

# SINTERIZAÇÃO DE FERRO PURO POR PLASMA COM ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SIMULTÂNEO DE MO COM AMOSTRAS POSICIONADAS NO CÁTODO, ÂNODO OU EM POTENCIAL FLUTUANTE<sup>1</sup>

Gisele Hammes<sup>2</sup>

Cristiano Binder<sup>2</sup>

Leonardo Luis Perin<sup>3</sup>

Henrique Cezar Pavanati<sup>4</sup>

Aloísio Nelmo Klein<sup>4</sup>

## Resumo

Neste trabalho, pó de ferro puro foi misturado com 0,6%, em peso, de estearato de zinco, compactado em matriz unidirecional de duplo efeito e sinterizado na presença de descarga elétrica em regime anormal auxiliada por aquecimento resistivo em reator híbrido de sinterização. Com o uso de uma configuração adequada de eletrodos foi possível sinterizar as amostras e simultaneamente enriquecê-las com molibdênio quando um cátodo de Mo é empregado. A sinterização foi realizada a 1150 °C durante 1 hora numa atmosfera de 90%Ar/10%H<sub>2</sub>, sob pressão de 200 Pa. No processamento de sinterização e enriquecimento com Mo por plasma, utilizaram-se três diferentes montagens de eletrodos: configuração cátodo, configuração ânodo e configuração potencial flutuante. Em todas as configurações foi observado enriquecimento superficial de Mo nas amostras sinterizadas. Não foram observadas diferenças significativas na camada enriquecida para as amostras posicionadas no ânodo ou em potencial flutuante. Menor eficiência de enriquecimento foi observada para as amostras sinterizadas no cátodo.

**Palavras-chave:** Sinterização por plasma; Enriquecimento superficial; Metalurgia do pó.

## Abstract

In this work, unalloyed iron powder was mixed with 0,6%(wt) of zinc stearate, pressed using double action press with moving die body and sintered in presence of abnormal glow discharge with auxiliary resistance heating in hybrid reactor of sintering. Using an adequate configuration of electrodes it was possible sintering the samples and, simultaneously, to enrich them with molybdenum when a Mo cathode was used. The sintering was carried out at 1150 °C, during 1 hour, with a gas mixture of 90%Ar/10%H<sub>2</sub>, under pressure of 200 Pa. In the sintering and enrichment with Mo processing by plasma, three different assemblies of electrodes were used: cathode configuration, anode configuration and floating potential configuration. In all the configurations was observed superficial molybdenum enrichment in the sintered samples. Significant differences in the layer enriched for the samples located in the anode or floating potential had not been observed. Lower efficiency of enrichment was observed for the sintered samples in the cathode.

**Key words:** Plasma sintering; Superficial enrichment; Powder metallurgy.

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Depto. de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina – Mestrando

<sup>3</sup> Depto. de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina – Graduando

<sup>4</sup> Depto. de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina – Doutor

## 1 INTRODUÇÃO

Plasmas pouco ionizados, com grau de ionização  $\eta=10^{-4}$  a  $\eta=10^{-6}$ , têm sido utilizados por diversos pesquisadores para processar componentes produzidos por metalurgia do pó.<sup>(1-4)</sup> Para estas aplicações, são utilizadas misturas gasosas de hidrogênio e argônio: o primeiro por ter características redutoras, ativando a sinterização e melhorando a estabilidade da descarga elétrica; o segundo, por provocar um aquecimento eficiente devido a sua elevada massa atômica.<sup>(5)</sup> Os plasmas produzidos a partir de hidrogênio e argônio são largamente utilizados na indústria, em processos de limpeza de superfícies, deposição de filmes finos, produção de componentes microeletrônicos, gravura em geral e pulverização catódica (*sputtering*).<sup>(6)</sup>

Dentre as diversas técnicas utilizadas para sinterizar compactados, pode-se citar a sinterização em fornos resistivos, por plasma em descarga DC planar ou cátodo oco. Neste processo metalúrgico de materiais, a amostra pode ser processada no cátodo,<sup>(1,2)</sup> ânodo,<sup>(5)</sup> ou em uma geometria de cátodo oco.<sup>(4,7)</sup> Sinterizar um determinado componente produzido por compactação, significa unir as partículas por difusão de átomos nos contatos entre elas, em temperaturas em torno de 2/3 da temperatura de fusão do elemento principal da liga. Com isto se obtém resistência mecânica do componente, resultando em densificação e recristalização do material processado.

A adição controlada de elementos de liga ao componente principal da mistura é um dos meios mais utilizados para se atingir a qualidade desejada aos componentes sinterizados. Os elementos de liga usualmente adicionados ao pó de ferro são: C, Cu, Ni, P, Al, Cr, W, Co, Mo, entre outros.<sup>(8)</sup> A adição dos elementos de liga é realizada com a utilização de pós elementares, pré-ligados ou portadores. Nem sempre é possível utilizar pós elementares, devido a problemas com estabilidade do elemento químico e formação de fases indesejáveis (sólidas ou líquidas) quando da homogeneização. O emprego de pós pré-ligados é dificultada devido à redução da capacidade de densificação da mistura durante a compactação em consequência da menor ductilidade do pó. Assim sendo, os portadores de liga são usados no intuito de minimizar os problemas citados.<sup>(9)</sup>

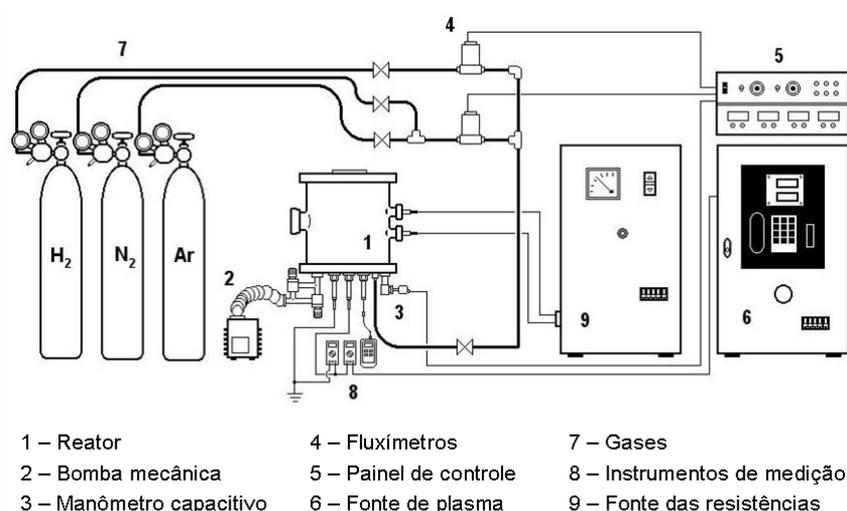
Nos últimos anos, uma nova forma de adição de elementos de ligas em componentes sinterizados vem sendo estudada e desenvolvida pelos pesquisadores do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Nesta nova técnica, realizada em reator a plasma, átomos de elementos de liga são pulverizados do cátodo do suporte de processamento por bombardeamento de íons e neutros rápidos. Estes elementos são depositados na superfície dos componentes sinterizados e por difusão formam uma camada, de alguns micrometros, enriquecidas com elemento de liga. Esta alteração da composição química superficial nos permite ter diferentes propriedades entre superfície (dura) e núcleo (dúctil) no componente sinterizado modificando suas propriedades como melhor resistência ao desgaste e corrosão.

O entendimento de como se desenvolve a sinterização com enriquecimento de Mo quando as amostras são posicionadas em diferentes configurações é fundamental para se otimizar o processo de deposição de Mo. Portanto, neste trabalho, as amostras foram posicionadas em três diferentes configurações: cátodo, ânodo e potencial flutuante. Quando a amostra está posicionada em cátodo, a mesma é polarizada negativamente com uma tensão de 700 V, sendo bombardeada por íons e átomos neutros rápidos. Posicionada em ânodo, apresenta potencial nulo,

ou seja, 0 V, sendo bombardeada por elétrons e íons de baixa energia. E finalmente, na configuração de potencial flutuante, a amostra auto ajusta seu potencial para permanecer em equilíbrio com a descarga que a envolve, adquirindo tensões tipicamente da ordem de 20 a 140 V. Para avaliar o efeito do potencial da amostra, foram analisadas as superfícies das amostras e variações no perfil de concentração de Mo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

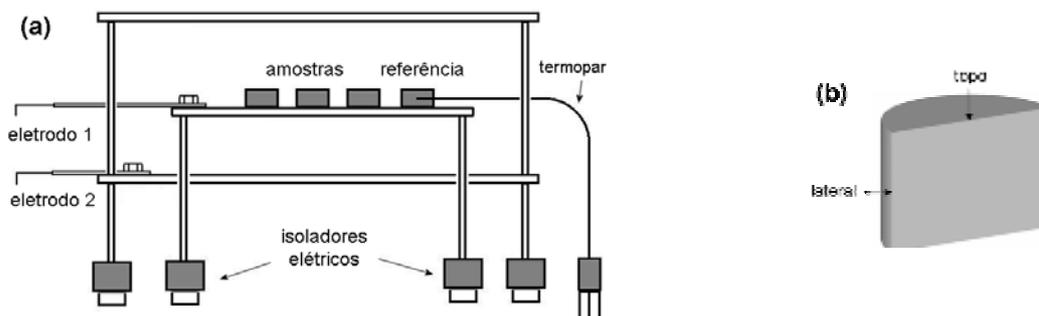
Foram compactadas amostras cilíndricas de 9,5 mm de diâmetro e aproximadamente 6,0 mm de altura. O pó utilizado foi de ferro puro DC 177 atomizado em água, produzido pela Höganäs do Brasil Ltda, com tamanho de partícula na faixa de 30 a 200  $\mu\text{m}$ , sendo que o tamanho médio é de 100  $\mu\text{m}$ . Foi misturado ao pó de ferro 0,6%, em peso, de estearato de zinco, num misturador Haake, tipo “Y” com 35 rpm, por 1 h. A compactação das amostras foi realizada em matriz uniaxial de duplo efeito em uma prensa manual, com pressão de 600 MPa.



**Figura 1.** Esquema do reator de plasma utilizado.

Os experimentos foram realizados num reator de plasma com aquecimento auxiliar resistivo, cujo esquema é apresentado na Figura 1. O suporte de tratamento utilizado, ilustrado na Figura 2 (a), foi construído com a liga de Mo TZM (0,5% Ti, 0,08% Zr e 0,02% C), para que fosse introduzido Mo nas amostras processadas.

A extração do lubrificante foi realizada a 400 °C, durante 30 min, somente com aquecimento resistivo. A sinterização, simultânea ao enriquecimento, foi obtida com a utilização de plasma assistido por aquecimento resistivo, a 1150 °C, por 1 h. A tensão da fonte de potência aplicada ao cátodo foi de -700 V, com tempo de pulso ligado ( $t_{on}$ ) de 180  $\mu\text{s}$ , pressão de 200 Pa (1,5 torr), fluxo gasoso de  $7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  (420 sccm) e mistura gasosa composta de 10% de H<sub>2</sub> e 90% de Ar. As amostras foram posicionadas em três configurações de eletrodos: cátodo, ânodo e potencial flutuante, dispostas conforme a Figura 2a. Para realizar a sinterização com as amostras no cátodo, o eletrodo 1 foi polarizado e o eletrodo 2, aterrado. Na configuração ânodo, o eletrodo 2 foi polarizado e o eletrodo 1 foi aterrado. Para sinterizar as amostras em potencial flutuante, o eletrodo 2 foi polarizado enquanto que o eletrodo 1 foi mantido sem ligação elétrica, tendo-se assim a flutuação do potencial deste eletrodo conforme a condição local da descarga elétrica.



**Figura 2.** Esquema do suporte de tratamento (a) e detalhe das posições de análises das amostras (b).

Após sinterizadas e enriquecidas, as amostras foram caracterizadas superficialmente através de microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Philips XL-30. Foram realizadas imagens utilizando-se detector de elétrons secundários (SE), com tensão de 20 kV.

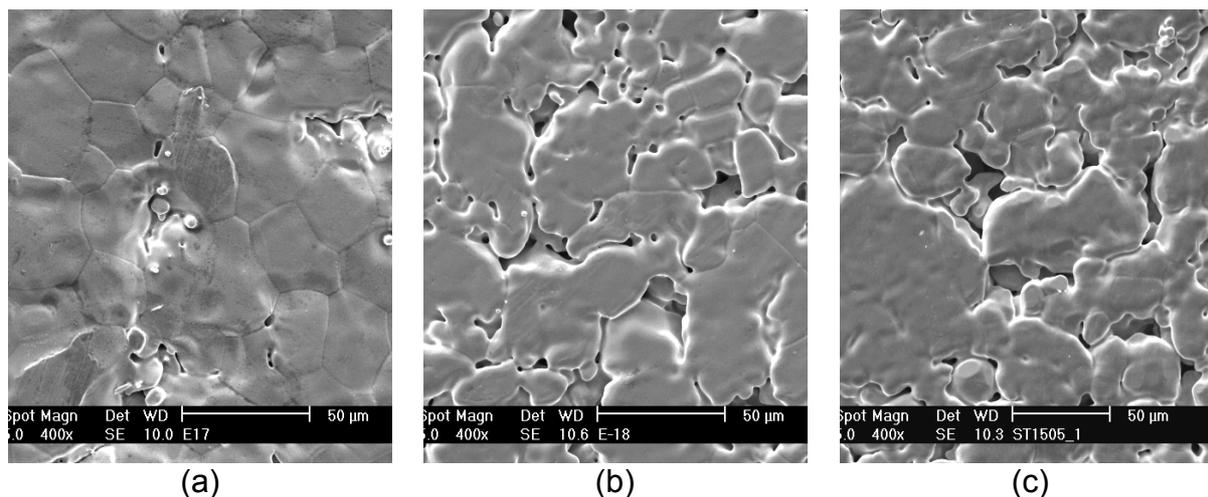
Foram determinados os perfis de concentração de Mo das amostras processadas nas três diferentes configurações, após serem seccionadas e preparadas metalograficamente. As análises foram realizadas com microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada ao MEV, na região lateral e no topo das amostras, conforme Figura 2 (b). As condições utilizadas foram de 20 kV, área de varredura de  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ , aumento de 800 x e tempo total de contagem de 100 s.

Para realizar a análise microestrutural das amostras preparadas metalograficamente (atacadas com Nital 2%) foi utilizado um microscópio Leica – DM 4000 M, com câmera digital acoplada (Leica DC 300). As imagens foram obtidas em tonalidades de cinza e com luz polarizada para evidenciar a camada enriquecida. Uma vez que esta região é menos atacada pelo reagente, tem-se a formação de um relevo na superfície, caracterizando a região enriquecida com molibdênio.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

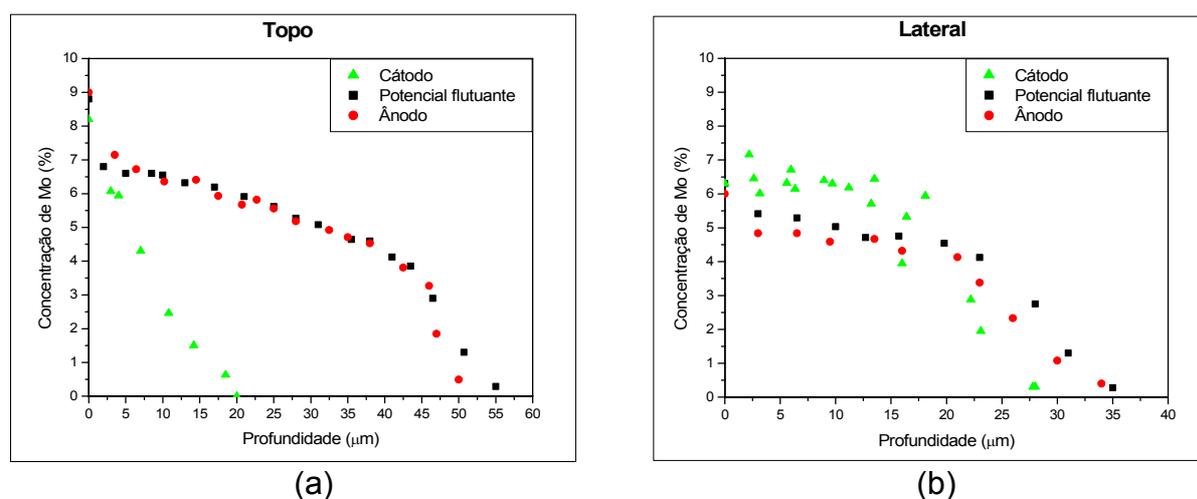
Na Figura 3, são apresentadas micrografias da superfície (topo) das amostras sinterizadas e enriquecidas por plasma a 1150 °C, durante 1 h, nas três diferentes configurações: amostra posicionada em cátodo (a), em ânodo (b) e potencial flutuante (c).

Quando a amostra é posicionada na configuração de cátodo, esta é bombardeada predominantemente por íons energéticos e neutros rápidos, ocasionando dois efeitos: transferência de energia cinética para os átomos da superfície e pulverização catódica. Como os íons e neutros rápidos de argônio (40 u.m.a.) têm massa próxima dos átomos de ferro (55 u.m.a.), a função transferência de energia cinética é alta. Com isto, ocorre significativa transferência de energia cinética e conseqüentemente alta mobilidade dos átomos de ferro da superfície. Tem-se com isto, então, uma difusão ativada na região superficial das amostras resultando numa redução gradativa da porosidade superficial. Na pulverização catódica das amostras, cerca de 90% dos átomos arrancados recondensam na amostra,<sup>(10)</sup> contribuindo para o crescimento dos contatos e densificação da camada superficial. Além disso, o bombardeamento produz também uma maior geração de defeitos pontuais no volume próximo à superfície, logo, admite-se que nesta região se tenha uma maior difusão dos átomos, contribuindo para o fechamento dos poros superficiais. Como na configuração ânodo e potencial flutuante não ocorre o bombardeamento de íons enérgicos e neutros rápidos, este efeito de selamento da porosidade superficial não é observado.



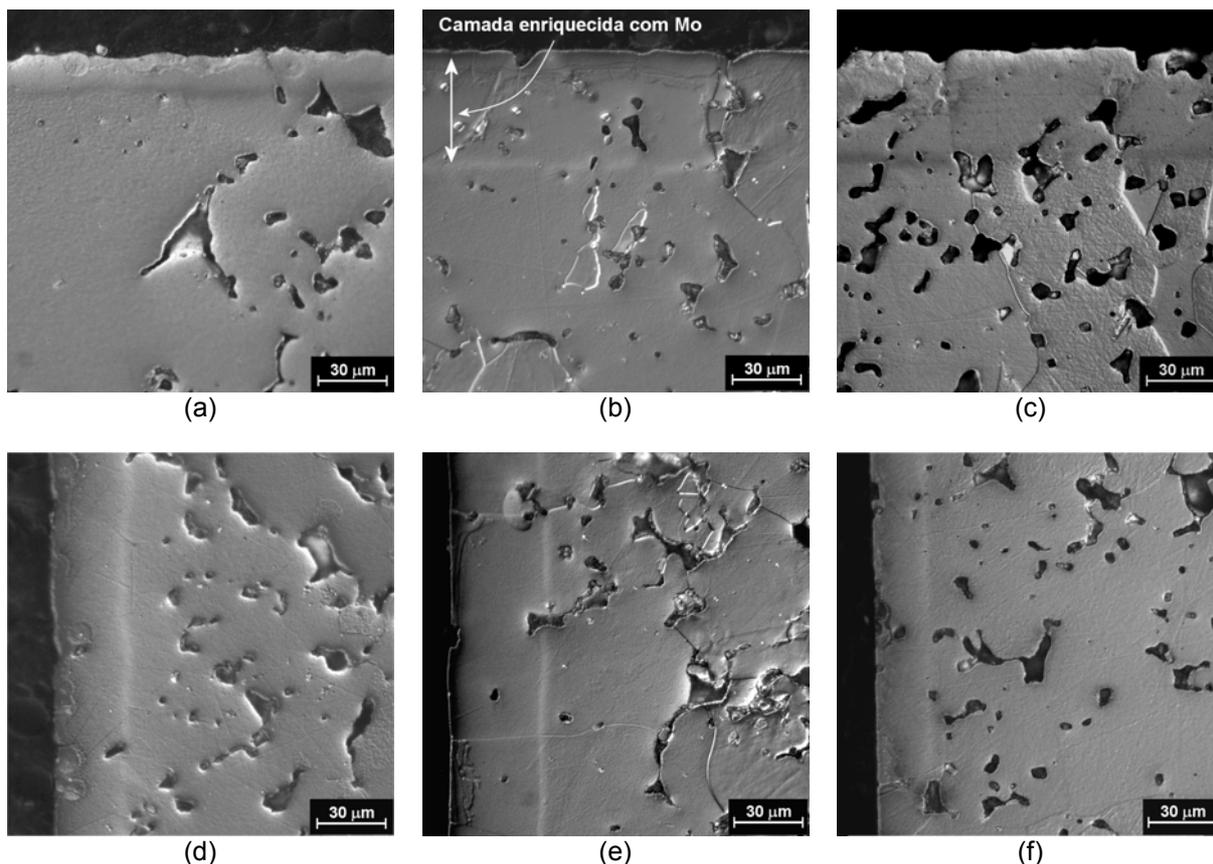
**Figura 3.** Micrografias das superfícies das amostras sinterizadas em (a) cátodo, (b) ânodo e (c) potencial flutuante.

Após um corte longitudinal das amostras, o perfil de concentração de Mo foi determinado através de EDX medindo-se uma área de aproximadamente  $4 \times 4 \mu\text{m}$ . Foram determinados os perfis de duas regiões da amostras: topo e lateral, nas três diferentes configurações, sendo os resultados apresentados na Figura 4.



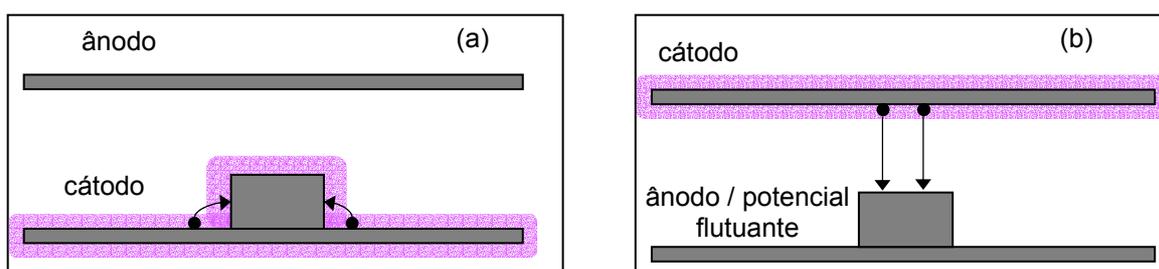
**Figura 4.** Perfis de concentração de Mo no topo (a) e na lateral (b) das amostras.

Observando os perfis obtidos no topo das amostras (Figura 4a), pode-se notar que aquelas sinterizadas no ânodo e potencial flutuante apresentaram comportamento do enriquecimento com molibdênio praticamente idêntico. Próximo da superfície, ambas possuem uma concentração de aproximadamente 7%, em peso, com uma suave redução até em torno de 4%, em peso. Para profundidades maiores de  $45 \mu\text{m}$ , se observa uma redução abrupta da concentração de Mo. Através das micrografias da Figura 5, é possível confirmar os resultados observados com os perfis de concentração de Mo mostrados na Figura 4.



**Figura 5.** Micrografia da seção das amostras sinterizadas e enriquecidas, no topo, posicionadas em (a) cátodo, (b) ânodo e (c) potencial flutuante; e região lateral, (d) cátodo, (e) ânodo e (f) potencial flutuante.

No caso da amostra sinterizada no cátodo a quantidade de Mo depositada no topo foi consideravelmente menor que nas demais configurações. Isto pode ser atribuído à disposição das amostras em relação à região onde ocorre a pulverização do cátodo, conforme mostrado na Figura 6.



**Figura 6.** Desenho esquemático do processo de enriquecimento superficial em (a) cátodo e (b) ânodo e potencial flutuante.

Conforme a Figura 5a, na amostras sinterizadas no cátodo, os átomos Mo pulverizados têm acesso dificultado à superfície do topo da amostra em virtude da sua posição em relação à superfície onde ocorre a pulverização de Mo. Nas amostras sinterizadas no ânodo ou em potencial flutuante a maior deposição observada é atribuída ao fato das superfícies (do topo da amostra e do cátodo) se encontrarem dispostas em oposição (conforme Figura 5b).

Na região lateral, o comportamento se modifica (Figura 4b). Os perfis se apresentam similares para as três configurações. Nas amostras sinterizadas no cátodo, a quantidade de Mo depositada é maior que no topo, sendo este fato também atribuído à posição da superfície em relação àquela de onde são pulverizados os átomos de Mo. O mesmo se pode afirmar com relação às amostras sinterizadas no ânodo ou em potencial flutuante. Supõe-se que pelo fato da superfície lateral se encontrar na direção perpendicular em relação ao cátodo, tenha-se dificuldade em depositar Mo sobre a mesma.

Esperava-se uma deposição maior de Mo nas amostras sinterizadas e enriquecidas no cátodo que nas demais configurações. Isto porque os átomos arrancados do cátodo são termalizados próximo do mesmo, sendo a concentração de átomos de Mo na fase gasosa maior próximo do cátodo (amostra). No entanto, a amostra também é bombardeada pelos íons e átomos neutros rápidos do gás, produzindo também, pulverização catódica. É possível que este efeito tenha influência no processo de pulverização de Mo, supondo-se que átomos de ferro, pulverizados da amostra, se depositem no cátodo de Mo, reduzindo-se assim a taxa de pulverização efetiva de molibdênio. Logo, o fato da amostra se encontrar sobre o cátodo, não representou um aumento na taxa de deposição de Mo, quando comparada com as amostras sinterizadas no ânodo ou em potencial flutuante. O efeito de se ter maior concentração de átomos pulverizados próximo ao cátodo foi compensado pela presença de átomos de Fe depositados no suporte de Mo.

#### **4 CONCLUSÕES**

O trabalho mostrou que amostras de ferro puro foram eficientemente sinterizadas e enriquecidas simultaneamente com molibdênio utilizando diferentes configurações de eletrodos. O enriquecimento realizado em cátodo não se revelou tão eficiente quanto os tratamentos efetuados em ânodo e potencial flutuante, embora tenha sido observada maior densificação superficial devido ao bombardeamento iônico. Observou-se a formação de uma camada enriquecida mais espessa na lateral do que no topo nesta configuração, enquanto que nas configurações ânodo e potencial flutuante a camada é ligeiramente maior no topo do que na lateral que apresentou variação na espessura de 30 a 55  $\mu\text{m}$ , sendo este fato atribuído à geometria da configuração. Não foram observadas diferenças significativas quando as amostras foram posicionadas em ânodo ou em potencial flutuante, nas condições estudadas.

## REFERÊNCIAS

- 1 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 and Particulate Material**, v.3, p. 77-84, 1997.
- 2 BATISTA, V.J.; BINDER, R.B.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. Sintering using an abnormal glow discharge, **The international Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 34, n. 8, p. 55-62, 1998.
- 3 PAVANATI, H.C. **Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em Regime Anormal**. Florianópolis, 2005. 190 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 4 BRUNATTO, S.F. Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco. Florianópolis, 2000. 186 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 5 LAWALL, I.T. **Estudo do processo de sinterização de compactados de ferro em descarga elétrica na configuração ânodo-cátodo confinado**. Florianópolis, 2001. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 6 BUDTZ-JORGENSEN, C.V.; BOTTIGER, J.; KRINGHOJ, P. Energy spectra of particles bombarding the cathode in glow discharges, **Vacuum**, v. 56, p. 9-13, 2000.
- 7 ALVES JR., C.; HAJEK, V.; DOS SANTOS, C.A. Thermal behaviour of supersolidus bronze compacts during heating by hollow cathode discharge, **Materials Science and Engineering A**, v. 348, p. 84-89, 2003
- 8 GERMAN, R.M. **Powder Metallurgy Science**. 2nd. ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.
- 9 THUMMLER, R.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. Cambridge: The Institute of Materials, 1993. 332p.
- 10 MASON, R.S.; PICHILINGI, M. Sputtering in a glow discharge ion source – pressure dependence: Theory and Experiment, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 27, n. 11, p. 2363-2371, 1994.