (Cardoso, 2003; Brunatto, 2001 e Pavanati, 2002).

Plasmas são gases (H_2 , Ar, N_2 , He, CH_4 , etc.) ionizados que consistem de cargas positivas (íons) e negativas (elétrons) e podem ter grau de ionização que varia de $\eta=1$, plasmas totalmente ionizados ou plasmas quente, a $\eta=10^{-4}$ - 10^{-6} , plasmas parcialmente ionizados ou plasmas frio (Chapman, 1980). Os plasmas produzidos a partir de Ar e H_2 são largamente usados pela indústria, através dos processos industriais de limpeza de superfície, deposição de filmes finos, processamentos de componentes microeletrônicos, gravura, etc (Bogaerts, 2002).

Neste trabalho são apresentados os resultados de homogeneização superficial das ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo sinterizadas por plasma de argônio e hidrogênio. Os elementos de liga, na forma elementar, foram adicionados ao pó de ferro, em seguida compactado e sinterizado a $1120^\circ C$ por 60 minutos nas configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma. As melhores homogeneizações foram conseguidas na configuração cátodo, em virtude dos bombardeamentos de íons e átomos neutros energéticos.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo foram sinterizadas por plasma a $1120^\circ C$ por 1 hora, utilizando as configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma. Estas amostras também foram processadas, nas mesmas condições em forno de aquecimento resistivo. Para processamento das amostras por plasma, utilizou-se um reator cilíndrico de aço inoxidável ABNT 310, com 300 mm de diâmetro por 300 mm de altura. As tampas inferior e superior do reator foram construídas de chapa do mesmo material do cilindro, com 16 mm de espessura. Utilizou-se uma bomba de vácuo mecânica do tipo rotativa de duplo estágio, com vazão de $3,4 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e pressão limite de 1,3 Pa (10^{-2} Torr). O ajuste da pressão, medida por um manômetro capacitivo de 13333 Pa (100 Torr) de fundo de escala da Edwards, foi obtido usando válvulas manuais. A Figura 1 mostra o esquema do aparato experimental utilizado na sinterização por plasma. Os gases utilizados para obtenção da mistura gasosa foram hidrogênio e argônio 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.

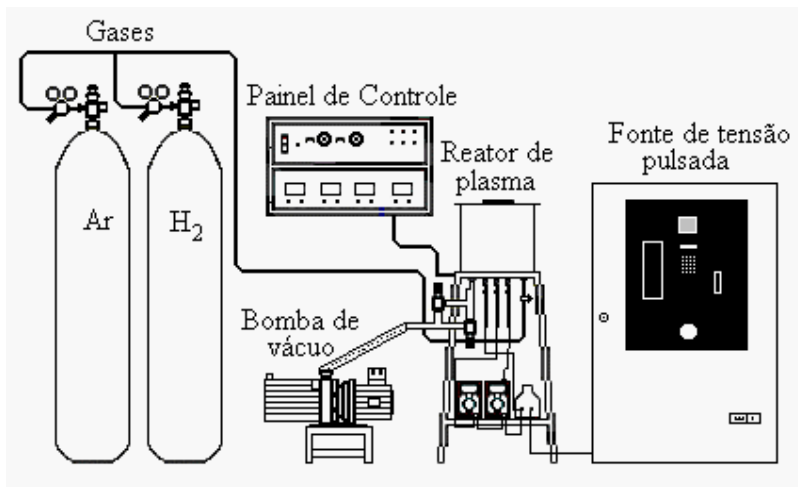


Figura 1. Aparato experimental utilizado na sinterização por plasma

As amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo foram processadas no cátodo (configuração cátodo) com incidência de íons energéticos, no ânodo com bombardeamento de elétrons energéticos e íons de baixa energia (configuração ânodo-cátodo confinado) e no ânodo sem nenhum bombardeamento de elétrons ou outras espécies, devido ao anteparo metálico (configuração forno-plasma). A Figura 2 mostra os detalhes da montagem das três configurações utilizadas no processo de sinterização por plasma.

Para processamento destas amostras por plasma, o cátodo foi polarizado a 600 V em uma fonte de tensão pulsada de 5 kW de potência, mantendo fixo em 140 μ s o tempo de pulso ligado. Desta forma, a temperatura de 1120 °C foi alcançada pelo ajuste manual da pressão da mistura gasosa, independentemente da configuração utilizada. Utilizou-se aço carbono ABNT 1020 como material para confecção das configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma. Para medição da temperatura foi utilizado um termopar Cromel-Alumel do tipo K de 1,5 mm de diâmetro, 500 mm de comprimento, inserido 5 mm na amostra de referência.

A retirada do estearato de zinco foi realizada em forno de aquecimento resistivo a 500 °C por 30 minutos numa atmosfera de hidrogênio. Para sinterização em forno resistivo (processo de aquecimento tradicional ou convencional) foi utilizado um forno tubular de aço inoxidável ABNT 310 em fluxo constante de hidrogênio, a pressão atmosférica. A medição da temperatura do processo foi efetuada por um termopar do tipo K, Cromel-Alumel, de 3 mm de diâmetro inserido na haste do tubo, colocado ligeiramente acima do suporte de amostras (tipo barco). As amostras foram obtidas a partir do pó de ferro puro DC177 e pó de níquel carbonila 123 da Höganäs do Brasil. Utilizou-se, também, o pó de molibdênio da H. C. Starck GmbH, todos na forma elementar. Foi adicionado as amostras de Ferro Puro, Fe-5,2Ni e Fe-3,4Mo, 0,6% em peso de estearato de zinco e misturado por uma hora em um misturador do tipo Y e, posteriormente, compactado a 600 MPa em matriz unidirecional de duplo efeito com 9,5 mm de diâmetro. As micrografias das superfícies das amostras foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura através do detector de elétrons secundários. A homogeneização da superfície das amostras foi caracterizada por mapa composicional (*colour mapping*) através de uma microssonda por energia dispersiva (EDX) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

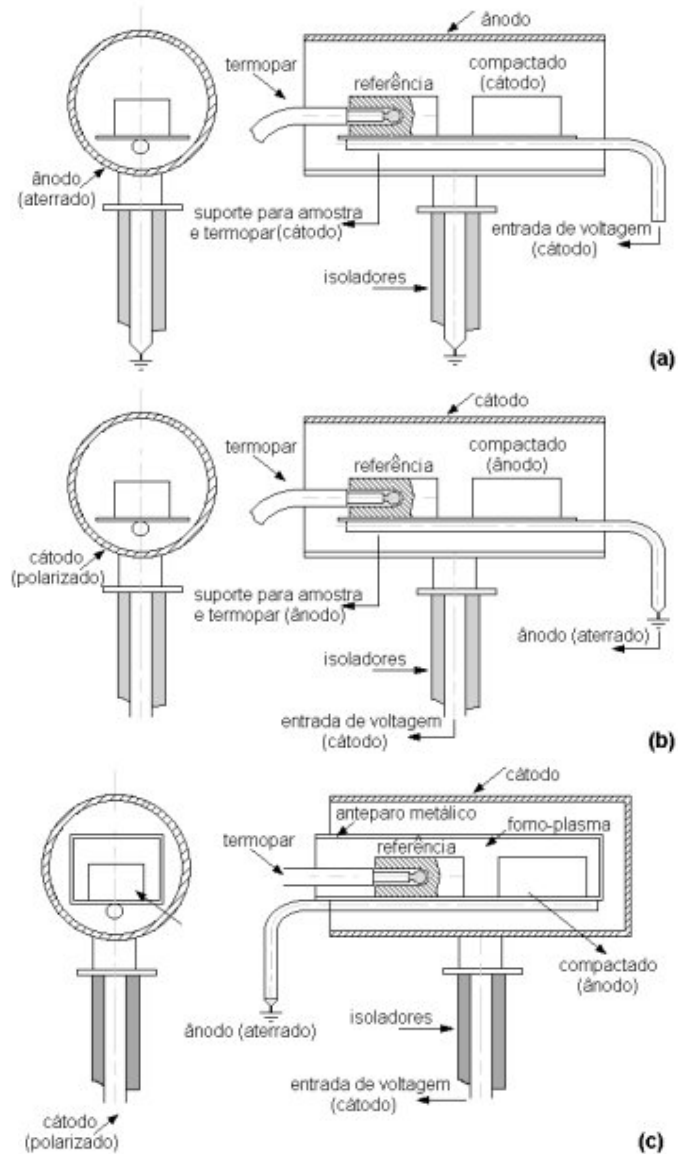


Figura 2. Configurações utilizadas na sinterização por plasma: (a) cátodo; (b) ânodo-cátodo confinado, e; (c) forno-plasma. Figuras modificadas a partir (Maliska, 2002).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3, mostra as micrografias das superfícies das amostras a verde (a), (c) e sinterizada em forno convencional (b), (d) para Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, respectivamente. As imagens a verde e sinterizadas são de uma mesma região, para acompanhamento da evolução dos mecanismos de sinterização. Essas amostras foram sinterizadas a 1120 °C por 60 minutos. As micrografias da Figura 3 (b) e (d) apresentaram necks entre partículas, mas sem redução significativa da porosidade superficial. Este aspecto é característico do tipo de aquecimento em forno resistivo.

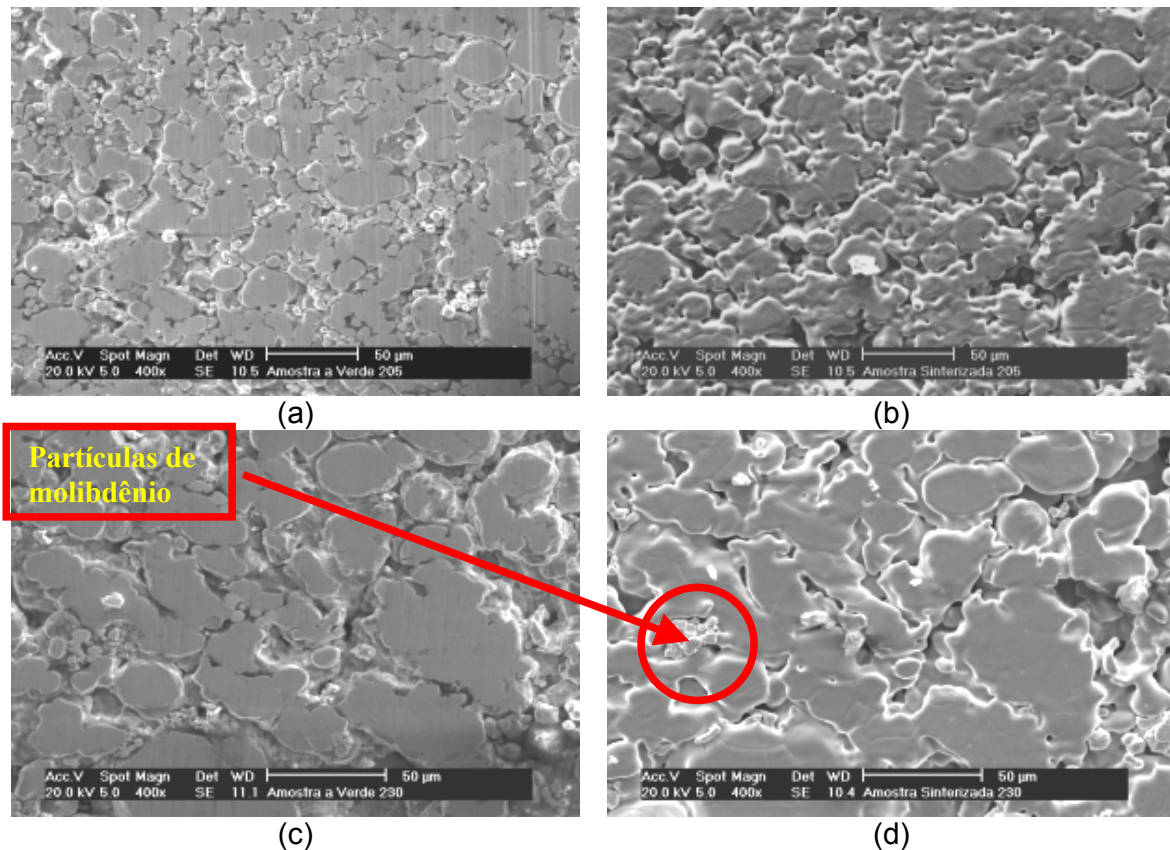


Figura 3. Micrografias da superfície da amostra a verde (a), (c) e sinterizada em forno convencional (b), (d) para Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, respectivamente.

As micrografias das superfícies das amostras a verde (a), (c) e sinterizada por plasma utilizando a configuração cátodo (b), (d) são apresentadas na Figura 4. As micrografias das amostras sinterizadas (b), (d) são, respectivamente, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo. A temperatura e tempo de sinterização foram similares ao processo convencional. Para os dois diferentes materiais da Figura 4 foi observado um significativo selamento da porosidade superficial atribuído ao bombardeamento dos íons e átomos neutros (Mason et al, 1994b). O selamento desta porosidade, quando a amostra foi 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. Estes átomos se difundem mais intensamente, devido à energia dos íons, (aproximadamente - 60 eV) (Mason et al, 1994a), bombardeando a superfície do cátodo quando este é polarizado a 600 V e com tempo de pulso ligado de 140 μs, além, evidentemente, da temperatura de sinterização, da fase presente durante o processo e da influência da cada elemento na matriz de ferro. Os mecanismos de pulverização e recondensação que acontecem no cátodo aceleram a difusão superficial e, conseqüentemente, uma significativa homogeneização, apenas na superfície, dos átomos de níquel e molibdênio na matriz do ferro. A homogeneização superficial foi caracterizada por mapa composicional dos elementos Ni e Mo, através de uma microsonda por energia dispersiva (EDX) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, verificando-se uma total homogeneização do níquel e molibdênio na superfície da amostra. As micrografias (b) e (d) da fig. (4) mostram o efeito do selamento superficial e a homogeneização dos elementos níquel e molibdênio. Diferentemente

das micrografias (b) e (d) da Figura 3 onde se percebe uma boa formação de necks, porém, sem redução significativa da porosidade superficial. Fica evidenciado também a falta de homogeneização do níquel e principalmente do molibdênio, quando estas amostras foram sinterizadas em forno resistivo. Percebe-se, pela micrografia da Figura 3 (d) partículas de molibdênio que não se difundiram nas partículas de ferro. A falta de homogeneização destes elementos é observada nitidamente nas imagens da Figura 3, principalmente Mo, onde se percebe ilhas isoladas de partículas de Mo. Devido ao bombardeamento dos íons na superfície da amostra, os diferentes átomos pulverizados se recondensam em região de baixa pressão de vapor, geralmente um poro, ativando a difusão superficial fazendo com que os necks 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 necks, redução da porosidade superficial e arredondamento de poros. Todos estes efeitos podem ser observados nas micrografias (b) e (d) da Figura 4 e compará-los com suas respectivas micrografias a verde. É interessante verificar, que o grau de homogeneização dos átomos superficiais destas amostras foi elevado, mesmo sabendo que o molibdênio possui difícil grau de homogeneização nesta temperatura. Esta dificuldade é aumentada ainda mais para teores da ordem de 3% em peso de molibdênio, como utilizado neste trabalho.

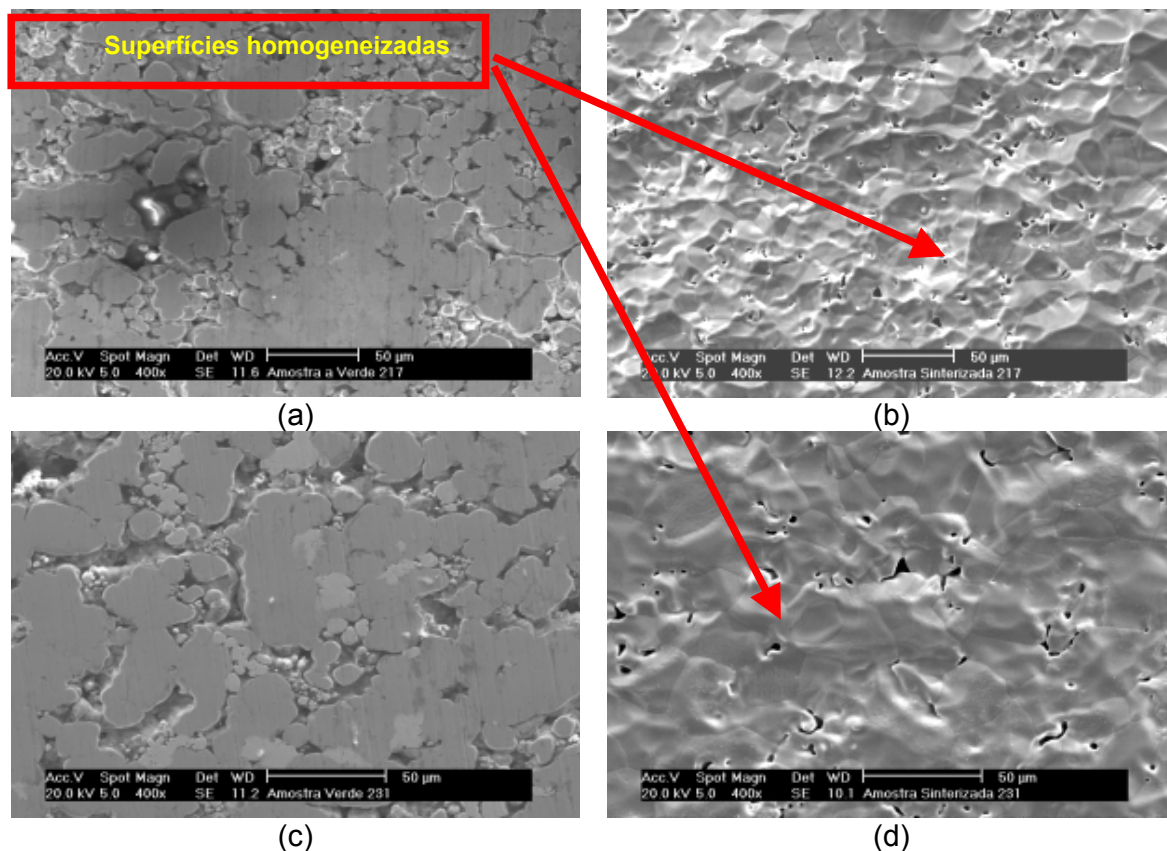


Figura 4. Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e sinterizadas na configuração cátodo (b), (d), respectivamente, para Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

As micrografias das superfícies das amostras a verde (a) e (c) e sinterizada por plasma utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado (b), (d) são apresentadas na Figura 5. As micrografias das amostras sinterizadas (b), (d) são, respectivamente, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

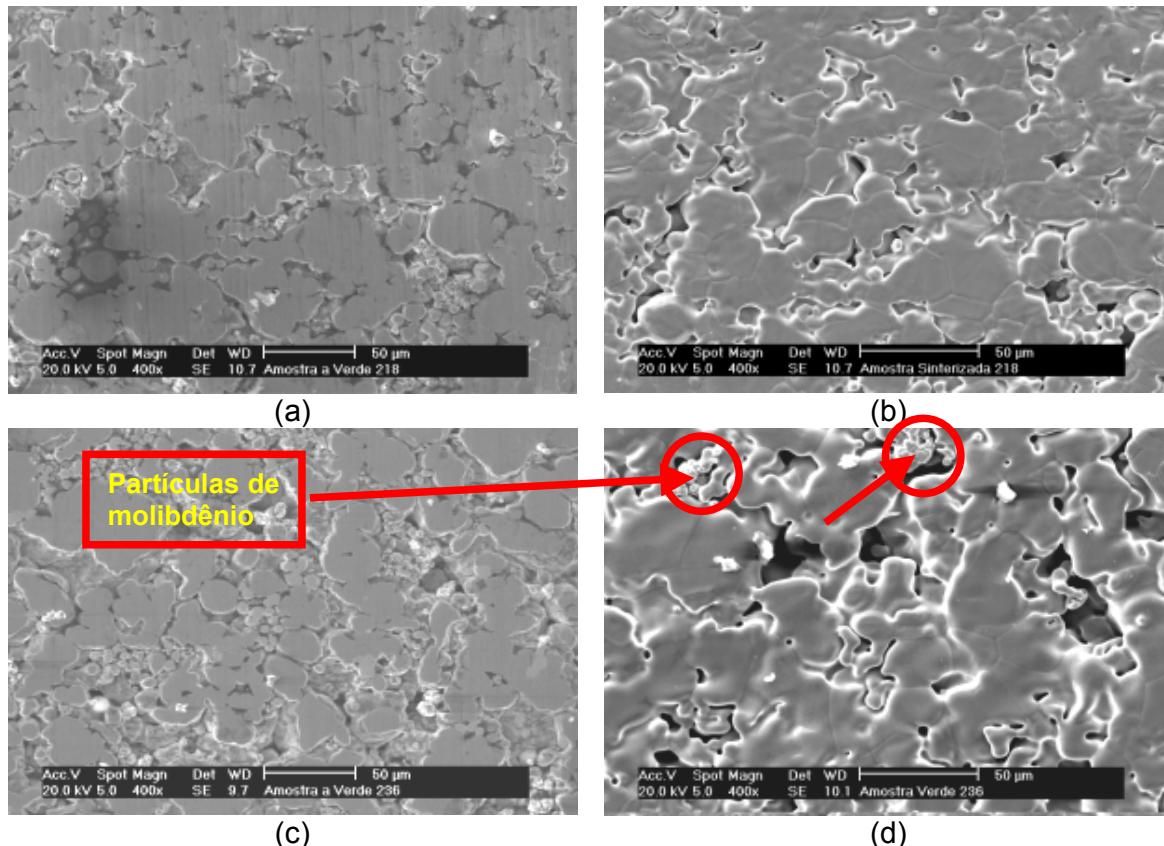


Figura 5. Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e sinterizadas na configuração ânodo-cátodo confinado (b), (d), respectivamente, para Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

As superfícies das amostras sinterizadas por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado, conforme micrografias acima (b) e (d) da Figura 5, são semelhantes àquelas sinterizadas pelo processo convencional, de acordo com as micrografias (b) e (d) da Figura 3. Pelas duas rotas de sinterização houve formação de necks e arredondamentos de poros. No entanto, não existiu selamento dos poros superficiais e nem tão pouco uma significativa homogeneização desta superfície. Caracterizando as superfícies (b) e (d) da Figura 5 por mapa composicional dos elementos Ni e Mo, percebe-se uma similaridade entre o processamento convencional e por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado. Ilhas isoladas foram verificadas, principalmente de molibdênio. Na Figura 5 (d), observa-se partículas de molibdênio não difundidas nas partículas de ferro. As superfícies (b) e (d) das amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo da Figura 5 foram bombardeadas por elétrons de baixa massa e por íons poucos energéticos. Uma pequena quantidade de íons atingem o ânodo com energia de 75 a 100 eV, da ordem de 1% daqueles que atingem o cátodo (Budtz-Jorgensen et al, 2001). Estes poucos íons energéticos, que atingem a superfície da amostra que se encontram no ânodo, provocam pulverização anódica, porém, devido a 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 destes íons e neutros rápidos colidem com a amostra, provocando o efeito já discutido. Cerca de 10% dos átomos pulverizados do cátodo se depositam na superfície da amostra (ânodo) depois de sofrer aproximadamente 500 colisões, de acordo com as características desta configuração. Estes átomos de ferro alcançam o ânodo depois de atingir o equilíbrio térmico com os átomos da mistura gasosa, não tendo energia suficiente para provocar mobilidade nos átomos superficiais de níquel, molibdênio e ferro (Chapman, 1980 e Maliska et al, 2002). 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. Estas espécies não têm energia para provocar evaporação de átomos de uma parte convexa e uma conseqüente recondensação na parte côncava, geralmente um poro, para ativar a homogeneização na superfície.

As micrografias das superfícies das amostras a verde (a), (c) e sinterizada por plasma utilizando a configuração forno-plasma (b), (d) são apresentadas na Figura 6. As micrografias sinterizadas (b), (d) são, respectivamente, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

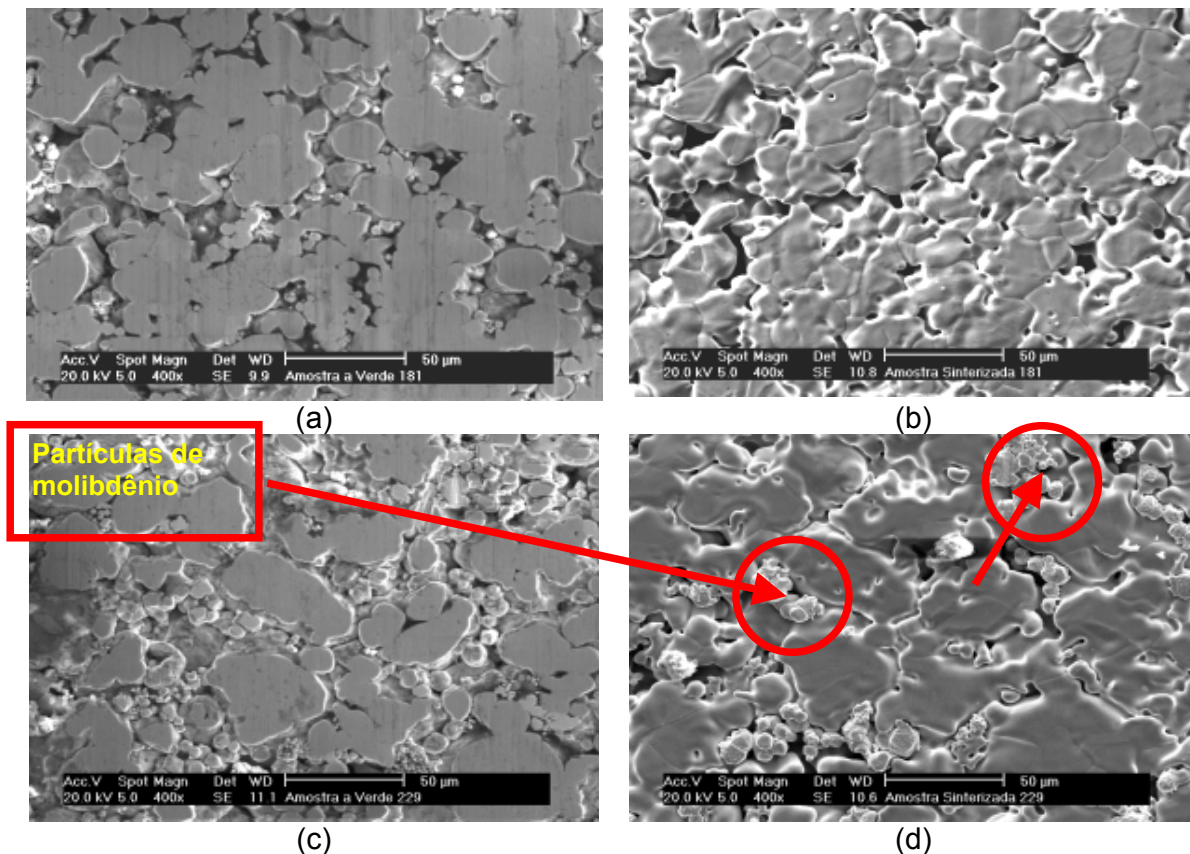


Figura 6. Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e sinterizadas na configuração forno-plasma (b), (d), respectivamente, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

As amostras sinterizadas na configuração forno-plasma têm aquecimento semelhante àquelas processadas em forno resistivo. Comparando as micrografias (b) e (d) da Figura 6 com as mesmas da Figura 3 fica evidenciado a similaridade entre as duas rotas de sinterização, pelo menos em termos de homogeneização

superficial. O aquecimento das amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo ocorreu apenas pela radiação térmica proveniente do cátodo. A sinterização no forno-plasma foi realizada sob vácuo, sendo um parâmetro que pode causar significativa diferença. A superfície da amostra contendo níquel, Figura 6 (b), apresentou grau de homogeneização superficial semelhante a configuração ânodo-cátodo confinado. Os necks formados também foram similares. A amostra contendo molibdênio, Figura 6(d), também apresentou as mesmas características de sinterabilidade quando comparado com os casos já discutidos.

4 CONCLUSÕES

A técnica de sinterização por plasma tem-se mostrado eficiente no processamento das ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo utilizando as configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma. O foco principal do presente trabalho foi verificar a homogeneização superficial destas ligas quando processadas utilizando o plasma como fonte de calor. A homogeneização das amostras simultaneamente ao selamento superficial (fechamento da porosidade superficial) foi mais eficiente quando as ligas foram sinterizadas na configuração cátodo. Quando as amostras foram sinterizadas nas configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma, a homogeneização e o selamento superficial foram semelhantes ao processamento em forno de aquecimento resistivo.

Agradecimentos

Este trabalho foi patrocinado pelos projetos FINEP/MCT (PRONEX) e CNPq (PADCT).

A Höganäs do Brasil pelos pós metálicos de ferro puro DC177 e níquel carbonila 123.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bogaerts, A.; Neyts, E.; Gijbels, R.; Der Mullen, J. V., 2002, "Gas discharge plasmas and their applications", *Spectrochimica Acta part B*, Vol.57, pp.609-658.
- Brunatto, S. F.; Kuhn, I.; Klein, A. N.; Muzart, J. L. R., 2003, "Sintering iron using a hollow cathode discharge", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 343, pp. 163-169.
- Budtz-Jorgensen, C. V.; Bottiger, J.; Kringhoj, P., 2001, "Energetic ion bombardment of ground anode in pulsed dc-glow discharges", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 137, pp. 104-110.
- Cardoso, R. P., 2003, "Estudo numérico e experimental do processo de deposição e difusão do níquel via plasma em amostras de ferro puro na configuração ânodo-cátodo confinado", 104f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Chapman, B., 1980, "Glow discharge processes", John Wiley & Sons, New York, 406p.
- German, R.M., 1996, "Sintering Theory and Practice", Toronto: Wiley Interscience, 550p.
- German, R. M., 1994, "Powder metallurgy science", 2nd. Ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 472p.

- Maliska, A. M., Pavanati, H. C., Klein, A. N., Muzart, J. L.R., 2002, "The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron", *Materials Science & Engineering A*, revisado e aprovado para publicação.
- Mason, R. S., Allot, R. M., 1994a, "The theory of cathodic bombardment in a glow discharge by fast neutrals", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 27, p.2372-2378.
- Mason, R. S., Pichilingi M., 1994b, "Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 2363-2371.
- Narasimhan, K.S., 2001, "Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.67, p.56-65.
- Pavanati, H.C., Muzart, J. L. R., Klein, A. N., Maliska, A. M., 2002, "Caracterização superficial de amostras de ferro puro enriquecidas com cromo durante a sinterização por plasma", *XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal (RN).

PLASMA SINTERING OF Fe-5,2%Ni AND Fe-3,4%Mo USING DIFFERENT ELECTRODOS CONFIGURATIONS – SURFACE LAYER EVOLUTION¹

*Jorge Magner Lourenço²
Ana Maria Maliska³
Joel Louis renê Muzart³
Aloísio Nelmo Klein³
Alan Neves Bonetti⁴*

Abstract

In this work, samples of Fe-5,2%Ni and Fe-3,4%Mo were mixed with 0,6% wt of zinc stearate, next they were compacted using a double action press with moving body. These samples were by plasma sintering and resistive furnace at 1120°C during 60 minutes. In this plasma sintering process three different electrodes assembly were utilized: cathode configuration, confined anode-cathode and plasma-furnace. The surfaces of Fe-5,2%Ni and Fe-3,4%Mo as sintered on the cathode configuration were better homogenized than sintered in another one; however, the homogeneity them in configurations confined anode-cathode and furnace-plasma were similar to the resistive furnace process.

Key-words: Powder Metallurgy, Plasma Sintering, Cathode, Confined Anode-Cathode e Furnace-Plasma.

¹ 60º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte

² Professor - Centro Federal de Educação Tecnológica - RN / CEFET-RN

³ Professores - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

⁴ Bolsista IC - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC