

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

GILCEU DOS SANTOS CARDOSO

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A PLASMA
PARA O ALUMÍNIO COM AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA
GASOSA

Porto Alegre

2016

GILCEU DOS SANTOS CARDOSO

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A PLASMA
PARA O ALUMÍNIO COM AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA
GASOSA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha, PPGE3M – UFRGS

**Porto Alegre
2016**

GILCEU DOS SANTOS CARDOSO

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A PLASMA PARA O ALUMÍNIO COM AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA GASOSA

Esta dissertação de mestrado foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Processos de Fabricação, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: 30/05/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Vinícius Martins, IFSul – Sapucaia do Sul – RS. _____

Prof. Dr. Giovanni Rocha dos Santos, Senai – RS. _____

Prof. Dr. Vinícius Karlinski de Barcellos, UFRGS. _____

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, por ser o alicerce que me sustenta.

À minha grande amiga Juliana Zottis, pois sem ela nada disso seria possível.

À minha esposa, por esses 13 anos de companheirismo.

À minha família, pelo apoio dado durante toda minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha pela oportunidade, pelos esclarecimentos e troca de informações durante o período de mestrado.

Aos colegas do Laboratório de Transformação Mecânica – Grupo de Engenharia de Superfícies, Grupo de Energias Renováveis e aos colegas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho, especialmente ao colega Guilherme Garcia pela ajuda prestada com os experimentos práticos desta pesquisa.

Ao Dr. Eng. Rafael Menezes Nunes pela ajuda com as análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Vinícius Martins pelo apoio intelectual no estudo da Metalurgia do Pó.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do mestrado.

À UFRGS, por possibilitar a continuidade de meus estudos.

*“Não deixe que a vida passe por você como um
simples suceder das coisas...
Mas passe você pela vida deixando a marca
benéfica de ser uma personalidade digna de ser
lembrada...”
(Nicolau Maquiavel)*

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A PLASMA PARA O ALUMÍNIO COM AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA GASOSA

Avanços recentes no processo de Metalurgia do Pó possibilitaram a produção de ligas de alumínio com ótimas propriedades e capazes de serem aplicadas nas indústrias automotiva e aeroespacial. Dentre as principais vantagens destas ligas, estão, a baixa relação peso/resistência, a alta condutividade térmica e elétrica, e a alta resistência à corrosão sob vários ambientes. Este trabalho teve como objetivo o estudo de um processo alternativo de sinterização do alumínio baseado na aplicação de plasma produzido por descarga incandescente anômala. Pó de alumínio comercial foram misturadas com 1% em peso de estearato de zinco (como lubrificante) e então compactadas sob pressão de 600 Mpa. As dimensões das amostras compactadas (verdes) ficaram em aproximadamente 13mm de altura e 10mm de diâmetro e massa controlada em torno de 3,5g. A fim de analisar as diferenças das amostras antes e após o processo de sinterização, foram calculadas as densificações para cada corpo de prova produzido. Posteriormente, as amostras verdes compactadas passaram pelo processo de sinterização a plasma e convencional, ambas com temperatura (500°C) e atmosfera definidas. A sinterização convencional foi realizada utilizando duas atmosferas, argônio puro e nitrogênio puro, e o processo a plasma empregou, além de argônio e nitrogênio, o gás hidrogênio. Após a sinterização as amostras foram caracterizadas quanto a densificação, dureza, composição química e rugosidade superficial, além disso, uma análise metalográfica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (com EDS). Embora todas as atmosferas foram efetivas na sinterização a plasma, o nitrogênio foi capaz de produzir a menor redução de densificação nas amostras, bem como a maior dureza e a menor rugosidade, dentre as amostras tratadas a plasma. A utilização do plasma também gerou uma melhor extração do lubrificante, porém com um aumento significativo da rugosidade com relação ao processo convencional devido à ação do *sputtering* gerado pelo bombardeamento iônico.

Palavras-chave: Metalurgia do Pó, Descarga Elétrica Anômala, Sinterização a Plasma, Alumínio.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A PLASMA SINTERING PROCESS FOR ALUMINUM WITH EVALUATION OF THE GASEOUS ATMOSPHERE

The recent advances in Powder Metallurgy make possible the production of Aluminum alloys with great properties and applicable in the automotive and aerospace industries. Among the main advantages of these alloys, the low weight to strength rate, high thermal and electrical conductivity, and the high corrosion resistance under several environments can be pointed out. This work had as aim the investigation of an alternative sintering process for Aluminum based on plasma glow discharge. Aluminum commercial powder was mixed with 1 weight-% of Zinc Stearate (as lubricant) and then compacted under 600 MPa pressure. The dimension of the as compacted (green) samples were about 13mm of height and 10mm of diameter and the mass around 3.5g. In order to analyze the differences of samples before and after e sintering process, the densification was calculated for each sample individually. After that, the green samples were sintered by plasma and in a conventional resistive furnace with protected atmosphere, using predefined temperature (500°C) and gas atmospheres. The conventional sintering was carried out using two different atmospheres pure Argon and pure Nitrogen, and in the plasma sintering, besides Argon and Nitrogen, Hydrogen was used. After sintering the samples were investigated for densification, hardness, chemical composition and roughness, besides that metallography analysis by Electronic Microscopy with EDS were performed. Although all atmospheres were effective in the plasma sintering, the Nitrogen was able to produce the lowest reduction in density, the highest hardness and the lowest roughness, among all tested plasma conditions. The use of plasma also was responsible for an more efficient extraction of the lubricant, however with a significant increase of the roughness in relation to the conventional process, which was attributed to the sputtering effect by ion bombardment.

Keywords: Powder Metallurgy, Abnormal Glow Discharge, Plasma Sintering, Aluminum.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- (a) Aplicações da metalurgia do pó na indústria automotiva e (b) comparação entre processos metalúrgicos.....	12
Figura 2 - Peças de alumínio sinterizadas pelo processo convencional de compactação e sinterização.	17
Figura 3 - Região de contato entre partículas. (a) antes da sinterização, (b) formação dos “necks” e (c) arredondamento e coalescimento dos poros.	21
Figura 4 - Curva característica corrente versus voltagem de uma descarga luminescente.	26
Figura 5 - Regiões do plasma e distribuição de potencial entre os eletrodos.....	28
Figura 6 - Reações que ocorrem entre as espécies do plasma e o cátodo.....	30
Figura 7 - Desenho esquemático das várias configurações utilizadas na sinterização a plasma. (a) com a amostra no cátodo, (b) com a amostra no ânodo e (c) com um anteparo protetor sobre a amostra.	32
Figura 8 - Aparato experimental de sinterização a plasma.....	33
Figura 9 - Desenho esquemático das etapas realizadas neste trabalho.....	34
Figura 10 – Morfologia do pó de alumínio com aumento de (a) 400x e (b) 1000x.	35
Figura 11 – Processos de sinterização em estudo.....	37
Figura 12 - Equipamento utilizado na sinterização a plasma. (a) Desenho esquemático do processo e (b) imagem do reator utilizado.....	38
Figura 13 – Suporte das amostras.....	39
Figura 14 - Amostras posicionadas no cátodo. (a) Amostras verdes antes da sinterização, (b) amostras sendo sinterizadas e (c) amostras sinterizadas.....	40
Figura 15 - Curva de compressibilidade do pó de alumínio.....	45
Figura 16 - Média das densificações das amostras verdes e sinterizadas nos processos de sinterização com atmosfera de argônio.	46
Figura 17 - Média das densificações das amostras verdes e sinterizadas nos processos de sinterização com atmosfera de nitrogênio.	47
Figura 18 - Média das densificações das amostras verdes e sinterizadas no processo a plasma com hidrogênio.....	47
Figura 19 - Diferença das médias de densificação entre as amostras verdes e sinterizadas.	48

Figura 20 - Média das microdurezas medidas na face das amostras para os processos de sinterização com atmosfera de argônio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.	49
Figura 21 - Média das microdurezas medidas na seção transversal das amostras para os processos de sinterização com atmosfera de argônio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.	50
Figura 22 - Média das microdurezas medidas na face das amostras para os processos de sinterização com atmosfera de nitrogênio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.	51
Figura 23 - Média das microdurezas medidas na seção transversal das amostras para os processos de sinterização com atmosfera de nitrogênio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.	52
Figura 24 - Média das microdurezas medidas na face das amostras para o processo de sinterização a plasma com atmosfera de hidrogênio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.	52
Figura 25 - Média das microdurezas medidas na seção transversal das amostras para o processo de sinterização a plasma com hidrogênio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.	53
Figura 26 - Relação entre densificação e microdureza para os processos de sinterização.	54
Figura 27 – Imagens obtidas por MEV – SE para a amostra sinterizada convencionalmente com argônio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.	55
Figura 28 – Imagens obtidas por MEV – SE para a amostra sinterizada a plasma com argônio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.	55
Figura 29 - Imagens obtidas por MEV – SE para a amostra sinterizada convencionalmente com nitrogênio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.	56
Figura 30 - Imagens obtidas por MEV – SE para a amostra sinterizada a plasma com nitrogênio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.	56
Figura 31 - Imagens obtidas por MEV com detector de elétrons secundários para o processo de sinterização a plasma com hidrogênio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.	57
Figura 32 - Imagens obtidas por MEV com detector de elétrons retroespalhados. (a) convencional argônio e (b) plasma argônio.	58

Figura 33 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização convencional com argônio. (a) ponto Ar4.1 e (b) ponto Ar4.2.	58
Figura 34 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização a plasma com argônio. (a) ponto Ar7.1 e (b) ponto Ar7.2.	59
Figura 35 - Imagens obtidas por MEV com detector de elétrons retroespalhados. (a) convencional nitrogênio e (b) plasma nitrogênio.	59
Figura 36 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização convencional com nitrogênio. (a) ponto L.1, (b) ponto L.2 e (c) ponto L.3.....	60
Figura 37 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização a plasma com nitrogênio. (a) ponto AI.1 e (b) ponto AI.2.	60
Figura 38 - Imagem obtida por MEV com detector de elétrons retroespalhados para processo de sinterização a plasma com hidrogênio.	61
Figura 39 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização a plasma com hidrogênio. (a) ponto R.1 e (b) ponto R.2.	61
Figura 40 - Difractogramas obtidos para os processos de sinterização. (a) convencional argônio e (b) plasma argônio.	62
Figura 41 - Difractogramas obtidos para os processos de sinterização. (a) convencional nitrogênio e (b) plasma nitrogênio.....	63
Figura 42 - Difractograma obtido para o processo de sinterização a plasma com hidrogênio.	63
Figura 43 - Rugosidade média (Ra) nos diferentes processos de sinterização.....	64
Figura 44 - Rugosidade média (Rz) nos diferentes processos de sinterização.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições das ligas convencionais obtidas por MP (% em peso).....	19
Tabela 2 - Composição química do pó de alumínio segundo o fabricante (% em peso).35	
Tabela 3 - Lotes de amostras sinterizadas no processo convencional.	37
Tabela 4 - Parâmetros de processo para as sinterizações a plasma.	41
Tabela 5 - Lotes de amostras sinterizadas no processo a plasma.	42
Tabela 6 - Análise química das amostras sinterizadas nos diferentes processos (% em peso).	49

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>AISI</i>	American Iron and Steel Institute
<i>DRX</i>	Difração de raios-x
<i>BSE</i>	Elétrons retroespalhados
<i>SE</i>	Elétrons secundários
<i>EDS</i>	Espectroscopia de energia dispersiva
<i>LAMEF</i>	Laboratório de Metalurgia Física
<i>MP</i>	Metalurgia do pó
<i>MPA</i>	Metalurgia do pó de alumínio
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>PA</i>	Sinterização a plasma com argônio
<i>PH</i>	Sinterização a plasma com hidrogênio
<i>PN</i>	Sinterização a plasma com nitrogênio
<i>CA</i>	Sinterização convencional com argônio
<i>CN</i>	Sinterização convencional com nitrogênio
<i>SAE</i>	Society of Automotive Engineers

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
~	Aproximadamente
λ	Comprimento de onda
Δ	Diferença de densificação
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
gf	Gramas-força
°C	Graus celsius
°C/min	Graus celsius por minuto
MPa	Megapascal
#	Mesh
µm	Micrômetro
mbar	Milibar
V _p	Potencial do plasma
V _{cátodo}	Potencial do cátodo
KN	Quilonewton
KV	Quilovolt
T _a	Temperatura ambiente
HV	Vickers

SUMÁRIO

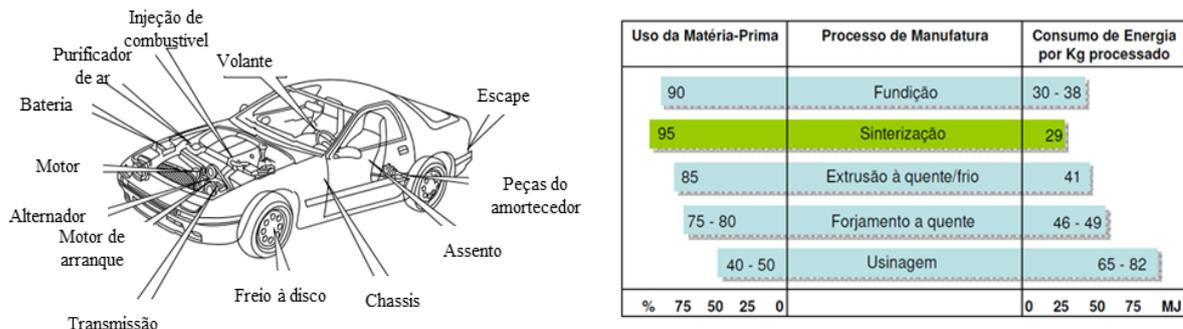
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVO GERAL.....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 ALUMÍNIO E SUAS APLICAÇÕES.....	16
2.2 METALURGIA DO PÓ DE ALUMÍNIO	17
2.2.1 Ligas de alumínio obtidas por MP	18
2.3 SINTERIZAÇÃO	20
2.3.1 Fatores que influenciam a sinterização	22
2.3.2 Atmosferas de sinterização	23
2.4 SINTERIZAÇÃO A PLASMA	25
2.4.1 Plasma	26
2.4.2 Descargas elétricas	26
2.4.3 Descarga luminescente anormal	27
2.4.4 Limpeza da superfície	31
2.4.5 Sinterização utilizando diferentes configurações de eletrodos	31
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1 MATERIAL	34
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
3.2.1 Curva de compressibilidade	35
3.2.2 Compactação das amostras	36
3.3 PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO	36
3.3.1 Sinterização convencional em forno de aquecimento resistivo	37
3.3.2 Sinterização em reator a plasma	38
3.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS	42
3.4.1 Densidade das amostras	42
3.4.2 Análise química	43
3.4.3 Microdureza	43
3.4.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura	43
3.4.5 Análise por difratometria de raios-X	43
3.4.6 Análise da rugosidade média (Ra e Rz)	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CURVA DE COMPRESSIBILIDADE.....	45
4.2 DENSIFICAÇÃO NOS PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO	45
4.2.1 Atmosfera de argônio	46
4.2.2 Atmosfera de nitrogênio	46
4.2.3 Atmosfera de hidrogênio	47
4.2.4 Diferença entre as densificações nos diferentes processos	48
4.3 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	48
4.4 MICRODUREZAS VICKERS	49
4.4.1 Atmosfera de argônio	49
4.4.2 Atmosfera de nitrogênio	50
4.4.3 Atmosfera de hidrogênio	52
4.5 RELAÇÃO ENTRE DENSIFICAÇÃO E MICRODUREZA NOS DIFERENTES PROCESSOS.....	53
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
4.6.1 Imagens de MEV – SE	55
4.6.2 Imagens de MEV – BSE e seus respectivos espectros (EDS)	57
4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	62

4.8 RUGOSIDADE MÉDIA	64
5 CONCLUSÕES.....	66
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda industrial, principalmente do setor automotivo, exige a fabricação de peças ou componentes com elevada resistência e qualidade dimensional (*near net shape*) aliado ao menor consumo de energia e tempo possível. A metalurgia do pó vem ao encontro a estas exigências em função do custo do produto final que, quando comparado a outros processos metalúrgicos, continua sendo mais econômico tanto energeticamente como em relação à utilização da matéria-prima conforme mostrado na Figura 1 (WHITTAKER, 1988; TOTTEN & MACKENZIE, 2003).

Figura 1- (a) Aplicações da metalurgia do pó na indústria automotiva e (b) comparação entre processos metalúrgicos.



Fonte: adaptado de (a) Whittaker, 1988 e (b) European Powder Metallurgy Association, 2007.

Uma das etapas mais importantes do processo de metalurgia do pó é a sinterização, ou seja, de acordo com Castro & Benthem (2013) ela é definida como uma consolidação de partículas, com devido controle da porosidade, através do aquecimento dos compactados na temperatura aproximada de 2/3 da temperatura de fusão do material. Para isso, o processo de sinterização apresenta como vantagem a seus produtos a precisão dimensional, garantindo geometrias e tolerâncias com alta repetibilidade, quando comparado com outros processos convencionais de fabricação, bem como, apresenta menor tempo de execução, menor consumo de energia, maior limpeza na produção e facilidade de automação do processo (UPADHYAYA, 2002; ASM HANDBOOK, 1998; TOTTEN & MACKENZIE, 2003).

Resumidamente, o processo permite a máxima utilização de matéria-prima, tornando-se atrativo quanto a facilidade de produção de peças com formas de alta complexidade, com propriedades mecânicas controladas e bom acabamento superficial, como filtros de porosidade controlada, pastilhas de corte, mancais auto lubrificantes, entre outros.

Dentre as inúmeras técnicas de sinterização existentes, a mais utilizada é a chamada convencional, a qual utiliza equipamentos de aquecimento resistivo e atmosfera controlada. Por

outro lado, a sinterização a plasma (descarga elétrica ou luminescente) tornou-se a técnica de maior destaque e vem sendo largamente estudada (LAWALL, 2001; LOURENÇO *ET AL* 2002; LOURENÇO *ET AL*, 2003; PAVANATI, 2005; CONSONI *ET AL*, 2007). O plasma é gerado através de um campo elétrico criado pela diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e ânodo) sob uma atmosfera gasosa a baixa pressão. Esta diferença de potencial gera regiões distintas no plasma representados pela bainha catódica, região luminescente e bainha anódica. A bainha catódica é a região onde ocorrem inúmeras colisões de íons e átomos ou moléculas neutras do gás com a superfície da amostra, promovendo seu aquecimento (CHAPMAN, 1980).

A escolha pelo processamento de materiais metálicos através da técnica de sinterização por plasma é justificada pela possibilidade de realizar tratamentos combinados em um único ciclo de processamento, agregando maior qualidade aos materiais (BRUNATTO, 2000). Além da sinterização, que é o objetivo principal do processo, Lourenço (2004) cita a possibilidade de inserir elementos de liga na superfície e/ou núcleo dos materiais simultaneamente ao tratamento, e também a possibilidade de se realizar a limpeza da superfície das peças por *sputtering*, ou até mesmo a retirada de lubrificante (*delubing*) ou remoção de ligante (*debinding*).

Diante as inúmeras pesquisas já realizadas envolvendo o processamento por plasma de materiais metálicos, podem ser exemplificados os estudos de Lourenço *et al* (2002) que comparou os resultados da sinterização convencional e a plasma para uma liga de Fe-0,7%P, o estudo de Montedo *et al* (2000) que analisou o processo de sinterização de ligas metálicas Fe-1,5%Si e Fe-1,5%Mo sob a configuração cátodo e ânodo, Pavanati *et al* (2007) que sinterizou a plasma amostras de ferro puro sob a configuração Ânodo-cátodo confinado, entre outros. Contudo, estudos deste mesmo âmbito, para o alumínio, não são evidenciados, o que torna de grande valia a necessidade por esclarecimentos sobre o comportamento deste material sob os efeitos do plasma.

Segundo Lumley (2011), o alumínio possui propriedades atrativas devido a característica de ser leve, possuir 1/3 da densidade do aço, possuir alta condutividade térmica e elétrica, e principalmente alta resistência a corrosão sob vários ambientes. A resistência à corrosão, segundo Khraisat & Jadayil (2010), deve-se ao fato do alumínio possuir uma forte camada de óxido em sua superfície. Ao adicionar elementos de liga ao alumínio, este material tem suas propriedades melhoradas, a exemplo de sua resistência mecânica, podendo ser comparada com as estruturas de aço. Em função destas propriedades especiais, peças sinterizadas de alumínio podem ser aplicadas na indústria, como por exemplo, automobilística e aeroespacial.

Segundo Salazar (2007), ligas de alumínio da série 2xxx, 6xxx e 7xxx produzidas via metalurgia do pó são utilizadas comercialmente em relativas quantidades da indústria no campo de materiais compósitos de matriz metálica, principalmente devido a reduzida massa do alumínio, além dos custos reduzidos de produção em comparação com outros materiais leves tais como o titânio e o magnésio. Adicionalmente, estes materiais compósitos de matriz de alumínio apresentam uma excelente resistência, ductilidade e comportamento em relação à corrosão. Muitos trabalhos são encontrados na literatura envolvendo a obtenção de compósitos de ligas de alumínio por técnicas de metalurgia do pó convencional, devido à versatilidade destas técnicas, as quais compreendem, em geral, a mistura de pós, compactação e sinterização. Contudo a técnica de sinterização por plasma para o alumínio ainda é pouco estudada, e este trabalho vem ao encontro desta necessidade.

Para este trabalho a **Revisão bibliográfica** abordará o que de mais importante tem sido estudado sobre o assunto até o momento. O capítulo de **Procedimento Experimental** apresentará como foram realizados os procedimentos experimentais para confecções das amostras de alumínio, e também, a metodologia utilizada para o desenvolvimento do processo de sinterização a plasma e sinterização convencional em forno resistivo, bem como apresentará os procedimentos de análise das amostras verdes e sinterizadas. A seguir serão apresentados os **Resultados** e a **Discussão** referentes às características apresentadas pelas amostras de alumínio após os tratamentos em estudo, e também a comparação entre os resultados obtidos com cada processo de sinterização, avaliando os pontos mais importantes das análises realizadas no presente trabalho. Por fim, as **Conclusões** encontradas serão apresentadas como resultantes da discussão efetuada.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo desenvolver um processo para a sinterização do alumínio assistido por plasma produzido por descarga incandescente anômala, utilizando diferentes atmosferas de tratamento, como: argônio, nitrogênio e hidrogênio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adequar uma câmara inicialmente projetada para nitretação a plasma para a sinterização de amostras de alumínio;

- Promover a sinterização a plasma das amostras de forma contínua e homogênea, ou seja, sem interrupções com a formação de arcos elétricos, que tendem a prejudicar o andamento do processo;

- Comparar os resultados da sinterização a plasma com os obtidos pelo processo convencional em forno resistivo;

- Avaliar a influência da atmosfera gasosa durante a sinterização das amostras;

- Caracterizar as amostras quanto à densificação de sua matriz;

- Analisar quimicamente as amostras sinterizadas;

- Avaliar a morfologia superficial das amostras após tratamento;

- Avaliar as possíveis fases formadas na microestrutura das amostras após a sinterização;

- Avaliar a topografia superficial das amostras após a sinterização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ALUMÍNIO E SUAS APLICAÇÕES

Alumínio é o material metálico não-ferroso com ampla variedade de utilização e o mais consumido no mundo. É conhecido por possuir excelentes propriedades físico-químicas, entre as quais se destacam o baixo peso específico, a resistência à corrosão, a alta condutibilidade térmica e elétrica, boa ductilidade, propriedade não magnética e a infinita reciclagem. Seu ponto de fusão é de 660°C (quando na pureza de 99,80%), o que é relativamente baixo comparado ao do aço, que é da ordem de 1570°C, além da leveza, que é uma de suas principais características. Seu peso específico é de cerca de 2,70 g/cm³, aproximadamente 35% do peso do aço e 30% do peso do cobre. Essa característica, aliada ao aumento da resistência mecânica por adição de elementos de liga/tratamentos térmicos, torna o alumínio o metal de escolha para a indústria aeronáutica e de transportes (ABAL, 2007; ASM HANDBOOK, 1998).

Por possuir alta afinidade pelo oxigênio, o alumínio é permanentemente recoberto por uma camada de óxidos, onde sua espessura depende da temperatura em que foi formada sob determinada atmosfera de exposição, particularmente a umidade (LUMLEY, 2011).

Tradicionalmente, componentes a base de alumínio são fabricados por várias rotas e podem passar por inúmeros processos até adquirirem sua forma desejada. Dentre estas rotas, o alumínio forjado através de deformação mecânica por laminação, pode ser usinado até adquirir a sua geometria final (CALLISTER, 2007 *apud* SWEET, 2014).

A segunda opção é fundir o alumínio, onde neste caso, o processo consiste em vaziar o alumínio líquido em um molde com a forma incorporada do produto final. A terceira, menos comum, é o método de manufatura de peças de alumínio conhecido como metalurgia do pó. Aqui, o pó de alumínio é consolidado na forma desejada e em seguida sinterizado para ter suas propriedades mecânicas e físicas melhoradas (SWEET, 2014).

As principais aplicações do alumínio são para o uso na construção civil, como coberturas, fachadas, paredes, esquadrias, revestimentos internos e externos, cortinas em geral, ventilação, iluminação, acabamentos, etc. Na indústria de transportes tem sua utilização em caminhões, ônibus, carros, enfim, em diversas peças e componentes que exigem alta resistência mecânica aliada com baixo peso específico, permitindo maior economia de carga e menor consumo de combustível. Na indústria aeronáutica e espacial tem sua utilização em aviões, foguetes, componentes mecânicos em geral, e ainda, na indústria automotiva, como carrocerias, pistões, blocos de motores, caixas de câmbio, chassis e acessórios (ABAL, 2007).

Schaffer (2004) cita a utilização de peças automotivas fabricadas em alumínio via metalurgia do pó, por empresas como Ford, Daimler Chrysler e General Motors desde os anos 1990.

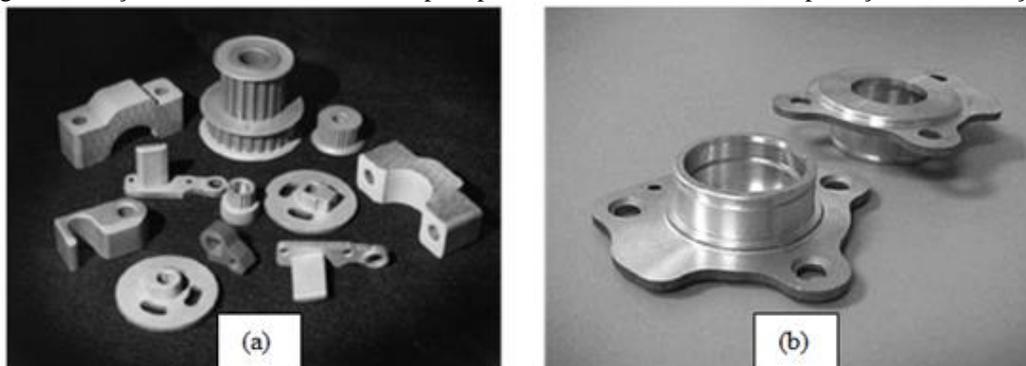
Outras aplicações para o alumínio, como as citadas por Bonaldi & Schaeffer (2010), referem-se às espumas metálicas, ou seja, materiais de estrutura porosa que combinam as propriedades celulares com metálicos, através da qual podem ser produzidas as chapas sanduíches, que consistem em um corpo de alumínio com alta porosidade (espuma) e com faces de chapas de alumínio ou aço, podendo ser fabricadas por diversas rotas. Esses materiais estão sendo utilizados em diversas aplicações industriais como, estruturas leves, implantes biomédicos, filtros, eletrodos, catalisadores, trocadores de calor e absorvedores de energia.

2.2 METALURGIA DO PÓ DE ALUMÍNIO

Outros atributos do alumínio estão sendo explorados, como as boas propriedades que podem ser alcançadas através da rápida solidificação ou adição de dispersóides para formar compósitos. Com isso, o pó de alumínio é prontamente avaliável, quanto ao seu uso em outras áreas da metalurgia do pó.

O processo convencional que envolve compactação e sinterização pode ser utilizado para a fabricação de peças com todas as vantagens e desvantagens da metalurgia do pó. Uma seleção dessas peças é apresentada na Figura 2. Pós elementares são utilizados nesses materiais, levando a custos relativamente baixos de material e de fabricação. No entanto, as propriedades são consideradas inferiores aos forjados, ou até mesmo, às ligas fundidas de alumínio (TOTTEN & MACKENZIE, 2003).

Figura 2 - Peças de alumínio sinterizadas pelo processo convencional de compactação e sinterização.



Fonte: (a) TOTTEN & MACKENZIE, 2003; (b) QIAN & SCHAFFER, 2010.

Particularmente, compósitos em matriz metálica a base de alumínio possuem significativas aplicações na metalurgia do pó de alumínio (MPA). A MPA produz compósitos com forma bem próxima da definitiva (*near net shape*), com grande uniformidade na distribuição da estrutura e uma microestrutura mais fina do que as outras técnicas de fabricação, levando ao aumento significativo nas propriedades (TOTTEN & MACKENZIE, 2003).

Os mesmos autores citam também que há muitas vantagens e a facilidade do processo a um baixo custo, no que se refere à mistura do alumínio com outros elementos de liga ou misturas elementares, para então promover as etapas de consolidação e sinterização. O pó elementar tem normalmente maior compressibilidade quando comparado com o pó sem elementos de liga, reduzindo assim, o desgaste das ferramentas, aumentando a resistência e a densidade à verde. Enquanto os pós pré-ligados oferecem melhorias significativas nas propriedades, sendo mais difíceis de ser fabricados devido à sua alta resistência e microestrutura refinada, o que dificulta a dispersão das fases duras pela ação de temperaturas de sinterização utilizadas para sua densificação.

Para a maioria dos materiais produzidos via MP, uma grande pressão de compactação resulta em compactados verdes de alta densidade final, sendo que para as ligas de alumínio a compactação a frio utilizada, pode resultar em densidades à verde maiores do que as utilizadas em pós de ferro (TOTTEN & MACKENZIE, 2003).

Pós de alumínio atomizados ao ar podem ser compactados a densidades teóricas acima de 90% a pressão de compactação de 165 MPa, enquanto que para os pós a base de ferro são necessárias pressões acima de 700 MPa para se atingir densidades similares (DUDAS & DEAN, 1969 *apud* LUMLEY, 2011).

Para reduzir o atrito entre os componentes compactados e a ferramenta, torna-se necessária a utilização de lubrificação, para evitar o seu desgaste (GERMAN, 1997).

O lubrificante utilizado na compactação do pó de alumínio é geralmente à base de ácido esteárico, tendo sua utilização através da mistura com o pó a um nível entre 0,5 e 1,5% em peso. Sua remoção deve ser realizada em uma etapa anterior à sinterização de pré-aquecimento (LUMLEY, 2011).

2.2.1 Ligas de alumínio obtidas por MP

As ligas de alumínio fabricadas via metalurgia do pó se dividem em dois grandes grupos: as ligas convencionais e as ligas avançadas. As ligas convencionais são muitas vezes comparadas com as composições existentes de ligas de alumínio forjadas, com pouca ou

nenhuma alteração de otimização perante o processo de MP. Já as ligas avançadas são desenvolvidas para tirar proveito de inúmeros aspectos especiais, como ligas de alta temperatura, de alta resistência ao desgaste, etc.

As ligas convencionais consistem da mistura dos pós elementares com adição de lubrificantes, passando posteriormente pelos processos convencionais de compactação e sinterização. A Tabela 1 lista um número de pós de ligas no qual são baseados nas ligas forjadas da série 6xxx ou 2xxx, no qual a nomenclatura e composições destas ligas estão dispostas conforme ASM Handbook (1998).

Tabela 1 - Composições das ligas convencionais obtidas por MP (% em peso).

	Cu	Mg	Zn	Si
601AB	0,25	1,0		0,6
602AB		0,6		0,4
201AB	4,4	0,5		0,8
202AB	4,0			
MD-22	2,0	1,0		0,3
MD-24	4,4	0,5		0,9
MD-69	0,25	1,0		0,6
MD-76	1,6	2,5	5,6	

Fonte: adaptado de (ASM HANDBOOK, 1998).

As ligas 201AB e MD-24 são ligas similares, sendo relacionadas com a liga 2014. Estas ligas podem ter uma resistência relativamente alta e moderada resistência à corrosão. A liga 202AB é designada para o forjamento, sendo especialmente adequada para o forjamento à frio. As ligas 601AB e MD-69 são similares entre si, e estão relacionadas com a liga 6061. Suas propriedades principais são: boa resistência, ductilidade, resistência à corrosão e podem ser anodizadas. Por fim, a liga MD-76 baseia-se na 7075, possuindo boa resistência na condição T6 (ASM HANDBOOK, 1998).

As ligas avançadas são tipicamente de pós pré-ligados, sendo designadas através do uso da taxa prolongada de solubilidade, que podem ser alcançadas pela rápida solidificação ou por moagem de alta energia. Tais ligas são agrupadas de acordo com a sua necessidade de utilização. Os grupos são: ligas de alta resistência à corrosão (série 7000), ligas Al-Li de baixa densidade, no qual níveis maiores de Li não são possíveis por meios convencionais, ligas de alta temperatura, normalmente utilizando elementos de baixa solubilidade como Fe, Mo, Ni, e elementos de terras raras. Finalmente, as ligas Al-Si com resistência ao desgaste, módulos e com menor coeficiente de expansão térmica (TOTTEN & MACKENZIE, 2003).

2.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização, conforme Kang (2005), é uma técnica de processamento utilizada para a produção de materiais metálicos e/ou componentes de pós cerâmicos com densidade controlada, através da aplicação de energia térmica. O objetivo da sinterização, em geral, é a produção de peças com reprodutibilidade, e se possível, designar a sua microestrutura através do controle de variáveis da sinterização. Tal controle refere-se ao tamanho do grão, densidade dos sinterizados, tamanho e distribuição de outras fases, incluído o controle dos poros. Em muitos casos, o objetivo final do controle da microestrutura é a preparação de corpos com total densidade e com estrutura de grãos finos.

Para Upadhyaya (2002), a sinterização pode ser considerada como o processo onde ocorre a ligação química entre um conjunto de partículas através de sua compactação sob pressão ou simplesmente do seu confinamento em um recipiente, formando um corpo coerente sob a influência de uma temperatura elevada. A temperatura é geralmente inferior ao ponto de fusão do constituinte principal. A força motora para que ocorra a sinterização vem da redução da energia livre total do sistema, a qual é acompanhada pela redução na área de superfície e interface do compactado (JONGHE & RAHAMAN, 2003 *apud* SANTOS, 2014).

Os processos de sinterização podem ser de dois tipos: sinterização no estado sólido e sinterização no estado líquido. A sinterização no estado líquido para o alumínio, conforme Lumley (2011), é tipicamente conduzida sob a presença de uma fase líquida, a fim de se atingir alta densificação em um curto tempo de tratamento. Para Totten & Mackenzie (2003) a sinterização em fase líquida pode estar envolvida durante a sinterização do alumínio. Já na sinterização em estado sólido, os mecanismos de transporte de massa são limitados à difusão de fases sólidas e de vapor.

Upadhyaya (2002) comenta também que grande parte da dificuldade em definir e analisar a sinterização são baseadas nas várias alterações no interior do material, podendo acontecer simultaneamente ou consecutivamente. A densificação ou contração da peça sinterizada é muitas vezes associada a todos os tipos de sinterizações. No entanto, a sinterização pode acontecer sem qualquer contração, expansão ou nenhuma alteração dimensional definitiva.

Segundo Thümmeler & Oberacker, (1993 *apud* Meier, 2013), a força motora para que ocorra a sinterização pode ser obtida pela:

- Redução da superfície específica do pó, devido ao aumento das áreas de contato entre as partículas;

- Diminuição no volume e/ou arredondamento dos poros;
- Eliminação do excesso de energia relativo aos defeitos cristalinos na massa de pó, imposto pelas etapas do processo de fabricação;
 - Eliminação de gradientes de concentração na busca da homogeneização do material, em sistemas multicomponentes.

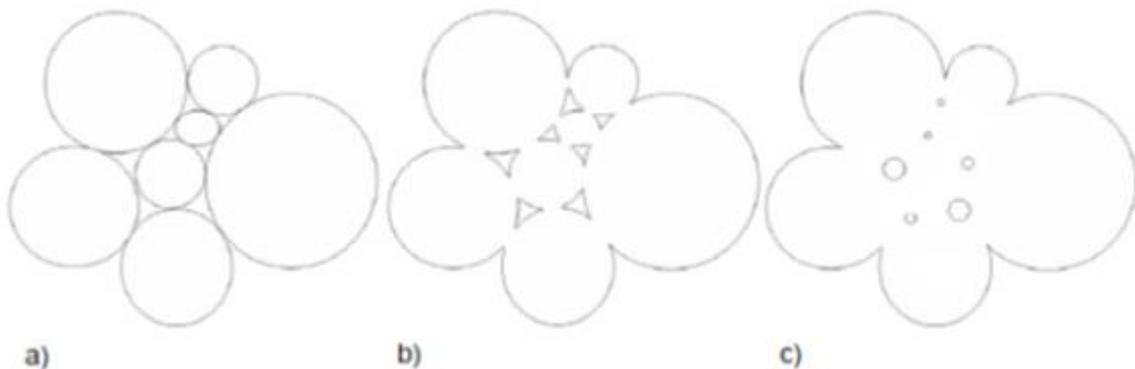
O processo de sinterização é dividido em três estágios (THÜMMLER & OBERACKER, 1993 *apud* FUCHS, 2008):

a) Formação de contatos: no primeiro estágio da sinterização, os contatos puramente mecânicos entre as partículas (Figura 3a), dão origem a contatos com continuidade de matéria (Figura 3b);

b) Densificação: neste estágio verifica-se o crescimento dos contatos entre as partículas, resultando na alteração da forma e diminuição do tamanho dos poros, além de crescimento de grão. O compactado passa a apresentar duas fases distintas (matéria sólida densificada e porosa), com perda da identidade das partículas de pó originais (Figura 3b);

c) Isolamento, Arredondamento e Coalescimento dos poros: é o estágio final da sinterização apresentando uma taxa de densificação (retração) decrescente, onde os eventos listados ocorrem simultaneamente, aliado a um excessivo crescimento de grão. O coalescimento é caracterizado pelo crescimento dos poros grandes às custas dos pequenos, uma vez que a solubilidade de vazios é maior junto aos poros pequenos. Neste caso, um fluxo difusional de vazios é verificado em direção aos poros grandes, explicando o mecanismo de eliminação de poros pequenos (Figura 3c).

Figura 3 - Região de contato entre partículas. (a) antes da sinterização, (b) formação dos “*necks*” e (c) arredondamento e coalescimento dos poros.



Fonte: FUCHS, 2008.

Para Totten & Mackenzie (2003) um típico ciclo de sinterização do alumínio envolve 3 estágios, uma etapa de queima do lubrificante, um estágio de sinterização à alta temperatura, e uma etapa de arrefecimento no interior do forno.

2.3.1 Fatores que influenciam a sinterização

Variáveis do processo

Upadhyaya (2002) cita os fatores mais importantes envolvidos durante o processo de sinterização, que são: a temperatura, tempo e atmosfera do forno.

Temperatura de sinterização: O aumento da temperatura de sinterização aumenta muito a taxa e a magnitude das mudanças que ocorrem durante a sinterização.

Tempo de sinterização: Embora o grau de sinterização aumente com o tempo, o efeito é pequeno em comparação com a dependência da temperatura. A perda de força motora com o aumento do tempo em qualquer temperatura é uma das razões pelo qual é muito difícil de remover toda a porosidade pela sinterização. Uma tentativa deveria ser feita para tempos mais curtos e temperaturas maiores para atingir as propriedades desejadas das peças sinterizadas. No entanto, o custo de manutenção e o consumo de energia do forno, aumentam quando sua temperatura de funcionamento é elevada.

Atmosfera de sinterização: O controle da atmosfera de sinterização é essencial para os processos de MP. Uma discussão mais aprofundada é dada no item 2.3.2.

Variáveis do material

Seguindo a listagem dos principais fatores envolvidos na sinterização, por Upadhyaya (2002), sabe-se que:

Tamanho da partícula: levando em conta a sinterização convencional, a redução do tamanho de partícula leva a um aumento da sinterização. O menor tamanho de partícula tem uma maior área poro/sólido interfacial produzindo uma maior força motora para a sinterização. Ela promove todos os tipos de transporte de difusão, por exemplo, a maior área superficial leva a uma maior difusão de superfície, tamanho pequeno de grão promove a difusão para os contornos dos grãos e difusão de volume pela maior área de contato entre partículas.

Forma da partícula: Os fatores que levam a um maior contato íntimo entre as partículas e o aumento da área superficial interna, promovem a sinterização. Esses fatores incluem a redução da esfericidade e aumentam a rugosidade macro ou micro-superficial.

Estrutura da partícula: Uma estrutura de grãos finos no interior de partículas originais pode promover a sinterização, devido ao seu efeito favorável sobre os vários mecanismos de transporte de materiais.

Composição da partícula: Adição de ligantes ou impurezas no interior do metal podem afetar a cinética da sinterização. O efeito pode ser prejudicial ou benéfico, dependendo da distribuição e da reação da impureza. A contaminação da superfície, tais como a oxidação, é geralmente indesejável. Fases dispersas dentro da matriz podem promover a sinterização por inibição de movimento de contorno de grão. A reação entre as impurezas e qualquer metal base, ou adição de liga à temperatura de sinterização relativamente elevada, pode ser indesejável.

Densidade à verde: Uma diminuição na densidade à verde significa um aumento na quantidade de área superficial interna, e conseqüentemente, uma maior força motora para a sinterização. Embora a mudança percentual na densidade, aumente com a diminuição da densidade à verde, o valor absoluto da densidade do sinterizado permanece mais elevada para o material com alta densidade à verde.

2.3.2 Atmosferas de sinterização

Quase todos os metais de importância técnica reagem com o gás da sua atmosfera circundante, mesmo à temperatura ambiente, mas mais ainda, quando tratados a temperaturas mais elevadas. A razão mais importante para a utilização de atmosferas especiais de sinterização deve-se ao fato, do mesmo proporcionar proteção contra a oxidação e re-oxidação dos pós metálicos sinterizados. Há muitas outras maneiras no qual a atmosfera de sinterização pode influenciar o processo básico de sinterização. Ao reduzir os óxidos, a atmosfera pode criar átomos do metal altamente móveis. Átomos de gás da atmosfera de sinterização podem entrar no compactado sinterizado via poros interconectados. Logo após, eles podem ficar aprisionados nos poros fechados, impedindo assim, a sua contração. Átomos do gás da atmosfera de sinterização podem também, difundir-se no metal. Às vezes, estes átomos também podem ligar-se com o metal (UPADHYAYA, 2002).

Um dos objetivos principais da sinterização é a necessidade de se obter boas propriedades nos materiais sob tratamento, sendo a escolha da atmosfera de sinterização, como no caso do alumínio, um efeito significativo nas propriedades finais e obtenção de boa precisão

dimensional do sinterizado. O alumínio pode ser sinterizado em atmosferas de nitrogênio, amônia dissociada, gás inerte (argônio) ou vácuo (TOTTEN & MACKENZIE, 2003).

Hidrogênio: Atmosferas de redução são, de longe, mais comumente utilizados para a sinterização de peças metálicas. O hidrogênio puro é um excelente gás redutor, mas não é econômico, exceto no caso de produtos de alto valor. O hidrogênio é muito inflamável, tendo uma taxa extremamente alta de propagação da chama. Por causa de sua inflamabilidade, queima com uma pequena chama, imediatamente após o contato com o ar. Sua chama é um azul quase incolor. O hidrogênio é o elemento mais leve; com massa específica sendo apenas 0,069 em comparação com 1,0 para o ar. O gás tem condutividade térmica sete vezes maior do que o ar. Devido a isso, ele acelera tanto o aquecimento como as taxas de resfriamento no trabalho em fornos. As perdas térmicas em fornos são mais elevadas com hidrogênio do que quando se usa gases mais pesados, menos condutores. As aplicações típicas do hidrogênio são a redução dos óxidos de ferro, molibdênio, tungstênio, cobalto, níquel e aço inoxidável, entre outros (UPADHYAYA, 2002).

Para a sinterização do alumínio o gás hidrogênio não é o mais recomendado, devido as baixas propriedades dos sinterizados (TOTTEN & MACKENZIE, 2003). Segundo Schaffer *et al* (2005), ASM Handbook (1998), Pieczonka *et al*, (2005), o hidrogênio, quando utilizado como atmosfera de tratamento, reduz fortemente a contração das amostras, prejudicando com isso a eficiência da densificação e diretamente o processo de sinterização.

Argônio: Argônio é inflamável e inerte para todas as aplicações. Sua utilização é para a sinterização de metais refratários e reativos e também para preenchimento em fornos à vácuo. O argônio é criogenicamente produzido a partir do ar. A sua pureza é muito alta, menor do que 0,0005% de oxigênio e um ponto de orvalho inferior a $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$. A sua massa específica é $1,379\text{ g/cm}^3$, enquanto a condutividade térmica é de $0,745$ (UPADHYAYA, 2002).

Nitrogênio: O nitrogênio é inerte para a maioria dos metais e ligas comuns. Uma vez que é não inflamável, também é utilizado como purga de segurança para atmosferas inflamáveis. O principal constituinte do sistema à base de nitrogênio é em sua forma molecular, sendo obtido a partir do ar, que consiste de cerca de 78% de N_2 , 21% de O_2 , 0,93% de argônio, 0,03% de dióxido de carbono e uma pequena quantidade de gases raros, tais como neônio e hélio. Além disso, por ser um gás natural abundante e independente, possui as seguintes características:

- É muito seco, tendo um ponto de orvalho inferior a $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- É muito puro, tendo menos que 10 ppm de oxigênio.

- É essencialmente inerte, mais comumente para materiais sinterizados e componentes de forno, como muflas, correia transportadora, elemento de aquecimento, tubo radiante, dentre outros (UPADHYAYA, 2002).

Durante a sinterização do alumínio com atmosfera de nitrogênio, o nitrogênio pode difundir-se para o interior da peça, facilitando a formação de nitretos de alumínio (SCHAFFER & HALL, 2002; SCHAFFER *et al*, 2005).

O calor liberado durante a reação do alumínio com o nitrogênio para formar o nitreto de alumínio pode induzir a uma fusão local, que por sua vez melhora a sinterização (SCHAFFER & HALL, 2002). O que também pode ocorrer, é a formação de nitretos de alumínio no limite dos poros fechados, reduzindo a pressão no seu interior, podendo surgir dois efeitos na contração. Primeiramente, a redução da pressão dos poros desequilibra a força motora, induzindo o preenchimento dos poros (SCHAFFER *et al*, 2005). Por segundo, a pressão reduzida dos poros aumenta a tensão de sinterização, aumentando a taxa de densificação devido à solução de re-precipitação (SCHAFFER *et al*, 2008).

2.4 SINTERIZAÇÃO A PLASMA

Enquanto na sinterização convencional o aquecimento é transferido, eventualmente, para o corpo sinterizado por radiação e convecção, na descarga luminescente ele é produzido localmente pela colisão das partículas do plasma com a superfície (SINKA, 2005).

A técnica de sinterização a plasma consiste em posicionar as amostras em um dos eletrodos (cátodo ou ânodo). Quando posicionada no cátodo, a fonte principal de aquecimento é o bombardeamento da amostra pelos íons e/ou neutros rápidos na bainha catódica (SEEBER *et al*, 2010). Quando a amostra é posicionada no ânodo, o seu aquecimento ocorre a partir da radiação de calor proveniente do cátodo, sem o bombardeamento iônico (LAWALL, 2001).

Quando uma diferença de potencial é aplicada, diferentes eventos ocorrem quando há o choque de íons acelerados com o cátodo, sendo que a maior parte da energia desses íons incidentes são convertidos em calor e o restante em outros processos relacionados com a movimentação dos átomos (CHAPMAN, 1980).

Sabe-se que as amostras sinterizadas a plasma neste trabalho fizeram parte do cátodo, e, portanto, torna-se indispensável a revisão dos mecanismos que caracterizaram o seu tratamento.

2.4.1 Plasma

Segundo Alves Júnior (2001), o plasma, também chamado de “plasma frio” ou “pouco ionizado”, utilizado para processar amostras metálicas, é formado quando se aplica uma tensão DC entre dois eletrodos inseridos numa câmara contendo gás a baixa pressão.

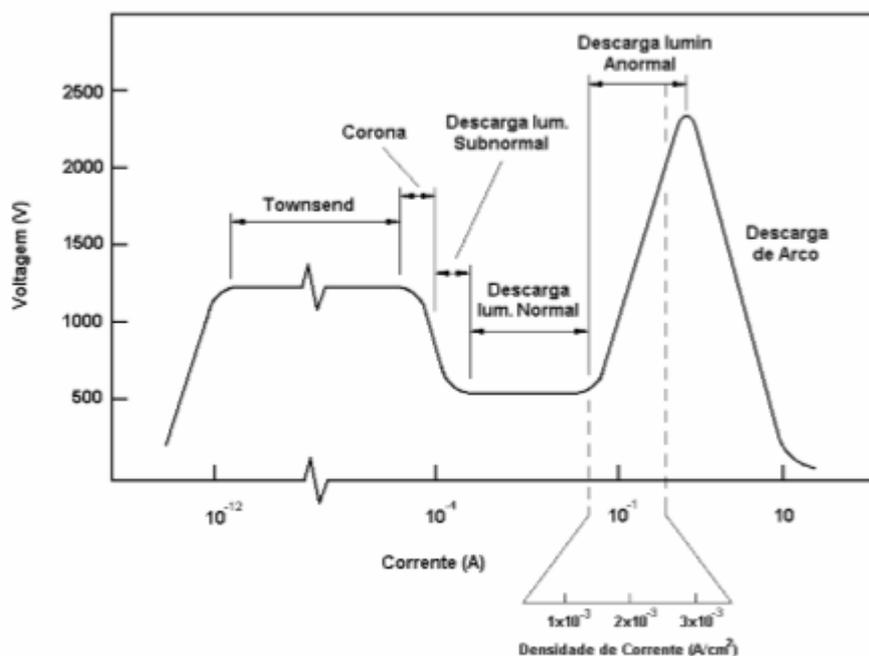
Chapman (1980), considera o plasma como uma descarga luminescente decorrente de um gás parcialmente ionizado, constituído de concentrações aproximadamente iguais de cargas positivas e negativas mais um grande número de espécies neutras.

Pavanati (2005) cita que as descargas elétricas são fenômenos observados quando um gás se torna eletricamente condutor, e sob estas condições, pode-se observar a presença de cargas elétricas que podem se mover através do gás, usualmente sob influência de um campo elétrico, deixando o gás ionizado.

2.4.2 Descargas elétricas

Lourenço (2004) relata que à medida que se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos, podem ser observados vários regimes de descargas. A curva característica corrente versus voltagem de uma descarga luminescente (Figura 4) representa os tais regimes.

Figura 4 - Curva característica corrente versus voltagem de uma descarga luminescente.



Fonte: PAVANATI, 2005.

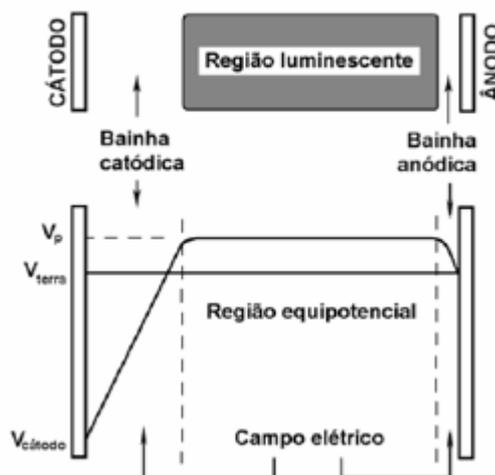
Logo que a tensão é aplicada, surge uma pequena corrente elétrica. Isso é devido a presença de um pequeno número de íons e elétrons gerados por vários processos como, por exemplo, ionização por radiação cósmica ou por choque entre partículas do gás. No início a corrente é aproximadamente constante. Com o aumento de tensão, transfere-se energia para as partículas carregadas de modo que elas possam produzir mais partículas carregadas por colisão com os eletrodos (emissão de elétrons secundários) e com átomos neutros do gás. Mais cargas são criadas e ocorre um aumento uniforme da corrente. Esta região é conhecida como descarga *Townsend*. Quando o número de elétrons e íons gerados é suficiente para compensar as perdas, a descarga é auto-sustentada. O gás torna-se luminescente, a voltagem cai e a corrente aumenta abruptamente, a descarga é então chamada de descarga normal. Nesse regime, a região luminescente não envolve a totalidade do cátodo. Aumentando-se a potência aplicada, cresce o recobrimento do cátodo pela região luminescente, sendo característica desta região que a voltagem da descarga permaneça constante com a variação da corrente. Após a descarga cobrir toda a superfície do cátodo, o aumento da voltagem produz um aumento correspondente na corrente da descarga. Este regime, é chamado de descarga anormal. Quando a densidade de corrente alcança valores em torno de $0,1 \text{ A/cm}^2$, a temperatura do cátodo aumenta e, além de elétrons secundários, são emitidos elétrons termoiônicos, promovendo outra avalanche e forma-se uma descarga de arco de baixa voltagem e alta corrente. A descarga de arco deve ser evitada para não danificar o cátodo já que podem ser alcançadas temperaturas acima de $5000 \text{ }^\circ\text{C}$ (VON ENGEL, 1994 *apud* LAWALL, 2001).

2.4.3 Descarga luminescente anormal

Quando a descarga elétrica ocorre em regime anormal, sendo formada entre eletrodos dispostos a distância relativamente pequena, algumas regiões desta descarga podem ser classificadas através da distribuição de potencial apresentado. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos (cátodo e ânodo) é possível observar a presença de três regiões distintas na descarga (Figura 5): bainha catódica, região luminescente e bainha anódica (VON ENGEL, 1994 *apud* PAVANATI, 2005). Neste caso o cátodo é polarizado negativamente enquanto que o ânodo permanece aterrado.

A característica da distribuição de potenciais no plasma, sob o regime de descarga luminescente anormal, está relacionada com a manutenção da descarga. Ao contrário do que se poderia imaginar, o potencial não cai linearmente entre os dois eletrodos, mas, no entanto, apresenta uma forma particular de distribuição conforme a Figura 5.

Figura 5 - Regiões do plasma e distribuição de potencial entre os eletrodos.



Fonte: CHAPMAN, 1980.

A Figura 5 apresenta a distribuição de potencial de uma descarga elétrica em regime anormal. 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 ($V_{\text{cátodo}} + V_p$) ao cátodo; enquanto que, a bainha anódica tem um potencial correspondente a V_p , que decresce até zero pelo fato do ânodo estar aterrado.

A região correspondente a bainha catódica, também chamada de “escura”, é responsável pela aceleração de espécies carregadas eletricamente devido ao forte campo elétrico formado próximo ao cátodo. Os íons produzidos na região luminescente que, aleatoriamente, atingem a fronteira da bainha catódica são acelerados em direção ao cátodo, polarizado negativamente, provocando o bombardeamento iônico sobre o mesmo. Íons acelerados podem se chocar contra moléculas ou átomos neutros provocando a troca de carga, simétrica, tendo-se uma molécula ou átomo neutro rápido e um íon lento, que será acelerado deste ponto em diante. Assim, as principais espécies que bombardeiam o cátodo são íons e moléculas e/ou átomos neutros rápidos (CHAPMAN, 1980). Este bombardeamento produz diversos tipos de reações com a superfície, entre elas, a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são então acelerados em direção a região luminescente sofrendo uma série de colisões com os átomos e/ou moléculas do gás. A região equipotencial (luminescente) conhecida como luz negativa, deve estar presente em todas as descargas em regime anormal. Elétrons secundários provenientes da bainha catódica podem colidir com átomos do gás nesta região. As colisões mais importantes são as inelásticas que produzem ionização e excitação destes átomos. A relaxação de átomos excitados

leva à luminescência do plasma enquanto que a ionização cria novos elétrons e íons tendo-se assim a manutenção da descarga. Esta região é caracterizada por possuir potencial positivo, luminescência característica e campo elétrico nulo. O potencial positivo é gerado pelo aumento da população de íons positivos nesta região produzidos por um auto ajuste do plasma a fim de aprisionar elétrons evitando que a descarga se apague. O fato de não haver campo elétrico nesta região faz com que as espécies carregadas eletricamente não sofram aceleração, comportando-se como espécies neutras do gás.

A maioria das reações no plasma ocorre na região luminescente. Estas reações são responsáveis pela formação de espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos por plasma. Dentre as reações pode-se citar: ionização, excitação, relaxação, dissociação e recombinação (CHAPMAN, 1980; PAVANATI, 2005; BATISTA, 1998).

- a) Ionização: Os elétrons mais energéticos ao colidirem com o átomo ou molécula do gás, provocam a remoção de um elétron resultando em um íon e dois elétrons; as principais reações são (1) e (2):



- b) Excitação: As colisões entre elétron-átomos e molécula do gás, também podem produzir a excitação que resultam nas principais reações (3) e (4):



Onde, * representa os estados excitados.

- c) Relaxação ou emissão: As moléculas ou os átomos no estado excitado tendem a retomar ao seu estado fundamental ou de menor energia. Isto ocorre pelo decaimento dos elétrons ao estado inferior de energia, resultando na emissão de luz. Deste fenômeno, emissão de fótons, resulta a luminescência da descarga (5) e (6):



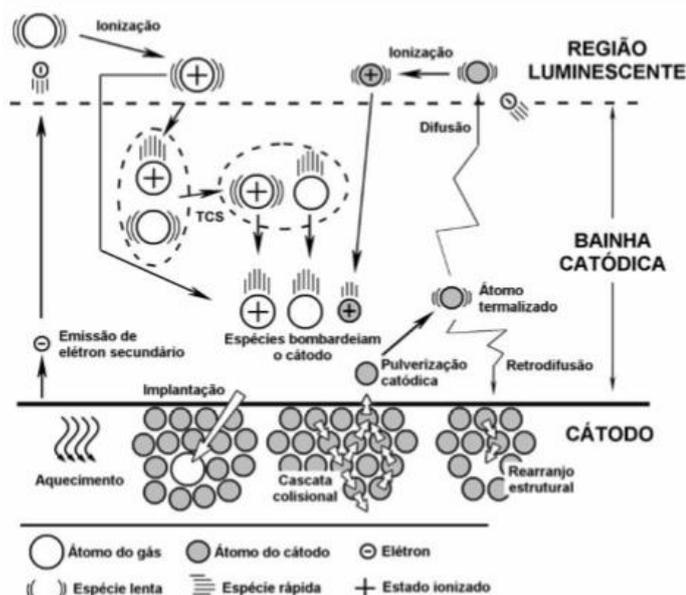
- d) Recombinação: A recombinação é o processo inverso da ionização. Para que esta reação ocorra, há necessidade de um terceiro corpo que normalmente é a parede do reator (7) e (8):



Na Figura 6 são esquematizadas as principais reações que ocorrem próximo ao cátodo. Segundo Fuchs (2008), pode-se observar que uma espécie ao atingir a superfície do cátodo pode:

- sofrer reflexão sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon;
- causar a emissão de elétrons secundários;
- ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato;
- provocar uma colisão em cadeia dos átomos superficiais do cátodo, levando possivelmente ao arrancamento de átomos metálicos para o plasma “*sputtering*”;
- causar o aquecimento do cátodo;
- causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando sua densidade de defeitos (por exemplo: vazios);
- proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas, tais como H, H₂⁺, H₂^{*}, Ar⁺, Ar^{*}, ArH⁺, entre outras.

Figura 6 - Reações que ocorrem entre as espécies do plasma e o cátodo.



Fonte: PAVANATI, 2005.

2.4.4 Limpeza da superfície

A limpeza de superfícies por meio do emprego de plasma a vácuo pode ser realizada de diversas maneiras: sputtering, plasma *etching* ou qualquer combinação desses processos. O propósito do processo de limpeza é remover impurezas, como resíduos de lubrificantes, pó, pequenas partículas, etc. O processo de limpeza mais favorável, especialmente para a limpeza de contaminantes orgânicos, como depósitos de lubrificantes, é o plasma *etching*. Nesse processo, a limpeza acontece pela reação entre o gás altamente reativo do plasma com os contaminantes da superfície (GARCIA & BITTENCOURT, 2010).

Conforme Holland, (1977 *apud* Pavanati, 2005), a limpeza de superfícies envolve a remoção de possíveis resíduos indesejados, tais como óxidos, produtos metálicos e orgânicos. Já com o auxílio de descarga elétrica ela é geralmente realizada com atmosfera de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio ou com a mistura destes com um gás inerte, como o argônio. Para a eficiente realização de diversos tipos de processamentos superficiais como pintura, deposição, tratamentos de endurecimento superficial, entre outros, é necessário que a superfície da peça a ser tratada esteja livre de óxidos e contaminantes.

Através do uso de descarga luminescente em regime anormal, várias técnicas de limpeza provaram ser eficientes na remoção de resíduos, com amplas vantagens no que diz respeito à redução do tempo de limpeza e redução da emissão de poluentes (PAVANATI, 2005).

Quanto à limpeza de superfícies de amostras obtidas via metalurgia do pó, a remoção do lubrificante inserido nas amostras, que tem a função de reduzir o atrito entre a matriz de compactação e as partículas do pó, torna-se interessante a utilização de descargas elétricas. Além do aquecimento gerado pelo bombardeamento iônico na superfície do material, no qual leva à temperatura de degradação do lubrificante, o fenômeno de sputtering tem a função de promover a limpeza residual destas superfícies. Quando a limpeza se dá por aquecimento, Mafra (2008) cita a evaporação dos contaminantes de origem orgânica, como óleos e graxas a temperaturas da ordem de 400 °C. Enquanto que, a limpeza por plasma é favorecida por ser de baixo impacto ambiental.

2.4.5 Sinterização utilizando diferentes configurações de eletrodos

Com o intuito de se obter materiais com boas propriedades superficiais, diversos trabalhos vêm sendo realizados referentes à tecnologia do plasma, dentre as quais destacam-se as sinterizações em cátodo, em ânodo ou com a utilização de um anteparo que envolve as

amostras, permitindo que as mesmas não sofram o bombardeamento iônico direto, por exemplo, a gaiola catódica.

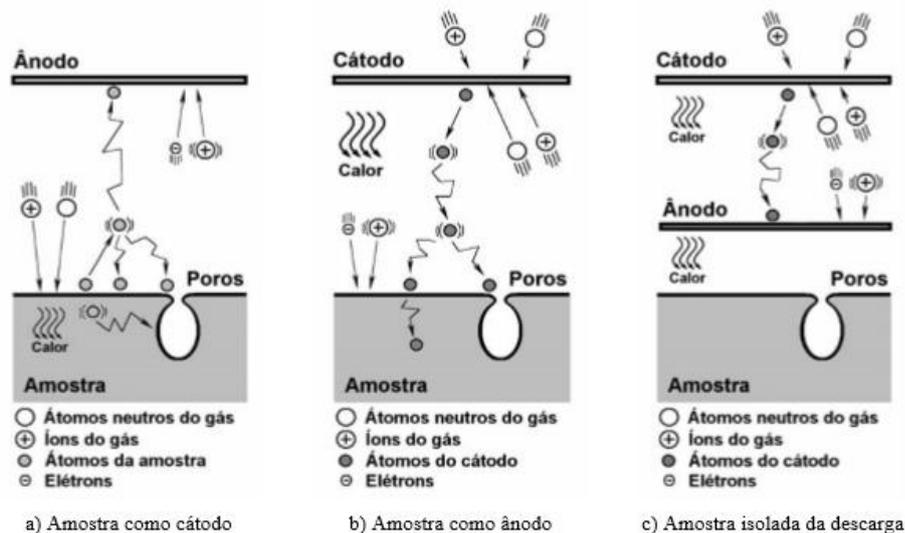
Na configuração cátodo, as amostras funcionam como cátodo. Neste caso, a forma de aquecimento se dá pelas inúmeras colisões que ocorrem na bainha catódica provocando a troca de cargas e energia cinética entre átomos e moléculas do gás, produzindo espécies iônicas e partículas neutras rápidas que ao chocarem-se com a amostra provoca o seu aquecimento. A peça a ser tratada se encontra totalmente envolvida pelo plasma, característica da configuração catodo. Nesta configuração é muito frequente a formação de microarcos podendo causar danos na amostra (CHAPMAN, 1980).

Na configuração ânodo, as amostras funcionam como ânodo, e seu aquecimento se dá pela irradiação térmica proveniente do cátodo (LAWALL, 2001). Nesta configuração a amostra sofre a ação dos elétrons e íons de baixa energia (CHAPMAN, 1980). No entanto, para esta configuração, não ocorrem mudanças relevantes na morfologia da superfície das amostras, mas torna-se viável a possibilidade de se poder adicionar elementos químicos durante a sinterização, por meio dos átomos que sofreram *sputtering* no cátodo (PAVANATI *et al.*, 2007).

Quando na configuração se utiliza um anteparo metálico protetor, as amostras são protegidas do bombardeamento eletrônico e iônico de baixa energia (amostra no ânodo). Lourenço *et al.* (2003) utilizou tal técnica de sinterização e a chamou de “configuração forno plasma”, semelhante ao processo convencional de sinterização, em forno de aquecimento resistivo. O aquecimento se dá pela irradiação térmica proveniente do cátodo.

A Figura 7 apresenta o desenho esquemático das diferentes configurações mencionadas.

Figura 7 - Desenho esquemático das várias configurações utilizadas na sinterização a plasma. (a) com a amostra no cátodo, (b) com a amostra no ânodo e (c) com um anteparo protetor sobre a amostra.



Fonte: PAVANATI, 2005.

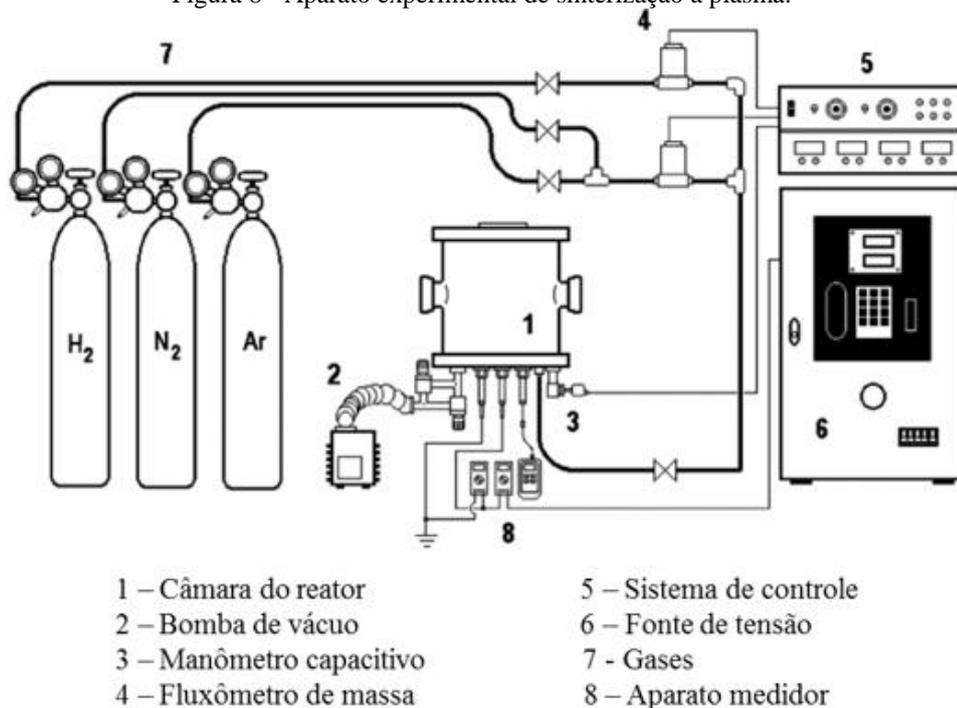
Estudos variando as configurações de descarga elétrica mostram os diferentes efeitos obtidos com a sinterização a plasma, como no caso de Lourenço *et al*, 2002, que sinterizou por plasma a liga Fe-0,7%P, utilizando as configurações cátodo e ânodo em atmosfera de argônio e hidrogênio, na temperatura de 1120 °C durante 60 min. Tal estudo apresentou os melhores resultados de densificação com a configuração ânodo, no entanto, um melhor selamento superficial da amostra foi obtido com a configuração cátodo.

Montedo *et al* (2000) analisou o processo de sinterização de ligas metálicas Fe-1,5%Si e Fe-1,5%Mo sob a configuração cátodo e ânodo. A liga Fe-1,5%Si quando sinterizada no cátodo sofreu o bombardeamento excessivo dos íons, formando fase líquida em sua microestrutura. A presença dessa fase provocou a ocorrência de arcos no processo, causando a instabilidade do plasma e danos à superfície da amostra. Como solução para esse problema, tal liga foi sinterizada na configuração ânodo.

Maliska *et al* (2002) sinterizou amostras de ferro puro, utilizando as duas configurações em atmosfera de 80% Ar + 20% H₂. Como principal resultado obteve selamento superficial nos poros das amostras de ferro, devido ao bombardeamento direto dos íons (configuração cátodo).

Diante os vários pesquisadores que estudaram a sinterização dos materiais em geral, sob as mais variadas configurações de descargas elétricas, a exemplo de Pavanati *et al* (2007), utilizaram de aparatos experimentais como o da Figura 8.

Figura 8 - Aparato experimental de sinterização a plasma.



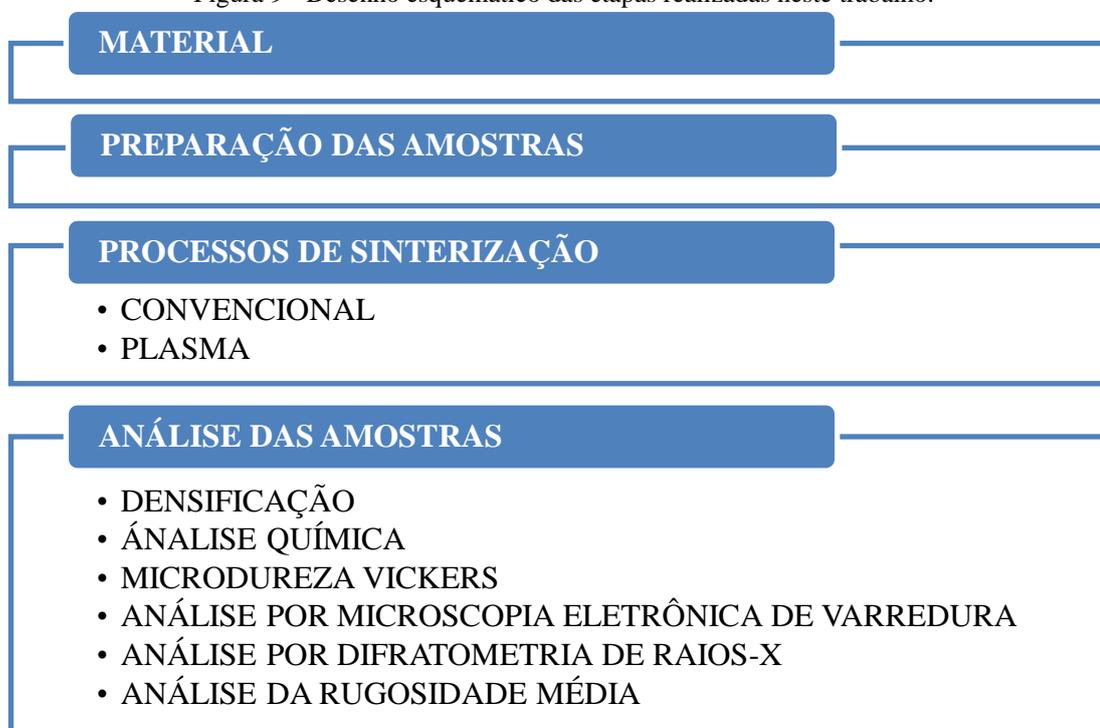
Fonte: Adaptado de PAVANATI et al, 2007.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo foram detalhados os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Primeiramente são apresentados o material e a metodologia para preparação dos corpos de prova em estudo. Posteriormente, os procedimentos utilizados para a realização das sinterizações dos corpos de prova, tanto para o processo convencionalmente, quanto para o plasma. Por fim, são abordados os métodos para análise das amostras verdes e sinterizadas.

A Figura 9 apresenta um desenho esquemático das etapas realizadas no decorrer deste trabalho.

Figura 9 - Desenho esquemático das etapas realizadas neste trabalho.



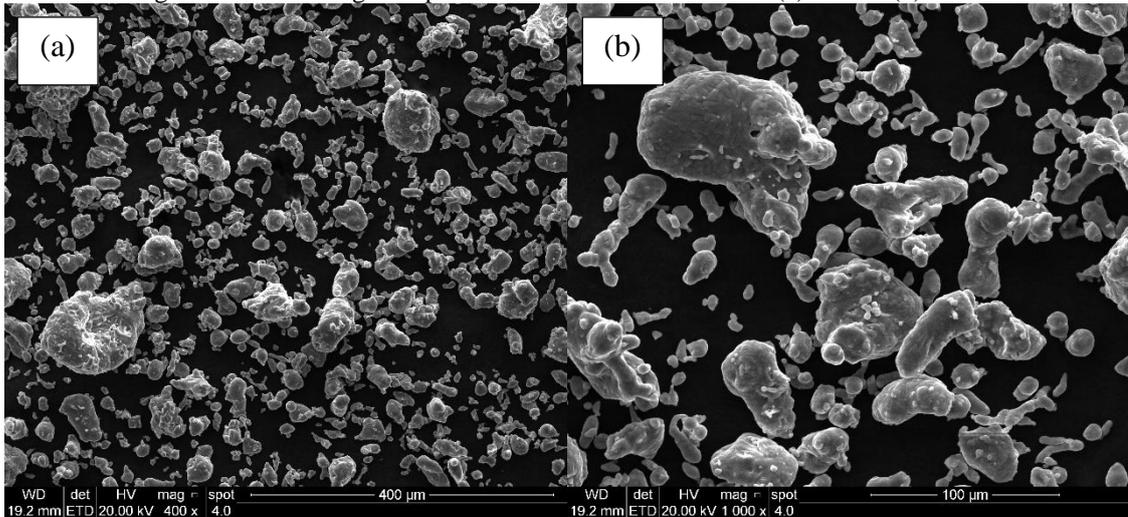
Fonte: Autoria própria.

3.1 MATERIAL

Neste trabalho, a matéria-prima utilizada (fornecido pela empresa Alcoa) foi o pó de alumínio, com teor de pureza de 98%. O pó possui formato irregular e sua granulometria entre 30 a 100 μm aproximadamente.

A Figura 10 apresenta a morfologia característica do pó de alumínio, obtida através da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com detector de elétrons secundários (SE).

Figura 10 – Morfologia do pó de alumínio com aumento de (a) 400x e (b) 1000x.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 mostra a composição química do pó de alumínio segundo dados do fabricante.

Tabela 2 - Composição química do pó de alumínio segundo o fabricante (% em peso).

Al	Si	Fe	Zn	Elementos Residuais
98,62	0,25	0,85	-	0,15

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Curva de compressibilidade

Anteriormente a compactação das amostras foram necessários estudos referentes a compressibilidade do pó de alumínio, para identificar a pressão ótima de compactação, e com isso garantir uma certa densidade no compactado. Sendo o aumento da pressão de compactação diretamente proporcional ao aumento da densificação dos compactados verdes e ao decréscimo da porosidade, tal trabalho tornou-se necessário para obter compactados com uma certa resistência a verde e com densidade mais próxima possível da densidade teórica do alumínio ($2,7 \text{ g/cm}^3$), fabricado por rotas convencionais, como conformação mecânica.

O primeiro passo desse método foi encontrar a densidade aparente do pó, caracterizado pelo primeiro ponto da curva de compressibilidade. O método consistiu no preenchimento completo da cavidade da matriz com a quantidade de mistura pó/lubrificante. Com a massa desse pó e o volume conhecido da cavidade obteve-se a densidade aparente.

Com uma certa quantidade de pó de alumínio de massa (m) inseridos na matriz de compactação, aplicou-se pressões que variam de 100 a 1000 MPa, obtendo ao fim do trabalho, um total de 10 amostras verdes, tendo a primeira amostra compactada pressão de 100 MPa, a segunda 200 MPa, e assim por diante. Efetuando os cálculos necessários a partir da massa e dos dados dimensionais, obteve-se o volume das amostras verdes, e também suas respectivas densidades. A curva de compressibilidade foi caracterizada pelo gráfico densidade versus pressão de compactação indicando a pressão ideal de compactação (600 MPa).

3.2.2 Compactação das amostras

O pó de alumínio foi compactado em uma matriz uniaxial de simples ação, de aço AISI D6, através do uso da máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL60000 com capacidade máxima de 600 KN. A velocidade de compactação foi ajustada em 7 mm/min, utilizando-se da pressão de 600 MPa para todas as amostras compactadas.

O uso do lubrificante sólido, estearato de zinco, misturado ao pó de alumínio foi importante para o processo de compactação, a fim de reduzir a resistência ao deslizamento das partículas de pó com as paredes da matriz. A proporção em peso de lubrificante adicionado na mistura foi de 1% para cada 3,5 g de pó de alumínio.

O produto da compactação foram amostras “verdes” cilíndricas, com diâmetro de 13 mm e altura de 10 mm aproximadamente. A matriz utilizada possui diâmetro de 13 mm, altura de 52,40 mm e punções (superior e inferior) que configuram o aparato completo de compactação.

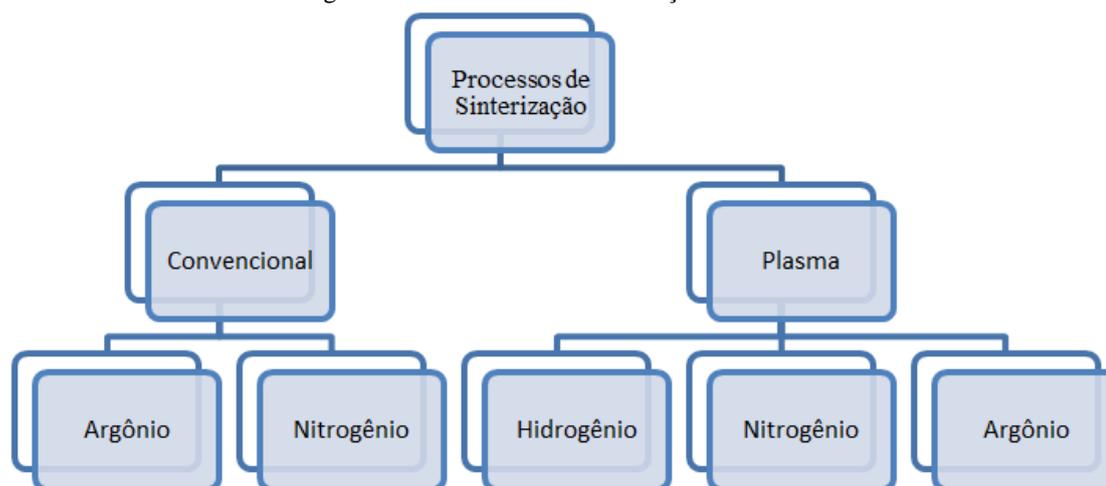
3.3 PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO

A fim de analisar a influência da sinterização nas amostras compactadas de alumínio, foram utilizados 5 processos distintos de sinterização, sendo eles:

- Sinterização convencional com atmosfera de argônio;
- Sinterização convencional com atmosfera de nitrogênio;
- Sinterização a plasma com atmosfera de hidrogênio;
- Sinterização a plasma com atmosfera de nitrogênio;
- Sinterização a plasma com atmosfera de argônio.

A Figura 11 apresenta os processos de sinterização utilizados neste trabalho.

Figura 11 – Processos de sinterização em estudo.



Fonte: Autoria própria.

3.3.1 Sinterização convencional em forno de aquecimento resistivo

A sinterização convencional foi realizada em um forno do tipo mufla, da marca Sanchis, modelo ESP, onde as amostras sob tratamento sofreram os efeitos da irradiação térmica proveniente das resistências elétricas no interior do forno. O processo foi realizado a temperatura de 500 °C, durante 60 min de tratamento. Diferente do processo a plasma, o tratamento não foi realizado sob um ambiente a baixa pressão, mas para cada lote de amostras sinterizadas, foi utilizada uma atmosfera de tratamento de alta pureza. Gases como argônio e nitrogênio, com teor de pureza em torno de 99,99% foram os escolhidos para a sinterização das amostras compactadas de alumínio. A sinterização foi dividida em 2 lotes, sendo o segundo lote de amostras sinterizados para garantir a repetibilidade do processo e aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos neste trabalho.

A Tabela 3 apresenta os respectivos lotes de amostras sinterizadas no processo convencional.

Tabela 3 - Lotes de amostras sinterizadas no processo convencional.

Processos de Sinterização	Lotes	Quantidade de amostras	Nomenclatura das amostras
Sinterização convencional Argônio	1°	2	CA1, CA2
	2°	3	CA4, CA5, CA6
Sinterização convencional Nitrogênio	1°	2	CN1, CN2
	2°	3	CN4, CN5, CN6

A preparação do forno consistiu no acondicionamento das amostras em seu interior, seguido da abertura da válvula do gás de tratamento, programação do temporizador (*timer*) do

forno, e por fim, o acionamento do forno. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de sinterização e o resfriamento foi feito na atmosfera do forno até a temperatura ambiente.

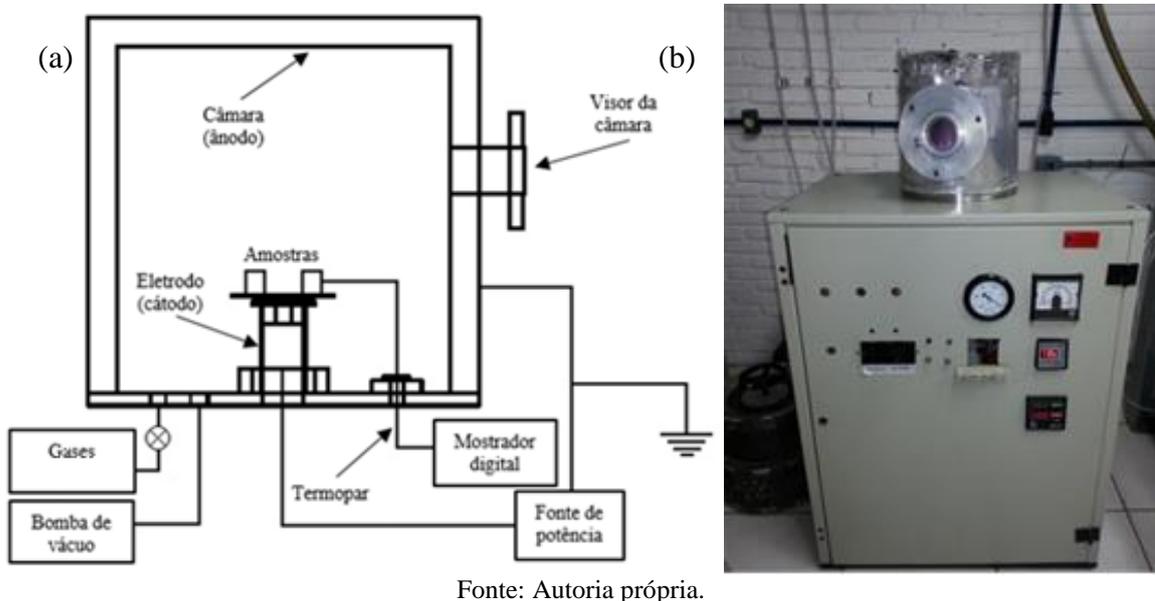
Uma etapa importante do processo foi a retirada do lubrificante sólido, inserido nas amostras, realizado durante a rampa de aquecimento. O aumento da temperatura das amostras faz com que o lubrificante seja transformado em gases, e logo após, expelidos para fora da mesma.

3.3.2 Sinterização em reator a plasma

Para a sinterização a plasma foi utilizado um reator cilíndrico (comumente utilizado para processos de nitretação) de aço inoxidável AISI 310, de 260 mm de diâmetro e 280 mm de altura, sob o regime de descarga luminescente anormal. A fonte de tensão utilizada foi do tipo semi-pulsada, com acionamento manual.

A Figura 12(a) apresenta o desenho esquemático do processo de sinterização a plasma e a Figura 12(b) mostra a imagem do reator cilíndrico utilizado para este trabalho.

Figura 12 - Equipamento utilizado na sinterização a plasma. (a) Desenho esquemático do processo e (b) imagem do reator utilizado.

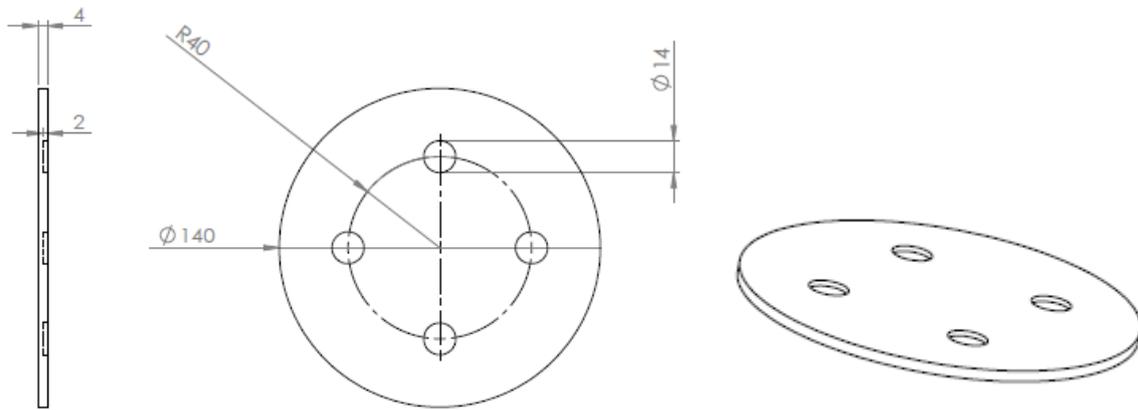


Para que o processo de sinterização a plasma fosse adequadamente possível para o alumínio, uma avaliação anterior foi realizada, para revelar o real comportamento deste material sob os efeitos da descarga incandescente anormal. Para isso, foram realizados alguns testes,

cujos os melhores resultados são caracterizados por um tratamento contínuo e homogêneo, sem interrupções e que pudessem viabilizar a sinterização.

Primeiramente, para a adequação da câmara de sinterização a plasma foi fabricado um novo suporte para acondicionar as amostras, conforme Figura 13. Logo após, com todas as condições necessárias para a abertura do plasma, foram realizados os testes, onde a determinação de parâmetros ideais, que sustentam todo o aparato (tensão, temperatura, pressão), foi necessária para se obter o processo que mais se adequasse a uma sinterização completa, uniforme e sem a ocorrência de arcos elétricos, no qual são de extremo prejuízo para o andamento do processo.

Figura 13 – Suporte das amostras.



Fonte: Autoria própria.

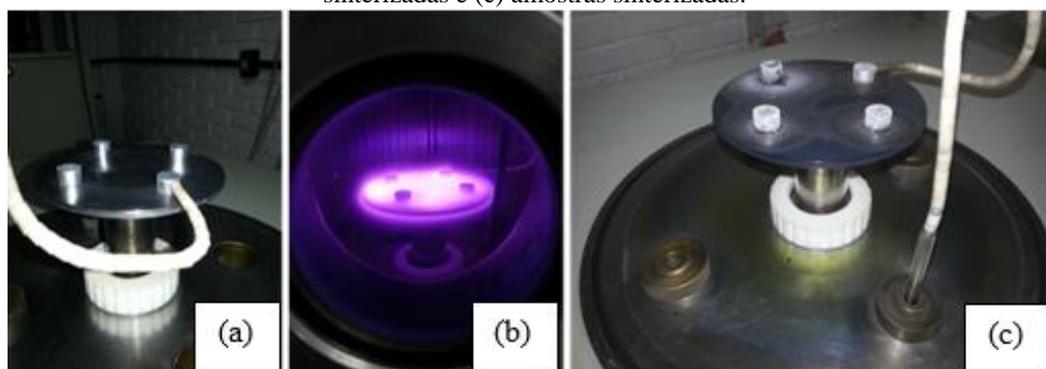
As amostras alocadas sobre o suporte foram posicionadas sobre o cátodo do equipamento (pólo negativo), através de um suporte de aço SAE 1020, de 140 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, por onde sofreram o bombardeamento superficial dos íons e moléculas e/ou átomos neutros rápidos provenientes da região luminescente do plasma. Nessa condição a bacia catódica que circunda a amostras, tornou-se a região onde ocorre aceleração dos íons para a sua superfície, promovendo o seu aquecimento.

A temperatura das amostras foi medida através do contato de um termopar do tipo K com uma falsa amostra de alumínio sinterizado (em forno resistivo), de mesma massa e dimensões das amostras sob tratamento. Após a completa preparação do aparato experimental, o reator foi posto sob o ambiente de vácuo, com a pressão em torno de 6×10^{-1} mbar, com o intuito de remover o ar (oxigênio mais umidade) e/ou gases voláteis que ali poderiam estar presentes. Em seguida, para a abertura do plasma foi necessário a aplicação de uma tensão de

trabalho suficiente, em torno de 300 Volts, com a atmosfera de hidrogênio a baixa pressão (0,5 mbar).

A Figura 14 demonstra o antes, durante e o depois do processo de sinterização a plasma, destacando as amostras posicionadas no cátodo, bem como, apresentando suas respectivas mudanças de aparências superficiais (morfologia).

Figura 14 - Amostras posicionadas no cátodo. (a) Amostras verdes antes da sinterização, (b) amostras sendo sinterizadas e (c) amostras sinterizadas.



Fonte: Autoria própria.

Para este processo, a remoção do estearato de zinco inserido nas amostras compactadas foi tão importante quanto a sinterização em si. Durante esta etapa, uma condição de instabilidade no plasma foi gerada, com ação de micro arcos elétricos na região superficial das amostras em tratamento, decorrentes do processo de *sputtering*. A fim de evitar esse fenômeno, que resulta em prejuízos às amostras e ao processo, foi necessária a utilização de parâmetros de processo mais brandos, como o uso de uma atmosfera a baixa pressão (0,5 mbar) por um tempo suficientemente longo até o fim da ocorrência de arcos. Outra alternativa para reduzir tais prejuízos, foi a utilização do gás hidrogênio, por ter a característica estabilizadora nos processos a plasma. Em ambos os processos realizados, após o fim da sinterização, as amostras foram resfriadas no interior da câmara, sob a mesma atmosfera de trabalho, até a temperatura ambiente.

Com o surgimento de tais micro arcos durante a etapa de degradação do lubrificante, o fenômeno de pulverização (*sputtering*) atuou diretamente na superfície das amostras, ou seja, promovendo a limpeza dos elementos que foram expelidos do interior para fora das amostras compactadas.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros determinados no desenvolvimento do processo, que mais se adequaram para a sinterização a plasma do alumínio.

Tabela 4 - Parâmetros de processo para as sinterizações a plasma.

Processos de Sinterização	Etapas do processo	Tempo (min)	Faixa de Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Pressão (mbar)	Gás
Sinterização Plasma Hidrogênio	Aquecimento 1	~20	Ta - 200	5	0,5	
	Retirada do Lubrificante	60	200	-	0,5	H2
	Lote 1 e 2	Aquecimento 2	~15	200 - 500	10	0,5 - 3,5
	Sinterização	60	500	-	3,5	
Sinterização Plasma Nitrogênio	Aquecimento 1	~30	Ta - 280	5	0,5 - 1	H2
	Retirada do Lubrificante	90	280	-	1	H2
	Lote 1 e 2	Aquecimento 2	~10	280 - 500	10	1 - 2,5
	Sinterização	60	500	-	2,5	N2
Sinterização Plasma Argônio	Aquecimento 1	~30	Ta - 280	5	0,5 - 1	H2
	Retirada do Lubrificante	140	280	-	1	H2
	Lote 1 e 2	Aquecimento 2	~10	280 - 500	10	1 - 2,5
	Sinterização	60	500	-	2,5	Ar

*Ta – Temperatura ambiente.

A cada vez que se pretendia aumentar a temperatura das amostras (elevando a tensão de trabalho), a exemplo do “aquecimento 2” demonstrado na Tabela 4, foi percebida a ocorrência de um certo fenômeno para todos os processos envolvidos. Em uma condição de pressão constante, havia um limite onde a temperatura não aumentava mais, sendo indispensável o aumento dessa pressão. E durante tal aumento de pressão, a temperatura crescia exponencialmente, deixando de obedecer a taxa de aquecimento arbitrada. Para isso, o método adotado foi sempre reduzir a temperatura (~20 °C), para posteriormente elevar a pressão de trabalho.

Para complementar o raciocínio, durante o patamar entre a “retirada do lubrificante” e início do “aquecimento 2”, foi necessário efetuar a troca de atmosfera, de acordo com cada tipo de processo. O método utilizado durante esta etapa consistiu na total extinção do plasma (retirada da tensão) e fechamento da válvula do gás H₂, para posteriormente realizar a troca para a atmosfera de sinterização (N₂ ou Ar) e aumentar gradativamente a tensão de trabalho. Durante esta etapa, a perda de temperatura e o aumento no tempo de aquecimento das amostras foram

considerados como pontos negativos, mas não suficientes para prejudicar a eficiência do processo.

Assim como na convencional, a sinterização a plasma foi dividida em 2 lotes, com 3 amostras sinterizadas para cada lote.

A Tabela 5 apresenta os respectivos lotes de amostras sinterizadas.

Tabela 5 - Lotes de amostras sinterizadas no processo a plasma.

Processos de Sinterização	Lotes	Quantidade de amostras	Nomenclatura das amostras
Sinterização Plasma Hidrogênio	1º	3	PH1, PH2, PH3
	2º	3	PH4, PH5, PH6
Sinterização Plasma Nitrogênio	1º	3	PN1, PN2, PN3
	2º	3	PN4, PN5, PN6
Sinterização Plasma Argônio	1º	3	PA1, PA2, PA3
	2º	3	PA4, PA5, PA6

3.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

A fim de identificar as influências que os processos de sinterização implicam às amostras, foram realizadas análises de densificação, análise química, microdureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e análise da rugosidade média nas amostras.

3.4.1 Densidade das amostras

As amostras foram avaliadas antes e após o processo de sinterização, sendo pesadas em uma balança digital de precisão, da marca Ohaus, com carga máxima de uso de 4100 g e resolução de 0,01 g. As dimensões foram medidas através de um paquímetro digital, da marca Insize, com resolução de 0,01 mm.

Para a análise da densidade das amostras verdes, foram realizados cálculos através de suas massas e volumes. Uma amostra com completa densificação não possui porosidade em sua microestrutura.

Para a análise da densidade das amostras sinterizadas, os resultados foram obtidos através do princípio de Arquimedes, ou seja, os volumes encontrados das amostras foram referentes aos volumes de líquido deslocado por elas, quando imersas em um recipiente com água e acopladas a uma balança de precisão.

3.4.2 Análise química

A composição química das amostras sinterizadas (uma para cada processo) foi obtida através da análise de espectrometria de absorção atômica de chama. O equipamento utilizado foi o espectrômetro da marca Spectro, modelo SPECTROLAB. Dentre os elementos analisados foi destacada a presença de impurezas em seu substrato.

3.4.3 Microdureza

Com o intuito de avaliar a resistência mecânica, foram realizados ensaios de dureza Vickers na face e no interior (seção transversal) das amostras sinterizadas nos diferentes processos em estudo. Para isso, as amostras foram preparadas metalograficamente antes do ensaio. Cada amostra foi lixada na sequência granulométrica de #320, #400, #600 e #1200, logo após polidas com alumina em suspensão, com granulometria de 0,3 μ m. Foram realizadas 10 identificações aleatórias para cada amostra, através do uso de um microdurômetro automático digital, da marca Insize, modelo ISH – TDV1000, para cargas de trabalho de 50 e 500 gf.

3.4.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura

Para avaliar a morfologia resultante da superfície das amostras tratadas, bem como a porosidade apresentada de acordo com cada processo de sinterização estudado, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através do microscópio de varredura da marca Zeiss EVO MA10, com detector de elétrons secundários (SE). Também foram obtidas imagens através de um detector de elétrons retroespalhados (BSE), para auxiliar na identificação dos diferentes contrastes em função da composição e do relevo das amostras. Em seguida foi realizada a microanálise química elementar (EDS), com o intuito de apontar os elementos constituintes presentes na microestrutura das amostras.

3.4.5 Análise por difratometria de raios-X

Para a caracterização das fases que poderiam ser formadas nas amostras durante a sinterização, foi realizada a análise por difração de raios-x (DRX). O equipamento utilizado foi o difratômetro da marca GE Seifert Charon XRD M – *Research Edition*, utilizando de tubo de raios-x de cromo ($\lambda= 2,2897 \text{ \AA}$) e tensão de operação de 30 kV.

3.4.6 Análise da rugosidade média (Ra e Rz)

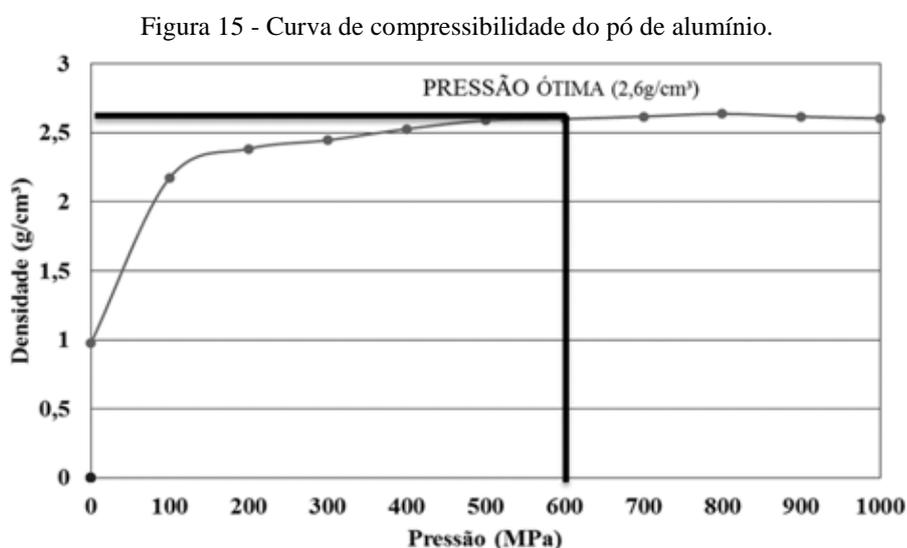
Para avaliar as influências que os diferentes processos implicam na região superficial (topografia) das amostras sinterizadas, foram realizadas análises de rugosidade média Ra e Rz. Para isso, a rugosidade média foi medida em 10 regiões aleatórias na superfície. Visto que as amostras tiveram apenas suas superfícies limpas com algodão e álcool etílico. O equipamento utilizado foi o rugosímetro portátil digital, da marca Mitutoyo, modelo SJ-210.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos através das análises mencionadas na metodologia deste trabalho, bem como a discussão dos mesmos.

4.1 CURVA DE COMPRESSIBILIDADE

A Figura 15 apresenta a curva pressão de compactação (MPa) versus densidade (g/cm^3) para as amostras obtidas através do pó de alumínio.



Fonte: Autoria própria.

Foi escolhida a pressão de 600 MPa, conforme Figura 15, para a compactação do pó de alumínio, apresentando uma densidade em torno de $2,6 \text{ g}/\text{cm}^3$, bem próxima da densidade teórica do alumínio na condição maciço ($2,7 \text{ g}/\text{cm}^3$). A partir do acréscimo de pressão, foi comprovado os maiores resultados de densificação, com conseqüente redução de porosidade nas amostras verdes. Contudo para pressões acima de 600 MPa, ficou evidente que o aumento da densidade não mostrou ser tão significativo e, portanto, sendo desnecessário seu uso.

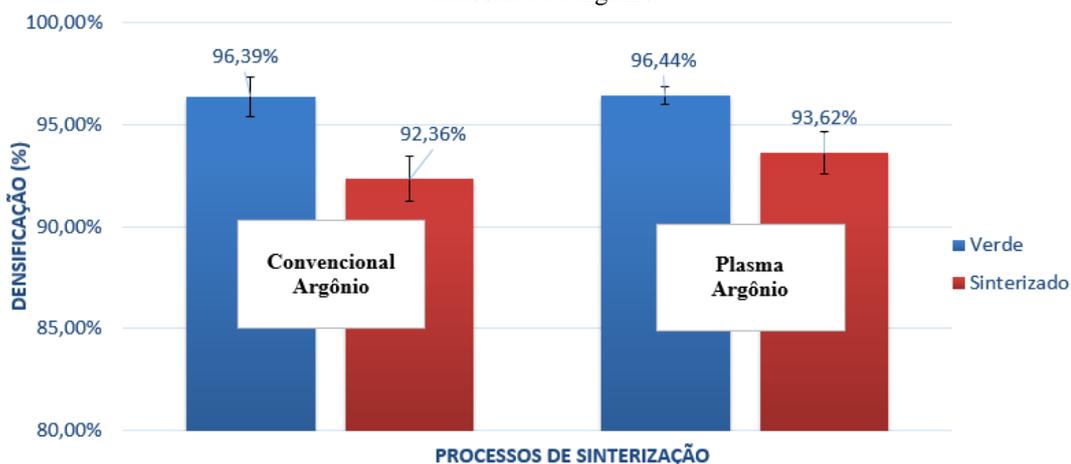
4.2 DENSIFICAÇÃO NOS PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO

Os resultados a seguir indicam o quanto as amostras se densificaram de acordo com cada processo de sinterização em estudo, ou seja, a densificação influencia diretamente na quantidade de poros. Amostras com completa densificação são isentas de porosidade.

4.2.1 Atmosfera de argônio

A Figura 16 apresenta os resultados das densificações das amostras verdes e sinterizadas nos processos convencional e a plasma em atmosfera de argônio.

Figura 16 - Média das densificações das amostras verdes e sinterizadas nos processos de sinterização com atmosfera de argônio.



Fonte: Autoria própria.

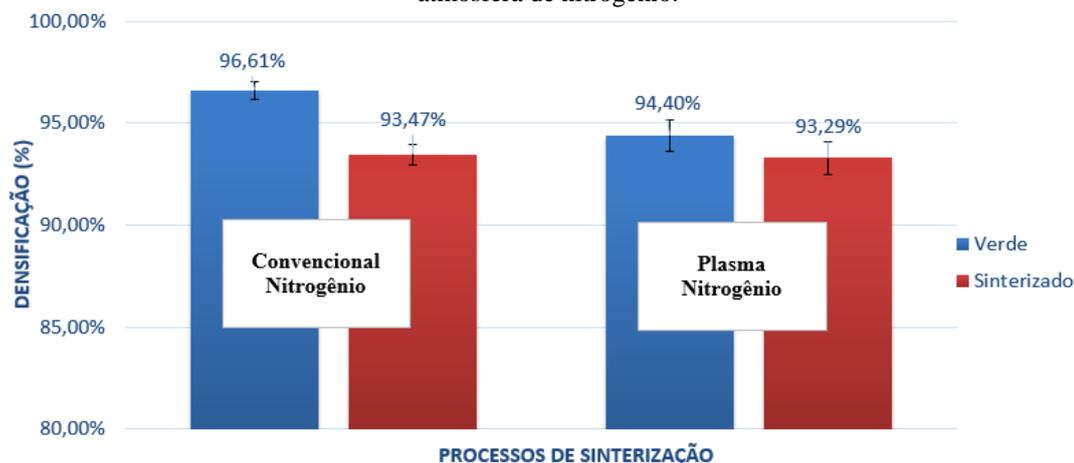
Tais resultados apresentados na Figura 16, através da comparação dos processos convencional e a plasma em atmosfera de argônio, evidenciam a semelhança entre ambos os processos (diferença de apenas 1% na densificação dos sinterizados), resultando em amostras sinterizadas com faixas de valores entre 92,36 e 93,62%, sendo o restante proporcional a quantidade de poros em sua microestrutura.

4.2.2 Atmosfera de nitrogênio

A Figura 17 apresenta os resultados das densificações das amostras verdes e sinterizadas nos processos convencional e a plasma em atmosfera de nitrogênio.

Comparando os resultados (Figura 17), ficou clara a diferença entre as densificações das amostras verdes, para ambos os processos utilizados, não sendo vista como um fator crítico para o resultado da sinterização. A utilização de um pó com granulometria variada pode justificar a diferença desses resultados. Os valores de densificação das amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio foram praticamente os mesmos para ambos os métodos, ficando em torno de 93%.

Figura 17 - Média das densificações das amostras verdes e sinterizadas nos processos de sinterização com atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Atmosfera de hidrogênio

A Figura 18 apresenta os resultados das densificações das amostras verdes e sinterizadas no processo de sinterização a plasma com atmosfera de hidrogênio.

Figura 18 - Média das densificações das amostras verdes e sinterizadas no processo a plasma com hidrogênio.



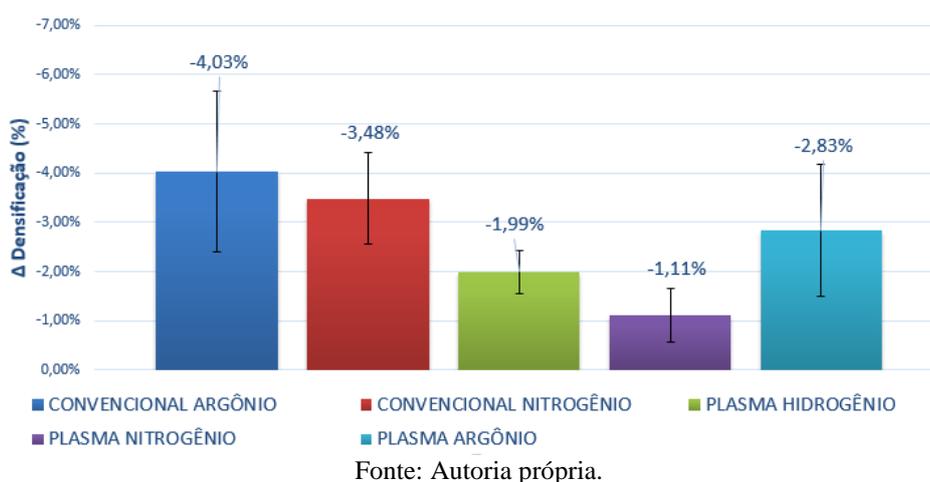
Fonte: Autoria própria.

Assim como nos outros métodos em estudo, a densificação dos sinterizados, no processo a plasma com atmosfera de hidrogênio foi considerada satisfatória, conforme Figura 18, apresentando resultado levemente inferior, 92,63%. Contudo, tal resultado mostrou ser inferior aos resultados de densificação obtidos no plasma com as outras atmosferas em estudo.

4.2.4 Diferença entre as densificações nos diferentes processos

A Figura 19 apresenta os resultados do cálculo das diferenças das médias de densificação entre as amostras verdes e sinterizadas para todos os processos de sinterização estudados.

Figura 19 - Diferença das médias de densificação entre as amostras verdes e sinterizadas.



Através da análise dos resultados obtidos para todos os processos de sinterização realizados, foi verificado a redução da média das densificações das amostras sinterizadas, quando comparadas com as verdes, condicionadas ao aumento volumétrico decorrente do tratamento, que podem ser justificados por estudos de Pieczonka *et al*, 2005, ou seja, pela presença de uma camada passivadora de óxidos na superfície do pó, e na qual, de difícil redução, podendo afetar a interdifusão entre as partículas.

As diferenças das médias das densificações entre as amostras verdes e sinterizadas, conforme Figura 19, indicam uma análise qualitativa dos processos de sinterização. As menores variações apresentadas, resultantes de todos os processos a plasma realizados, quando comparadas com o processo convencional, podem ser evidenciadas pelo efeito do bombardeamento direto dos íons com a superfície das amostras, causando o aumento de sua densificação.

4.3 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A Tabela 6 apresenta os elementos presentes nas amostras sinterizadas nos diferentes processos de sinterização.

Segundo a análise quantitativa dos elementos químicos constituintes da matriz de alumínio dos corpos de prova sinterizados, demonstrados na Tabela 6, foi possível confirmar a presença em maiores quantidades de zinco nas amostras tratadas convencionalmente quando comparadas com o plasma. Tal fenômeno pode ser decorrência de uma ineficiente degradação do estearato de zinco. Em contrapartida, a presença de outros elementos restantes já era esperada, sendo considerados como impurezas do pó utilizado.

Tabela 6 - Análise química das amostras sinterizadas nos diferentes processos (% em peso).

	Al (%)	Fe (%)	Zn (%)	Si (%)	Mg (%)	Elementos Residuais (%)
Convencional Argônio	95,17	0,33	1,738	0,623	0,131	2,008
Convencional Nitrogênio	97,79	0,365	0,501	0,228	0,06	1,056
Plasma Hidrogênio	97	0,331	0,079	0,564	0,131	1,895
Plasma Nitrogênio	97	0,293	0,068	0,570	0,130	1,939
Plasma Argônio	97	0,325	0,075	0,563	0,131	1,906

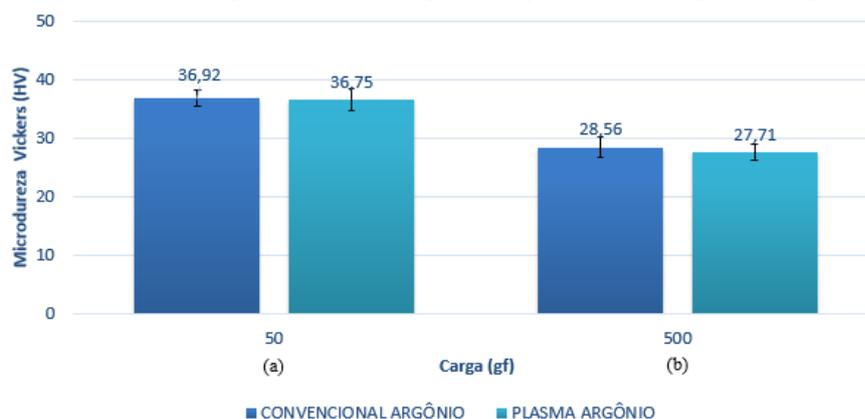
4.4 MICRODUREZAS VICKERS

4.4.1 Atmosfera de argônio

Medidas na face

A Figura 20 apresenta as médias das microdurezas medidas na face das amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de argônio.

Figura 20 - Média das microdurezas medidas na face das amostras para os processos de sinterização com atmosfera de argônio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.



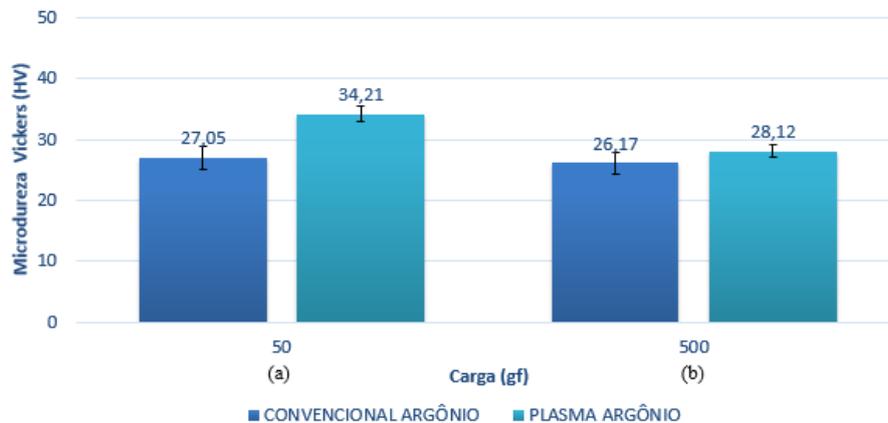
Fonte: Autoria própria.

Nesta Figura 20, todos os resultados das médias de microdurezas obtidos através das identificações realizadas na face das amostras, para ambos os processos, sob a presença da atmosfera de argônio, apresentaram comportamentos semelhantes, tendo uma microdureza próxima à superfície de aproximadamente 36 HV0,05. Como pode se observar, os valores medidos para cargas maiores, foram menores, em torno de 28 HV0,5. Isto deve-se à possibilidade de as amostras sofrerem uma maior densificação na superfície do que em seu substrato.

Medidas na seção transversal

A Figura 21 apresenta as médias das microdurezas medidas na seção transversal das amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de argônio.

Figura 21 - Média das microdurezas medidas na seção transversal das amostras para os processos de sinterização com atmosfera de argônio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.



Fonte: Autoria própria.

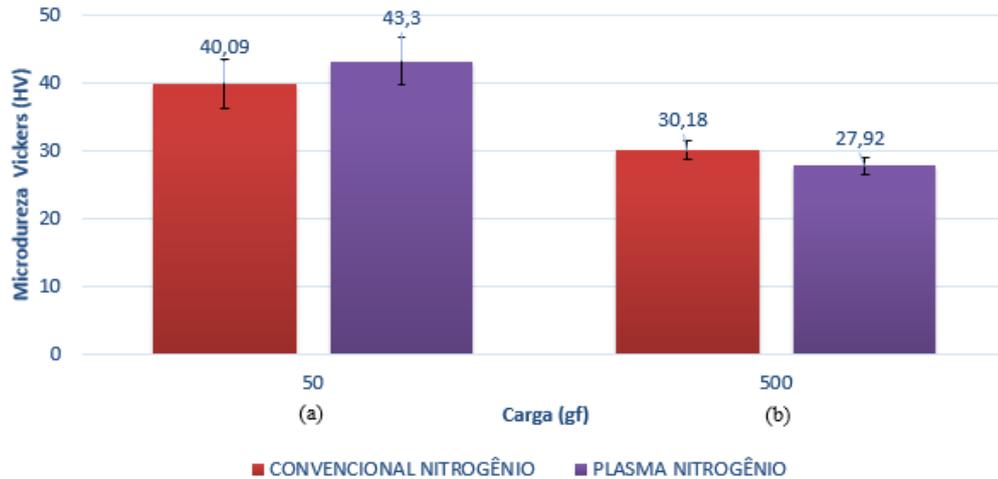
O maior resultado apresentado da média das microdurezas na seção transversal para o processo a plasma com argônio (34,21 HV0,05), conforme Figura 21, pareceu ser influenciado pela homogeneidade de toda a microestrutura, semelhante ao valor medido próximo a superfície da face da amostra (36,75 HV0,05) da Figura 20.

4.4.2 Atmosfera de nitrogênio

Medidas na face

A Figura 22 apresenta as médias das microdurezas medidas na face das amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de nitrogênio.

Figura 22 - Média das microdurezas medidas na face das amostras para os processos de sinterização com atmosfera de nitrogênio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.



Fonte: Autoria própria.

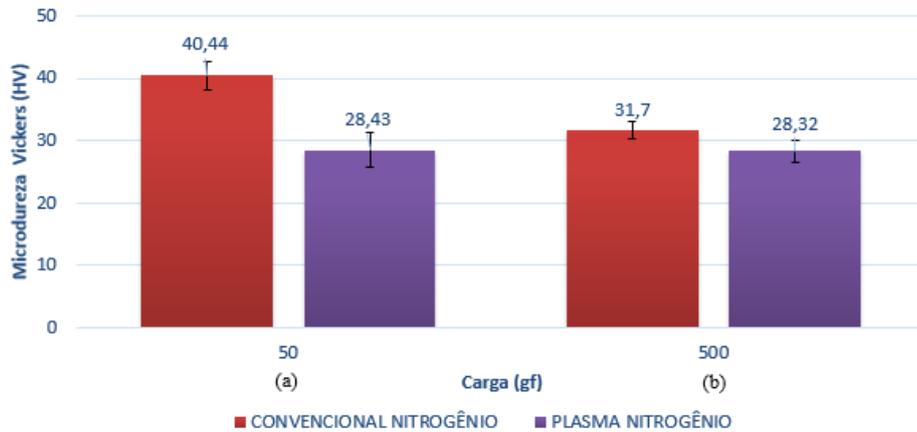
Para as sinterizações realizadas em atmosfera de nitrogênio a (Figura 22), representa os maiores resultados de microdurezas quando comparados com os outros processos, sendo destacado o valor 43,3 HV_{0,05} medido na amostra processada a plasma. Da mesma forma, que o valor de 27,92 HV_{0,5} não pareceu ser o resultado mais desejado, por ser um dos menores valores apresentados. A possibilidade de haver um gradiente de temperatura nas amostras, citado por Souza Júnior *et al*, 2000, que faz com que a superfície tenha temperatura maior do que o substrato, em decorrência do bombardeamento iônico superficial, pode dificultar o processo de difusão dos elementos constituintes da atmosfera de nitrogênio para o seu interior, resultando em um interior mais macio do que a superfície, e com isso, caracterizando o menor resultado medido. Tal fenômeno pode ser resultante também da formação de nitretos na superfície das amostras ou à maior densificação superficial gerada pelo bombardeamento direto dos íons de nitrogênio, que também pode aumentar a dureza desta região.

Medidas na seção transversal

A Figura 23 apresenta as médias das microdurezas medidas na seção transversal das amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de nitrogênio.

O valor de 40,44 HV_{0,05} apresentado na Figura 23, para a sinterização convencional com nitrogênio, comprova a efetividade do processo de difusão dos átomos de N₂ para o interior das amostras, pois os resultados são semelhantes aos medidos na superfície da mesma.

Figura 23 - Média das microdurezas medidas na seção transversal das amostras para os processos de sinterização com atmosfera de nitrogênio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.



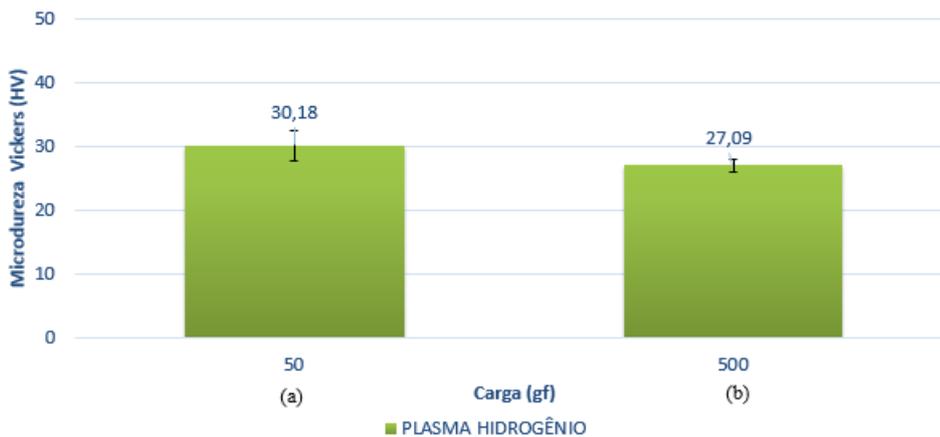
Fonte: Autoria própria.

4.4.3 Atmosfera de hidrogênio

Medidas na face

A Figura 24 apresenta as médias das microdurezas medidas na face das amostras sinterizadas a plasma com atmosfera de hidrogênio.

Figura 24 - Média das microdurezas medidas na face das amostras para o processo de sinterização a plasma com atmosfera de hidrogênio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.



Fonte: Autoria própria.

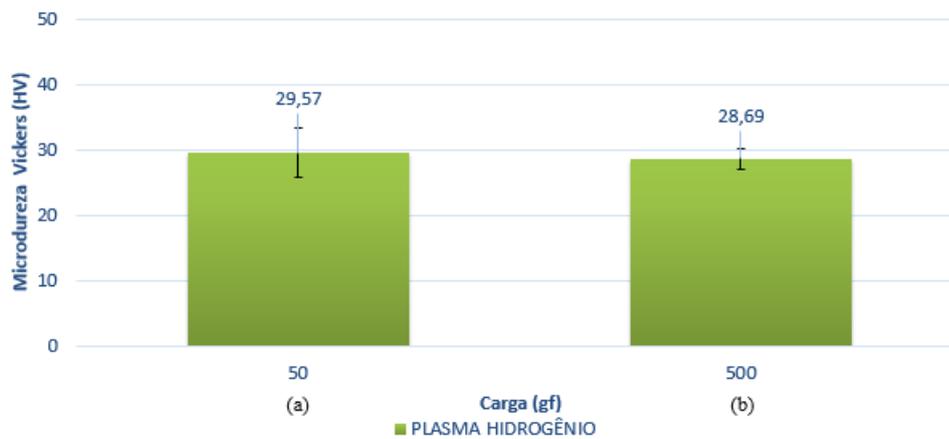
Para as amostras sinterizadas a plasma em atmosfera de hidrogênio, os resultados demonstrados na Figura 24 foram bem recebidos, visto que a atmosfera de hidrogênio pode ser prejudicial às amostras de alumínio durante a sinterização (SCHAFFER *et al*, 2005). Um ponto positivo para este processo foi a homogeneidade apresentada em toda a microestrutura, quando

houve a comparação dos valores de microdurezas para ambas as cargas (30,18 HV0,05 e 27,09 HV0,5).

Medidas na seção transversal

A Figura 25 apresenta as médias das microdurezas medidas na seção transversal das amostras sinterizadas a plasma com atmosfera de hidrogênio.

Figura 25 - Média das microdurezas medidas na seção transversal das amostras para o processo de sinterização a plasma com hidrogênio. (a) com carga de 50 gf e (b) com carga de 500 gf.



Fonte: Autoria própria.

Por fim, os valores apresentados na Figura 25, também podem ser influenciados pela homogeneidade da microestrutura das amostras, devido a semelhança dos valores entre a superfície e o substrato dos corpos de prova.

4.5 RELAÇÃO ENTRE DENSIFICAÇÃO E MICRODUREZA NOS DIFERENTES PROCESSOS

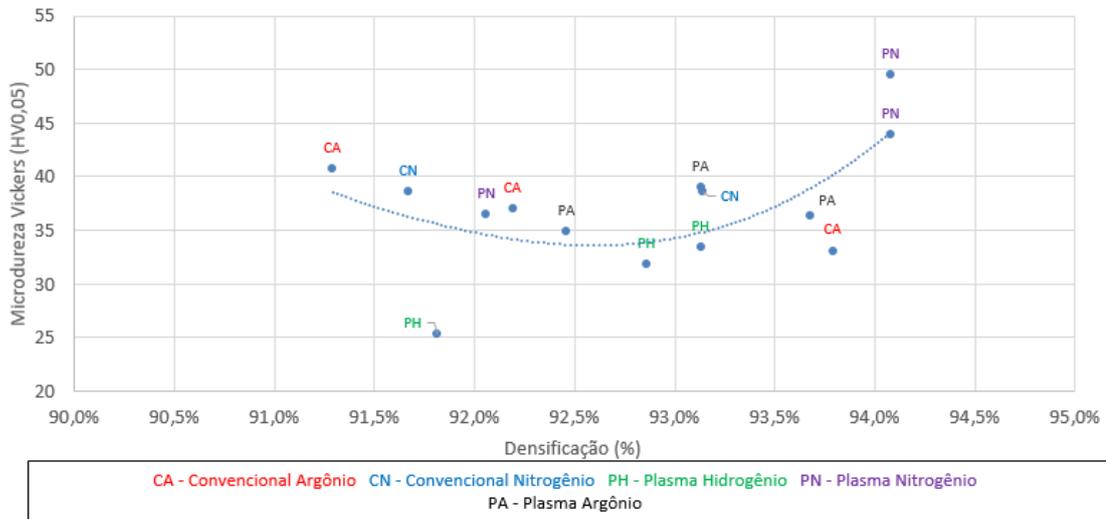
A Figura 26 apresenta a relação densificação (%) versus microdureza (HV0,05) da face para todos os processos de sinterização em estudo.

Nela constam as amostras sinterizadas nos diferentes processos realizados neste trabalho, sendo que uma análise global foi necessária para esclarecimento da relação densificação versus microdureza medidos na região superficial de tais amostras.

As influências das atmosferas de sinterização impostas aos sinterizados foram claramente observadas através da linha de tendência inserida no gráfico, visto que, para regiões abaixo dessa linha, foi possível identificar os menores resultados de microdurezas apresentados

pela ação do hidrogênio. Segundo Schaffer *et al*, 2005, ASM Handbook 1998, Pieczonka *et al*, 2005, o hidrogênio, quando utilizado como atmosfera de tratamento, reduz fortemente a contração das amostras, prejudicando com isso a eficiência da densificação e diretamente o processo de sinterização. Todos esses efeitos negativos, afetam a resistência mecânica dos sinterizados, tendo seus baixos valores de microdureza e densificação comprovados nesta análise.

Figura 26 - Relação entre densificação e microdureza para os processos de sinterização.



Fonte: Autoria própria.

De forma contrária, para a região acima da linha de tendência, o destaque foi dado às amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio, cuja utilização desta atmosfera resultou em melhores valores de microdureza e densificação, sendo um efeito positivo para o processo. A grande afinidade do nitrogênio em difundir-se para o substrato de alumínio, com a possível formação de nitretos em sua microestrutura, pode comprovar os melhores resultados obtidos na sinterização (PIECZONKA *et al*, 2005), (SCHAFFER *et al*, 2005).

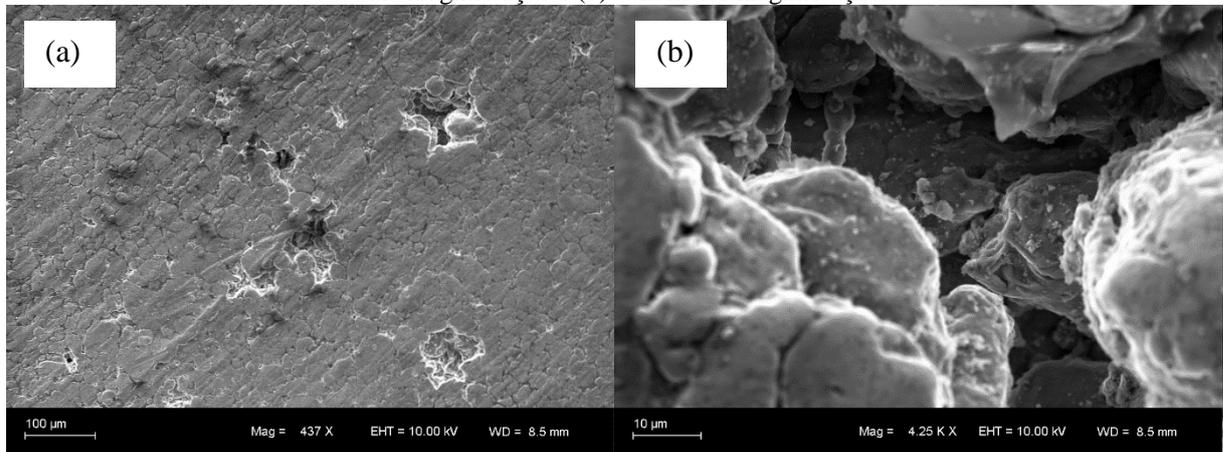
No plasma, tanto o argônio quanto o nitrogênio promoveram bons resultados de microdureza e densificação, pois o efeito gerado pelo bombardeamento iônico superficial, pode provocar o selamento da porosidade superficial, densificando conseqüentemente essa região e também, agregando resistência mecânica aos compactados. De forma detalhada, Consoni *et al* (2007) estudou os efeitos de tal selamento em amostras de ferro puro.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

4.6.1 Imagens de MEV – SE

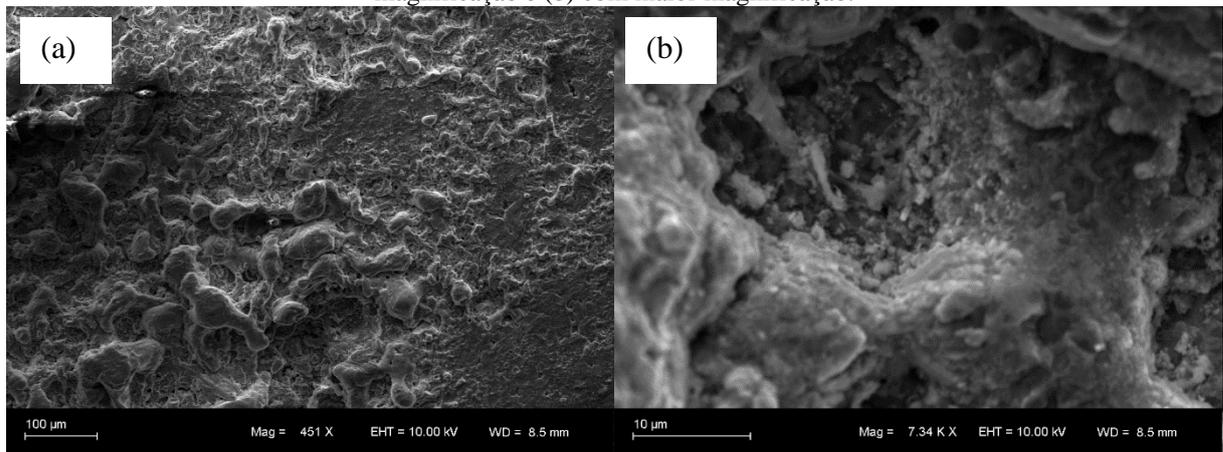
A Figura 27 e a Figura 28 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundários para as amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de argônio, respectivamente. As imagens apresentadas são de pontos aleatórios da superfície das amostras, especialmente de regiões onde os poros se destacam visivelmente.

Figura 27 – Imagens obtidas por MEV – SE para a amostra sinterizada convencionalmente com argônio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Imagens obtidas por MEV – SE para a amostra sinterizada a plasma com argônio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.



Fonte: Autoria própria.

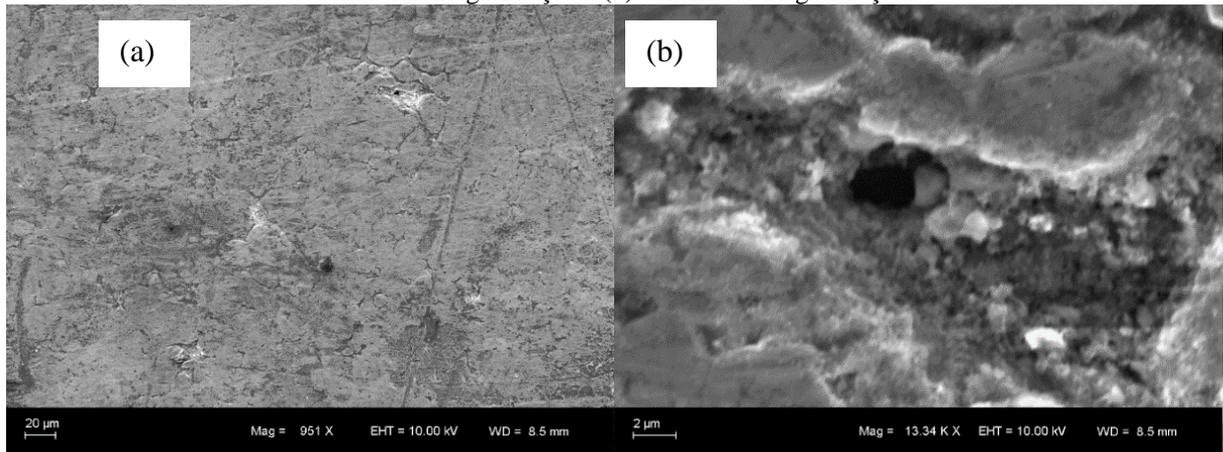
Na Figura 27(a) foi possível visualizar uma superfície de forma mais homogênea. Contudo, destacou-se a presença de grandes poros dispostos em diferentes regiões.

A Figura 27(b) se trata de uma imagem com maior magnificação de um dos poros presentes na Figura 27(a). Tais poros são de formato irregular e com tamanho aproximado de 100 μm .

A superfície apresentada na Figura 28(a) possui grandes irregularidades, pois o efeito do processo a plasma implicou diretamente em seu aspecto. Seus poros, conforme Figura 28(b), diferem dos poros das amostras sinterizadas convencionalmente (Figura 27b), cuja a deformação plástica gerada pelo bombardeamento iônico ficou evidenciada, provocando o seu parcial selamento.

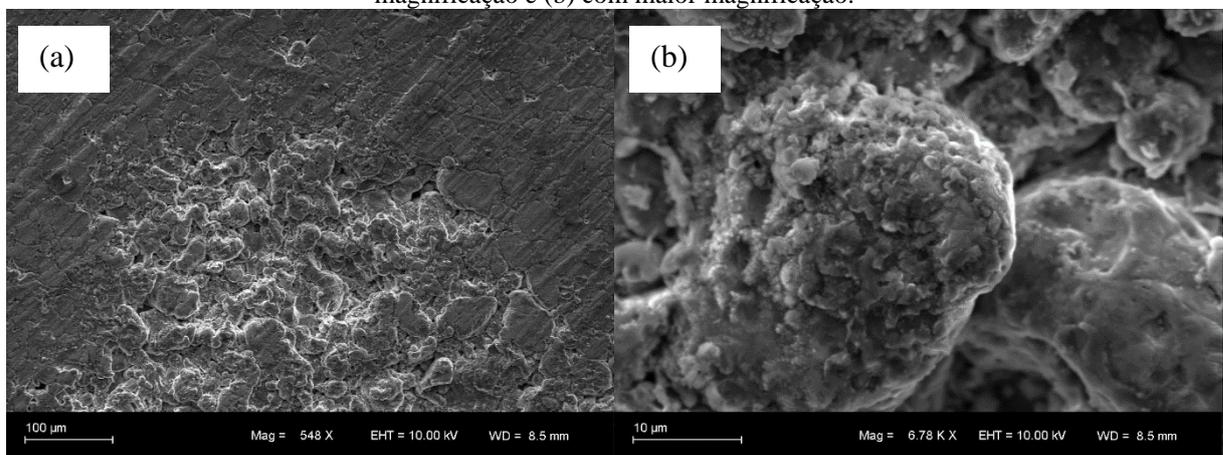
A Figura 29 e a Figura 30 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundários para as amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

Figura 29 - Imagens obtidas por MEV – SE para a amostra sinterizada convencionalmente com nitrogênio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Imagens obtidas por MEV – SE para a amostra sinterizada a plasma com nitrogênio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.

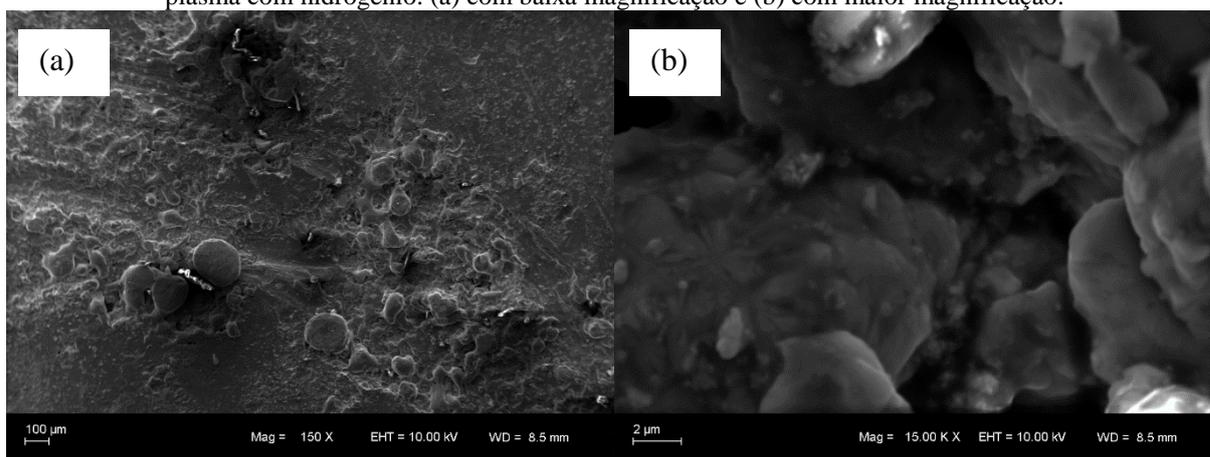


Fonte: Autoria própria.

A sinterização com atmosfera de nitrogênio foi capaz de proporcionar à superfície das amostras os mesmos efeitos que o argônio, assim como os efeitos do bombardeamento iônico repetem-se em mesma escala.

A Figura 31 apresenta as imagens obtidas por MEV - SE para as amostras sinterizadas a plasma com atmosfera de hidrogênio.

Figura 31 - Imagens obtidas por MEV com detector de elétrons secundários para o processo de sinterização a plasma com hidrogênio. (a) com baixa magnificação e (b) com maior magnificação.



Fonte: Autoria própria.

Através da análise das imagens adquiridas por MEV-SE, apresentadas nas Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30 e Figura 31, foi possível identificar os diferentes efeitos causados na microestrutura das amostras sinterizadas pela ação de ambos os processos, bem como, a presença de poros irregulares de diferentes tamanhos. De certa forma, as imagens sugerem a interdifusão das partículas de pó, caracterizando a eficiência dos processos em estudo.

4.6.2 Imagens de MEV – BSE e seus respectivos espectros (EDS)

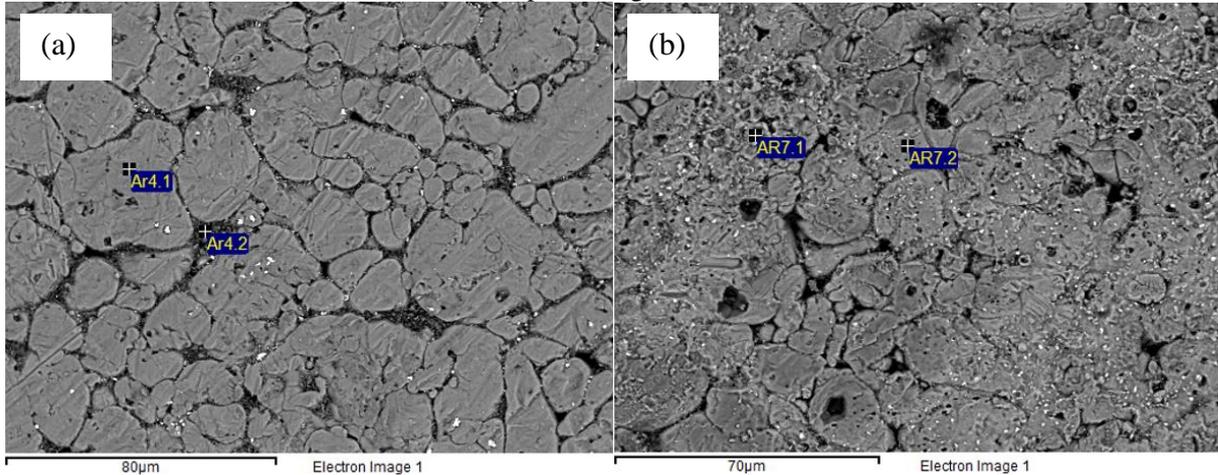
A Figura 32 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons retroespalhados para as amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de argônio.

Com a análise desta figura foi possível identificar os contornos de grãos bem detalhados, remetendo a eficiência do processo de sinterização. Também, foi possível identificar poros situados nesses contornos, com formatos irregulares e de diferentes tamanhos.

Através da comparação entre as imagens geradas por BSE, na Figura 32, foi possível identificar certa diferença na morfologia superficial das amostras. A microestrutura resultante

da Figura 32(a) possui aspecto mais homogêneo e regular, enquanto a Figura 32(b) é composta por inúmeras imperfeições decorrentes de deformações plásticas impostas pelo bombardeamento iônico.

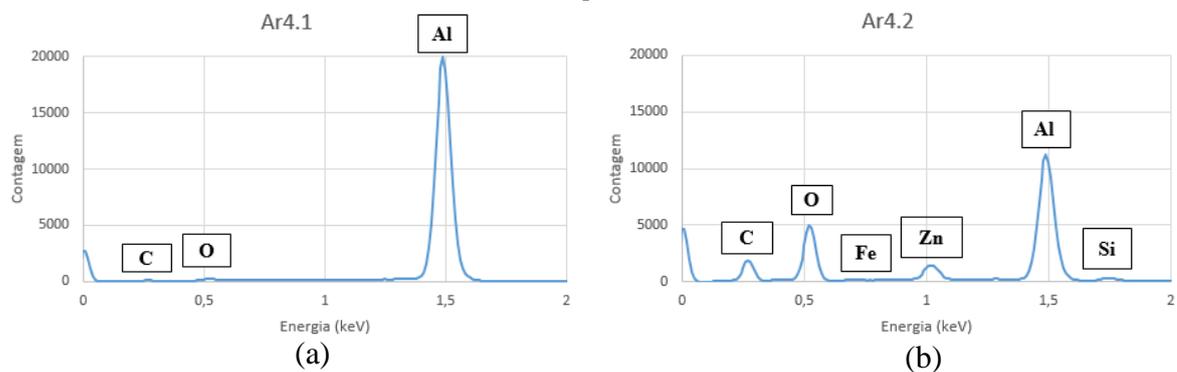
Figura 32 - Imagens obtidas por MEV com detector de elétrons retroespalhados. (a) convencional argônio e (b) plasma argônio.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 33 apresenta os respectivos espectros gerados pela microanálise química elementar (EDS) dos pontos localizados na microestrutura da amostra da Figura 32(a).

Figura 33 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização convencional com argônio. (a) ponto Ar4.1 e (b) ponto Ar4.2.

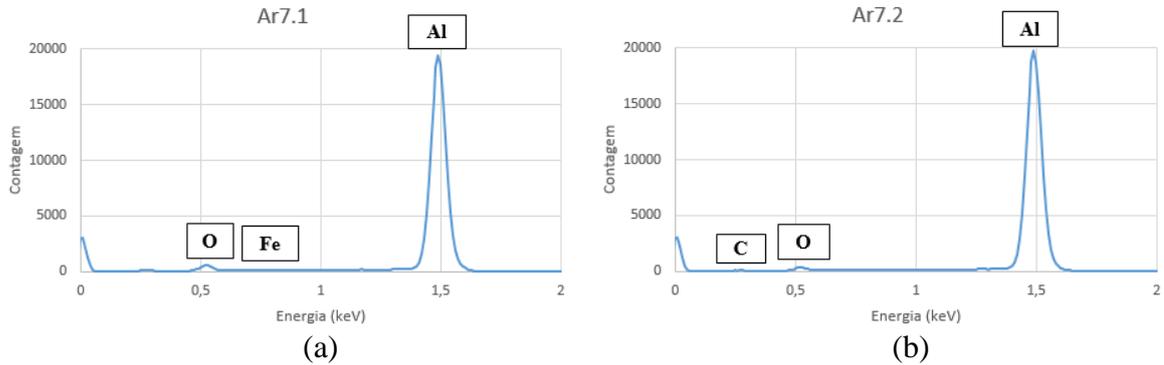


Fonte: Autoria própria.

As amostras sinterizadas convencionalmente em atmosfera de argônio apresentaram certa quantidade de zinco na sua microestrutura, sendo os outros elementos restantes constituídos de óxidos de alumínio e impurezas.

A Figura 34 apresenta os espectros (EDS) dos pontos localizados na microestrutura da amostra da Figura 32(b). Conforme esta figura, foi possível identificar apenas os picos referentes a matriz de alumínio, bem como, os óxidos nela presentes.

Figura 34 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização a plasma com argônio. (a) ponto Ar7.1 e (b) ponto Ar7.2.

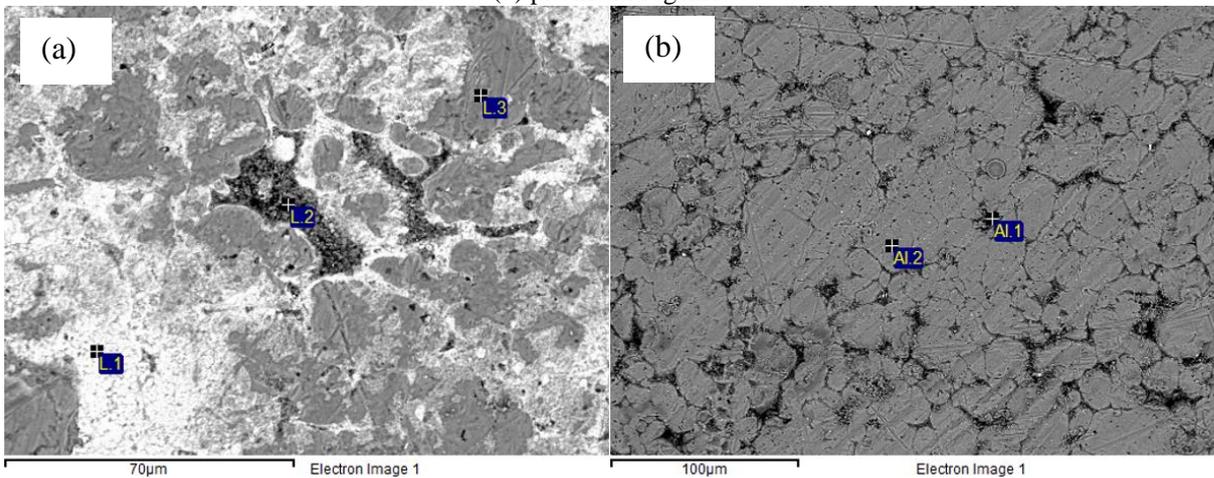


Fonte: Autoria própria.

A Figura 35 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons retroespalhados para as amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de nitrogênio.

Assim como apresentado nas imagens obtidas por MEV - BSE (Figura 32), para as sinterizações realizadas com atmosfera de nitrogênio (Figura 35), os contornos de grãos e porosidades também são destacados.

Figura 35 - Imagens obtidas por MEV com detector de elétrons retroespalhados. (a) convencional nitrogênio e (b) plasma nitrogênio.

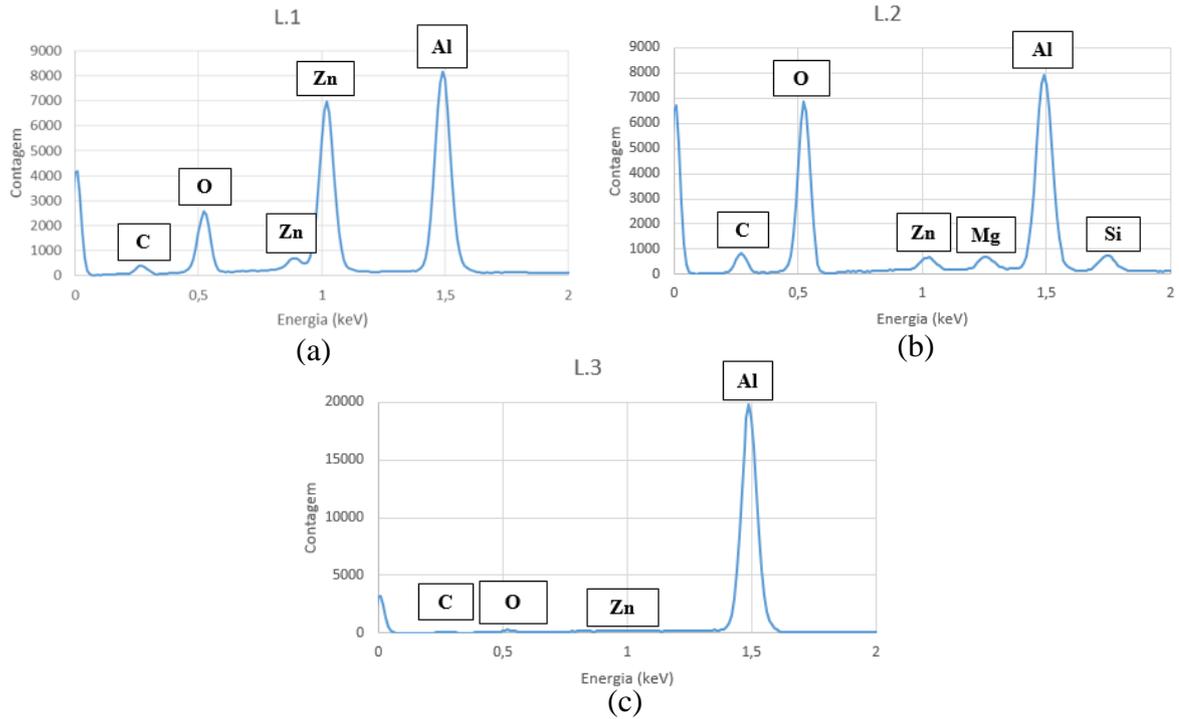


Fonte: Autoria própria.

A Figura 36 apresenta os respectivos espectros gerados pela microanálise química elementar (EDS) dos pontos localizados na microestrutura da amostra da Figura 35(a).

Com esta análise foi possível observar a presença de picos de zinco, que assim como na Figura 33 (sinterização convencional), podem estar associados a uma remoção ineficiente do lubrificante estearato de zinco, durante a rampa de aquecimento.

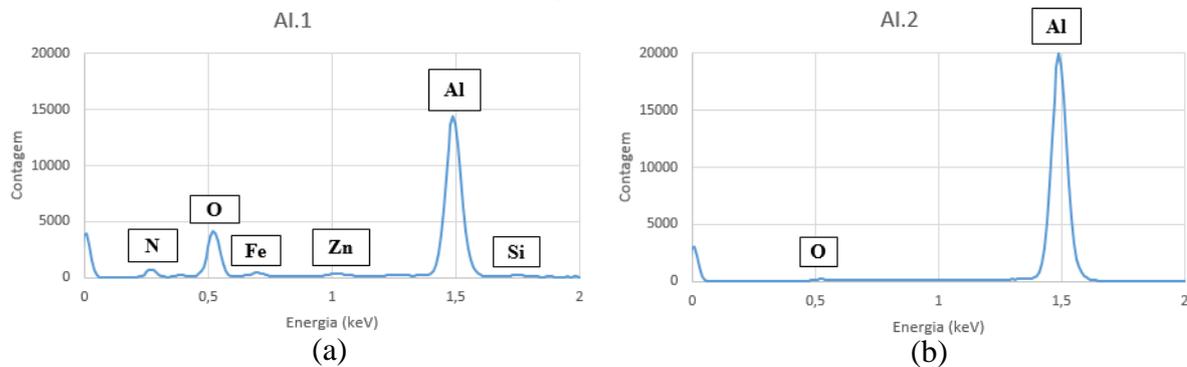
Figura 36 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização convencional com nitrogênio. (a) ponto L.1, (b) ponto L.2 e (c) ponto L.3.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 37 apresenta os espectros (EDS) dos pontos localizados na microestrutura da amostra da Figura 35(b). Os difratogramas gerados a partir desta análise apontam a presença de zinco novamente, mas em quantidade mínima. Tal fenômeno pode justificar a eficiência da degradação e extração do lubrificante na sinterização a plasma, em decorrência do *sputtering* gerado pelo bombardeamento iônico neste processo. Contudo, no processo convencional a extração não foi suficiente.

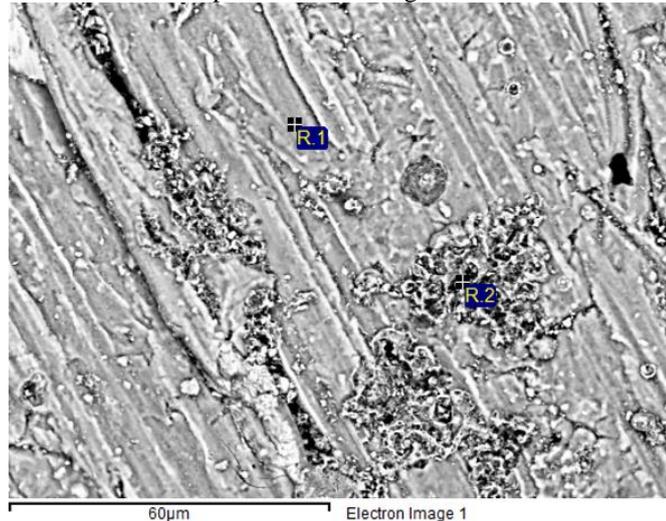
Figura 37 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização a plasma com nitrogênio. (a) ponto Al.1 e (b) ponto Al.2.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 38 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons retroespalhados para a amostra sinterizada a plasma com atmosfera de hidrogênio. Através da análise desta imagem foi possível identificar uma superfície contendo vários poros, e, uma superfície bem irregular, devido à ação direta do bombardeamento iônico.

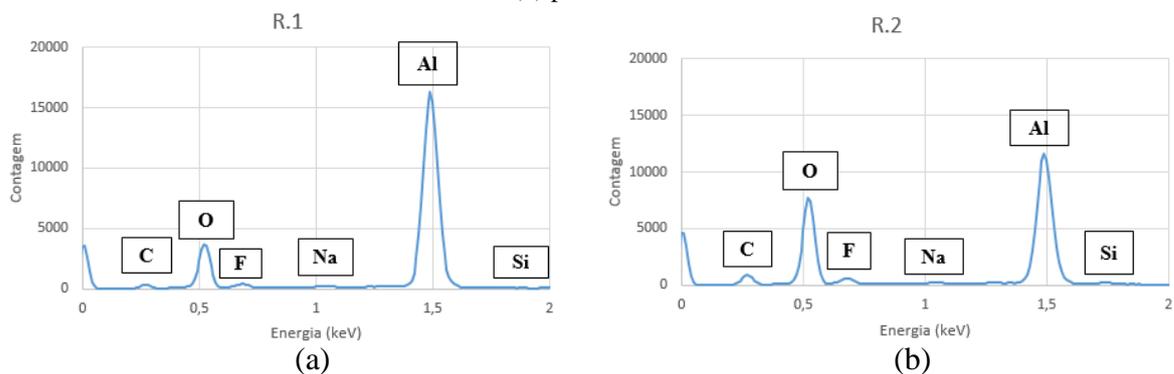
Figura 38 - Imagem obtida por MEV com detector de elétrons retroespalhados para processo de sinterização a plasma com hidrogênio.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 apresenta os espectros (EDS) dos pontos localizados na microestrutura da amostra da Figura 38.

Figura 39 - Espectros obtidos por EDS para o processo de sinterização a plasma com hidrogênio. (a) ponto R.1 e (b) ponto R.2.



Fonte: Autoria própria.

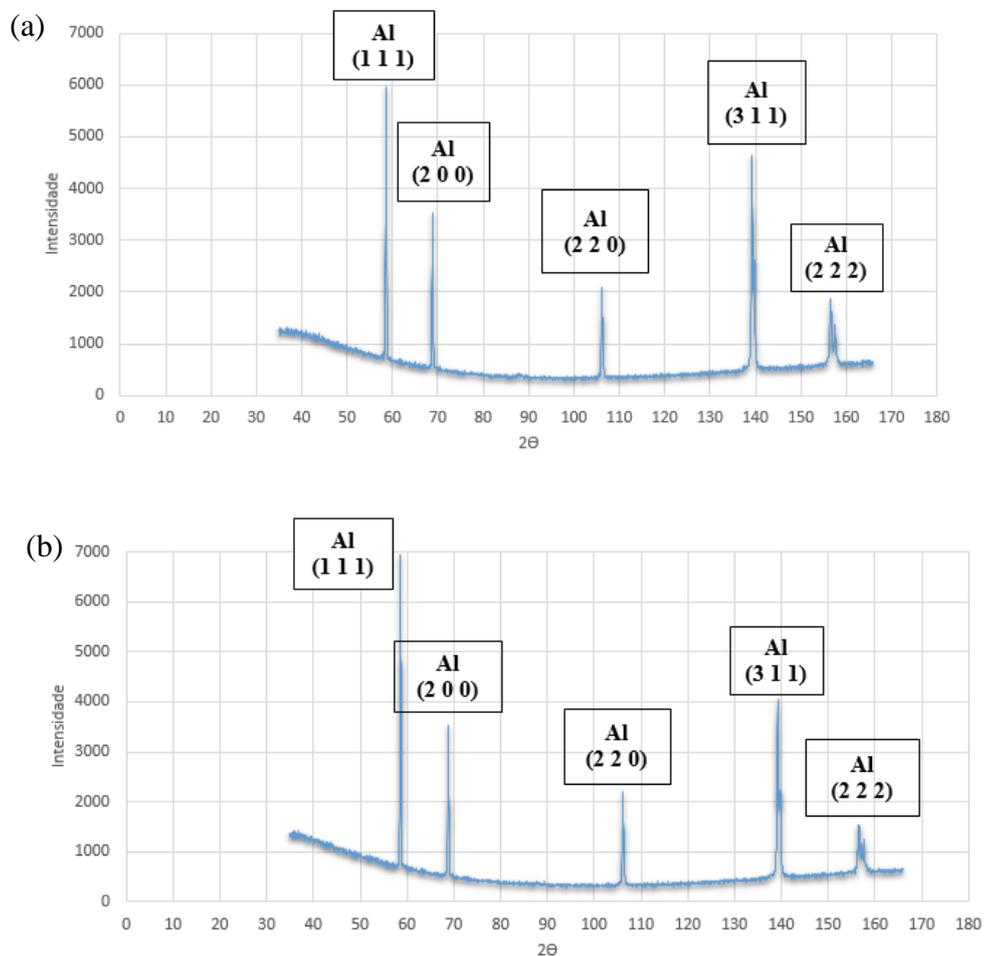
A partir das análises de EDS, foi possível identificar a presença de elementos como oxigênio em todas as amostras em estudo, e para cada processo realizado, o que explica de fato a avides química do alumínio pelo oxigênio formando óxidos em toda sua matriz.

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 40 apresenta os difratogramas gerados pela análise DRX das amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de argônio.

Através da análise da Figura 40, não foi possível identificar a formação de fases na microestrutura das amostras após as sinterizações em atmosfera de argônio. Foi percebido apenas picos característicos do alumínio puro.

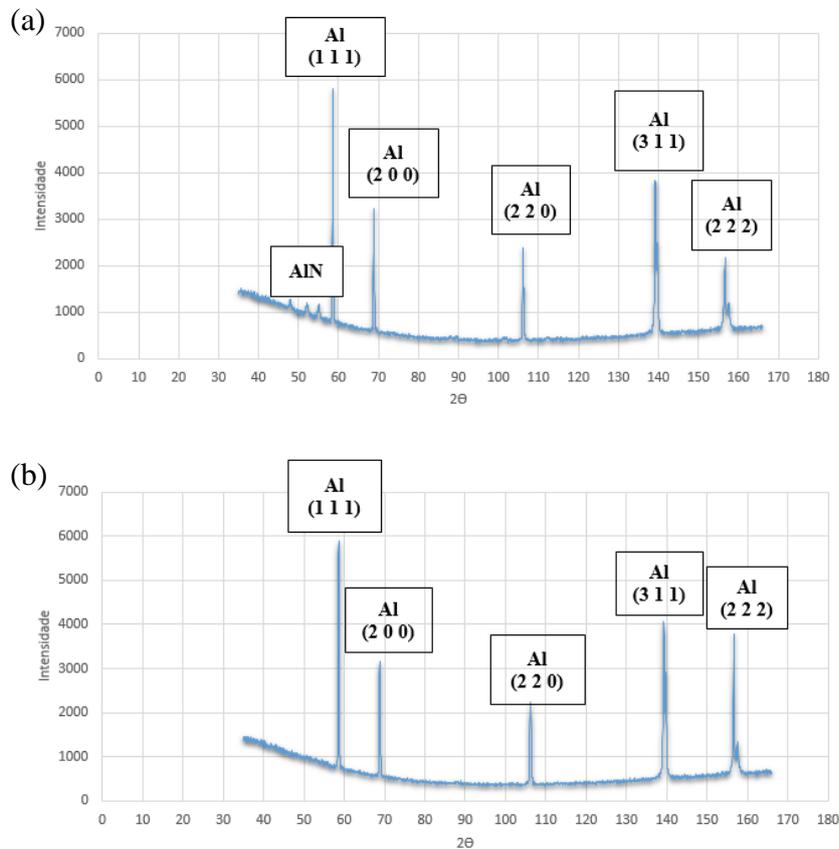
Figura 40 - Difratogramas obtidos para os processos de sinterização. (a) convencional argônio e (b) plasma argônio.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 41 apresenta os difratogramas das amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma com atmosfera de nitrogênio. A análise da Figura 41(a) indica a formação de nitretos de alumínio durante a sinterização convencional com atmosfera de nitrogênio, sendo justificados pela presença de três picos característicos no difratograma em estudo.

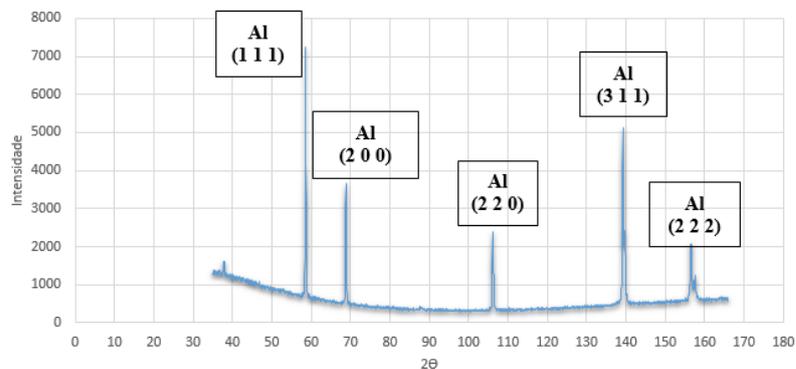
Figura 41 - Difratomogramas obtidos para os processos de sinterização. (a) convencional nitrogênio e (b) plasma nitrogênio.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 42 apresenta o difratograma da amostra sinterizada a plasma com atmosfera de hidrogênio. A análise desta não indica a formação de fases durante o processo de sinterização.

Figura 42 - Difrátograma obtido para o processo de sinterização a plasma com hidrogênio.



Fonte: Autoria própria.

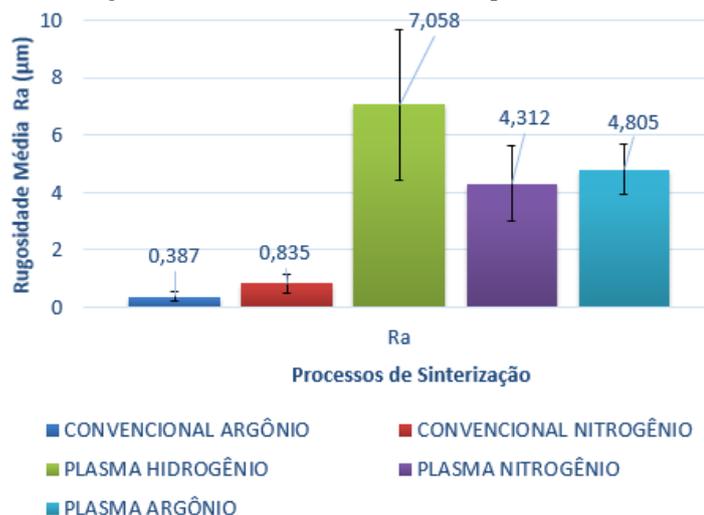
Resumidamente, os difratogramas gerados pela análise de difração de raios-x, Figura 40, Figura 41, Figura 42 mostraram semelhança quando comparados, com exceção ao pico de nitreto de alumínio identificado na Figura 41(a), para o processo de sinterização convencional com nitrogênio. Com base nesses resultados, esperava-se também a formação de nitretos de alumínio no processo a plasma com nitrogênio, levando-se em conta seus melhores resultados de dureza encontrados, o que não aconteceu. No entanto, esses maiores resultados de dureza podem estar associados a uma maior densificação superficial nas amostras, agregando maior resistência mecânica nesta região.

4.8 RUGOSIDADE MÉDIA

A Figura 43 apresenta o gráfico gerado pelos valores de rugosidade média (Ra) medidos nas superfícies das amostras sinterizadas para todos os processos estudados.

A análise deste gráfico indica os maiores valores de rugosidade superficial para os processos de sinterização realizados no plasma, estando de acordo com os resultados já apresentados nas imagens obtidas por MEV, ou seja, justificando as modificações superficiais produzidas pelo bombardeamento iônico.

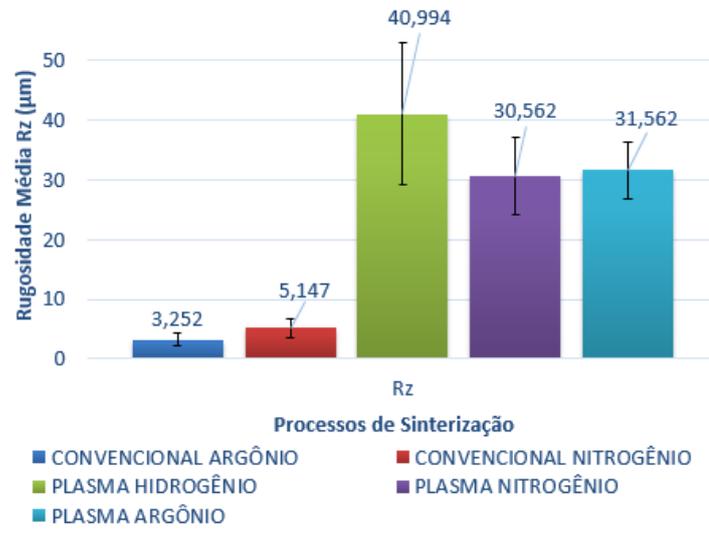
Figura 43 - Rugosidade média (Ra) nos diferentes processos de sinterização.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 44 apresenta o gráfico gerado pelos valores de rugosidade média (Rz) medidos nas superfícies das amostras sinterizadas para todos os processos. Os maiores valores indicados no gráfico, novamente, são decorrentes dos processos a plasma, que tendem a gerar alta irregularidade superficial.

Figura 44 - Rugosidade média (Rz) nos diferentes processos de sinterização.



5 CONCLUSÕES

Através deste trabalho foi possível desenvolver um processo para a sinterização a plasma do alumínio, bem como avaliar a influência da atmosfera gasosa nos diferentes processos de sinterização utilizados. Também foi possível comparar seus resultados com os obtidos pelo processo de sinterização convencional em forno resistivo.

Todas as amostras verdes apresentaram diferenças nos valores de densificação. A utilização de um material com granulometria heterogênea pode justificar tal comportamento. Contudo, os resultados obtidos não impactaram significativamente na densificação final dos sinterizados.

Quando o argônio foi utilizado como atmosfera de sinterização, o processo convencional foi capaz de produzir amostras sinterizadas com 92,36% de densificação, enquanto que, com o plasma a densificação final foi 93,62%. Com a atmosfera de nitrogênio, as amostras sinterizadas convencionalmente e a plasma apresentaram densificação de 93,47% e 93,29%, respectivamente. Após a sinterização a plasma com atmosfera de hidrogênio, as amostras apresentaram densificação de 92,63%.

Com isso, pode-se concluir que os resultados de densificação das amostras sinterizadas, utilizando diferentes composições gasosas, mostraram ser semelhantes, no entanto, destacaram-se os menores resultados obtidos para processo convencional com atmosfera de argônio e para o processo a plasma com atmosfera de hidrogênio.

A densificação das amostras foi reduzida (entre 1 a 4%) após a sinterização para todos os processos estudados, o que já era esperado devido à camada de óxidos presentes na superfície dos corpos de alumínio. Por fim, A sinterização a plasma com nitrogênio foi o processo capaz de produzir a menor redução de densificação nas amostras (1,11%), caracterizando a eficácia deste método.

A análise química revelou certa quantidade de zinco nas amostras sinterizadas convencionalmente (entre 0,5 a 1,7% em peso), podendo ser causa direta de uma ineficiente degradação e extração do lubrificante sólido (estearato de zinco) inserido nas mesmas durante o decorrer do tratamento. Em contrapartida, para as amostras tratadas no plasma foram identificados apenas 0,07% em peso deste elemento, sugerindo o melhor processo para tal.

Os valores de microdureza medidos nas amostras sinterizadas, com carga de indentação maior (500 gf), são inferiores do que os medidos com cargas menores (50 gf), indicando uma maior resistência mecânica superficial, ou seja, as amostras apresentaram uma diferença de aproximadamente 10 HV, partindo da superfície até uma região mais próxima de seu núcleo.

O processo a plasma com atmosfera de nitrogênio propiciou a obtenção de amostras com maior dureza superficial (43,3 HV), podendo ser em decorrência da densificação gerada pelo bombardeamento direto de íons de nitrogênio. Já com a atmosfera de hidrogênio, foram apresentados os piores resultados (30,18 HV), cujos os efeitos maléficos de tal atmosfera na sinterização do alumínio são justificados pela literatura, ou seja, impactando na contração das amostras e prejudicando a sinterização. Com isso, o hidrogênio deixa de ser a atmosfera mais indicada para a sinterização do alumínio.

De acordo com as análises realizadas por MEV foi possível identificar os efeitos gerados pelo bombardeamento iônico à superfície das amostras sinterizadas a plasma, caracterizados pela deformação plástica imposta à região superficial. Contudo, para as amostras tratadas convencionalmente, foi possível visualizar a manutenção de sua integridade superficial.

A partir das análises de EDS, foi possível identificar a presença de elementos como oxigênio em todas as amostras em estudo, o que explica de fato a avidez química do alumínio pelo oxigênio formando óxidos em toda sua matriz. Também foi possível identificar a presença de zinco na microestrutura das amostras sinterizadas convencionalmente, complementando os resultados obtidos na análise química. Já no plasma, a degradação e extração do lubrificante mostrou ser mais eficiente, devido à ação do *sputtering* gerado pelo bombardeamento iônico neste processo.

Os resultados de rugosidade foram confirmados nas imagens de MEV, indicando os maiores valores para as amostras processadas no plasma, em decorrência do bombardeamento iônico que tende a produzir irregularidades em sua superfície.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após concluídas as análises da influência de parâmetros do processo de sinterização a plasma em amostras de alumínio, a sugestão de novos trabalhos torna-se importante para que outros pesquisadores possam dar continuidade nesta mesma linha de pesquisa. Dentre as sugestões principais destacam-se:

- Realizar a sinterização a plasma em amostras de alumínio com adição de elementos de liga, como Mg, Cu, Si, em diferentes proporções;
- Modificar os parâmetros de processo como tempo e temperatura;
- Estudo da sinterização a plasma com a presença de fase líquida na amostra de alumínio;
- Explorar a realização de tratamentos térmicos superficiais, após a sinterização, para obtenção de melhores propriedades em geral;
- Realizar a deposição de elementos na superfície das amostras (revestimento) para aumento das propriedades tribológicas;
- Avaliar o desempenho do material sem a utilização de lubrificante durante a compactação, e caso seja necessário o seu uso, inserir outros tipos de lubrificantes, tal como ceras.
- Realizar compactação à quente do pó de alumínio;
- Explorar outras técnicas de sinterização a plasma, como por exemplo, a mudança na configuração de descargas elétricas, ou até mesmo, a utilização de gaiola catódica, que tem a função de impedir o bombardeamento direto de íons da atmosfera na superfície das amostras.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAL. Fundamentos e Aplicações do Alumínio. Associação Brasileira do Alumínio. 2007. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/site/pdf/fundamentos-do-aluminio/001.pdf>>. Acesso em: 13 Outubro 2015.
- ALVES JR, C. **Nitreção a Plasma, Fundamentos e Aplicações**. Rio Grande do Norte: EDUFRN, 2001.
- ASM HANDBOOK. **Powder Metal Technologies and Applications**. Volume 7. ASM International, 1998.
- BATISTA, V. J. **Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Materiais Metálicos por Plasma**. 1998. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- BONALDI, P. O.; SCHAEFFER, L. Obtenção de Espuma Metálica de Alumínio via Metalurgia do Pó. In: CONGRESSO INTERNACIONAL, 65., 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABM, 2010. p. 677 - 683.
- 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**. 2000. 192f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.
- CASTRO, R. H. R., BENTHEM, K. V. **Sintering Mechanisms of convention Nanodensification and field assisted processes**, Volume 35. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2013.
- CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. First ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- CONSONI, D.R., BINDER, C., PAVANATI, H.C., DE MELLO, J.D.B., KLEIN, A.N. Estudo da Porosidade Superficial e do Comportamento Tribológico de Amostras de Ferro Puro Sinterizadas por Plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, V. 26, n. 3, 117 – 120, 2007.
- FUCHS, H.C. **Estudo do Tamanho de Grão em Amostras de Ferro Sinterizadas em Descarga Elétrica de Cátodo Oco**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- GARCIA, T., BITTENCOURT, E. Plasma: Tecnologia Limpa. 3rd Amazonic Green Materials Meeting. Manaus, 2010.
- GERMAN, R.M. **Powder Metallurgy Science**, 2nd ed., Metal Powder Industries, Federation, Princeton, 1997.
- KANG, S. J. L. **Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure**. Oxford: Elsevier Butterworth Heinemann, 2005.
- KHRAISAT, W. JADAYIL, W. A. Strengthening aluminum scrap by alloying with iron. **Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering**, V. 4, p. 372-377, 2010.

- LAWALL, I.T. **Estudo do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro em Descarga Elétrica na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado**. 2001. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- LOURENÇO, J.M. **Evolução Microestrutural de Ferro Puro e Ligas Ferrosas Sinterizadas por Plasma**. 2004. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- 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. In: Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação – COBEF, 2., 2003, Uberlândia, MG. **Anais...** Uberlândia: COBEF, 2003. CD-Rom.
- LOURENÇO, J.M.; MALISKA, A. M.; MUZART, J. L. R. Sinterização por plasma de Fe-0,7P usando as configurações catodo e anodo-catodo confinadas. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM, 2., 2002; JOÃO PESSOA, PB. **Anais...** João Pessoa: CONEM, 2002. CD-Rom.
- LUMLEY, R. **Fundamentals of aluminium metallurgy: Production, processing and applications**. First ed. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2011.
- MAFRA, M. **Estudos dos Mecanismos de Limpeza por Plasma: Interação Pós-Descarga Ar-O₂ e Hexatriacontano**. 2008. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- 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 and Engineering, A**, 352(2003), 273-278, 2002.
- MEIER, A. **Sinterização por Plasma de Aço ABNT 410 LHC em Atmosfera Contendo Carbono**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- MONTEDO, O. R. K.; MALISKA, A. N.; MUZART, J. L. R. Sinterização por plasma de aços em descarga de catodo/anodo confinado. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM, 1., 2000, NATAL, RN. **Anais...** Natal: CONEM, 2000. CD-Rom.
- PAVANATI, H. C.; STRAFFELINI, G.; MALISKA, A. M.; Klein, A. N. Microstructural and mechanical characterization of iron samples sintered in DC plasma. **Materials Science & Engineering A**, 474 (2008) 15-23, 2007.
- PAVANATI, H.C. **Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em Regime Anormal**. 2005. 190 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.
- PAVANATI, H.C., MALISKA, A.N., KLEIN, A.N., MUZART, J.L.R. Comparative Study of Porosity and Pores Morphology of Unalloyed Iron Sintered in Furnace and Plasma Reactor. **Materials Research**, V. 10, n. 1, p. 87 – 93, 2007.

- PIECZONKA, T.; SHUBERT, T.; BAUNACK, S.; KIEBACK, B. Sintering Behaviour of Aluminium in Different Atmospheres. Fraunhofer Institute, 2005.
- QIAN, M., SCHAFFER, G.B. **Sintering of Aluminium and Its Alloys**. Woodhead publishing in Materials, 2010.
- RECHE, C. Desenvolvimento da metalurgia do pó. Höganäs Brasil. Disponível em <http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/30102007semmetalurgiapo_claudineireche.pdf>. Acesso em: Outubro de 2015.
- SALAZAR, J. A. B. **Estudo do Processo de Fabricação de Compósitos AA6061+TiCN por Sinterização com Fase Líquida e Caracterização do Produto**. 2007. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2007.
- SANTOS, T.S. **Micro-Nanocompósitos de Al₂O₃/NbC/WC e Al₂O₃/NbC/TaC**. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- SCHAFFER, G. B. Powder Processed Aluminium Alloys. **Materials Forum**, Queensland, v. 28. © Institute of Materials Engineering Australasia Ltd., p. 65 – 74, 2004.
- SCHAFFER, G. B.; HALL, B. J. The Influence of the Atmosphere on the Sintering of Aluminum. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33A, p. 3279-3284, 2002.
- SCHAFFER, G.B., HALL, B.J., BONNER, S.J., HUO, S.H., SERCOMBE, T.B. The Effect of the Atmosphere and the Role of Pore Filling on the Sintering of Aluminium. **Acta Materialia**, 54(2006), p. 131 – 138, 2005.
- SCHAFFER, G.B., YAO, J.Y., BONNER, S.J., CROSSIN, E., PAS, S.J. AND HILL, A.J. The effect of tin and nitrogen on liquid phase sintering of Al-Cu-Mg-Si alloys. **Acta Materialia**, 56(11), p. 2615–2624, 2008.
- SEEBER, A., KLEIN, A.N., SPELLER, C.V., EGERT, P., WEBER, F.A., LAGO, A. Sintering Unalloyed Titanium in DC Electrical Abnormal Glow Discharge. **Materials Research**, 13(1), p. 99 – 106, 2010.
- SINKA, V. **Sintering in Glow Discharge (Plasma Sintering)**. Powder Metallurgy Progress. Vol.1. N°2, 2005.
- SOUZA JÚNIOR, C.F., SINKA, V., ALVES JÚNIOR, C. Estudo do gradiente térmico desenvolvido durante a sinterização por plasma. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14., 2000, São Pedro, SP, **Anais...** São Paulo: CBECM, 2000. p. 41401 – 41410.
- SWEET, G.A.W. **Advanced Sintering Techniques of Aluminum: Spark Plasma Sintering**. 2014. 101 p. Master theses of Applied Science, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, 2014.
- TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. **Physical Metallurgy and Processes**. **Handbook of Aluminum**, vol 1, Cap 24, Dekker. New York, 2003.
- UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**. Cambridge International Science Publishing, 2002.
- WHITTAKER, D. Process economics and technological advances in P/M automotive parts. **International Journal of Powder Metallurgy**. Vol. 3, n.3, p. 53-62, 1988.