

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

GUILHERME SANTOS GARCIA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A PLASMA DO
ALUMÍNIO UTILIZANDO GAIOLA CATÓDICA**

Porto Alegre

2016

GUILHERME SANTOS GARCIA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A PLASMA DO
ALUMÍNIO UTILIZANDO GAIOLA CATÓDICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Porto Alegre

2016

GUILHERME SANTOS GARCIA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A PLASMA DO
ALUMÍNIO UTILIZANDO GAIOLA CATÓDICA**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lírio Schaeffer – UFRGS _____

Prof. Dr. Vinicius Martins – IFSul _____

Prof. Dr. José C. K. de Verney – ULBRA _____

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha, por ter aberto as portas para o meu ingresso no mestrado e pela orientação e dedicação ao longo do trabalho.

Aos meus pais, Tania e Sidinei, minha madrasta Eunice e meu irmão Rafael pelo apoio e carinho em todos os momentos.

Aos meus grandes amigos Guilherme, Cauã, Richard, Miguel, Jean e Matheus pela eterna amizade ao longo dos anos.

Ao meu grande amor, Andrielle, pelos oito anos de suporte e companheirismo em todos os momentos.

Aos meus avós, padrinhos, e a todos os familiares e amigos que de alguma forma contribuíram com seu apoio para a conclusão desta empreitada.

Ao Eng. Leonardo Brondani, pela amizade e parceria desde os tempos da graduação.

À MSc. Eng^a. Juliana Zottis, pela grande amizade e confiança construídas durante o mestrado.

Ao MSc. Eng. Gilceu Cardoso pelo trabalho em conjunto realizado ao longo desta pesquisa.

Aos Tecn^o. Sandro Arenhardt e Magnos Marinho pelo auxílio na fabricação dos dispositivos utilizados na sinterização a plasma.

Ao futuro engenheiro Lucas Ely, pela grande ajuda na caracterização das amostras.

A todos os colegas do laboratório que, de alguma forma, contribuíram cientificamente e moralmente para a conclusão deste trabalho.

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

Ao Prof. Dr. Vinícius Martins pelo suporte prestado durante a pesquisa.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do mestrado.

À UFRGS, pela infraestrutura cedida para a realização desta pesquisa.

A pesquisa é um trabalho árduo, mas assim como todo trabalho desafiador bem feito, tanto o processo quanto os resultados trazem enorme satisfação pessoal. Além disso, as pesquisas e seus resultados são também atos sociais, que exigem uma reflexão constante sobre a relação de seu trabalho com os leitores e sobre sua responsabilidade, não apenas perante o tema e você mesmo, mas também perante eles, especialmente se acredita que o que tem a dizer é algo bastante importante para levar os leitores a mudar de vida, modificando o modo de pensar.

Booth, Colomb e Williams
A Arte da Pesquisa

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo desenvolver um processo de sinterização a plasma utilizando gaiola catódica para a sinterização de amostras de alumínio, para atmosferas de argônio, hidrogênio e nitrogênio. Avanços recentes na sinterização a plasma motivaram a investigação sobre seus benefícios para o alumínio e se a técnica de tela ativa, em particular com o uso de gaiola catódica, é capaz de contornar alguns problemas encontrados na sinterização deste material, como a presença de uma camada passiva de óxido e a expansão volumétrica após a sinterização para certos parâmetros de processo. A sinterização foi realizada em três processos: convencional, plasma direto e plasma com gaiola catódica. Para o processo convencional utilizou-se atmosferas de argônio e nitrogênio e, para os processos a plasma, utilizou-se atmosferas de argônio, hidrogênio e nitrogênio. Houve queda na densificação média após a sinterização em todos os processos. Tanto o processo a plasma direto e com gaiola catódica resultaram na menor queda de densificação. A atmosfera de nitrogênio mostrou-se a mais efetiva nos processos avaliados, indo ao encontro com o reportado na literatura consultada. Houve aparente endurecimento superficial das amostras sinterizadas a plasma direto. As amostras sinterizadas a plasma com gaiola catódica obtiveram homogeneidade nos valores de microdureza superficial e transversal entre as atmosferas, concordando com o esperado do uso desta técnica. O processo a plasma direto produziu amostras com maior rugosidade em comparação com os outros processos, não havendo influência significativa da atmosfera de sinterização neste aspecto. Foi detectada a presença de zinco na superfície de amostras provenientes do processo convencional com nitrogênio e do processo a plasma com gaiola catódica utilizando argônio e nitrogênio, sendo confirmado pela análise química. Houve formação de nitreto de alumínio apenas no processo convencional com nitrogênio. O processo a plasma com gaiola catódica mostrou-se o mais promissor por apresentar bons resultados em relação aos obtidos nos outros processos avaliados e por ser capaz de preservar a integridade superficial das amostras. É possível promover a melhora das propriedades superficiais do alumínio com o uso de gaiola catódica através de tratamentos termoquímicos concomitantes com a sinterização, tendo em vista os benefícios relatados na literatura.

Palavras-chave: Sinterização a plasma. Alumínio. Metalurgia do pó.

ABSTRACT

This study aimed to develop a plasma sintering process using cathodic cage for sintering aluminum samples for argon, hydrogen and nitrogen atmospheres. Recent advances in plasma sintering motivated the research into its benefits for the aluminum and if the active screen technique, in particular the use of cathodic cage, can overcome some problems encountered in the sintering of this material, as the presence of a passive oxide layer and volumetric expansion after sintering for certain process parameters. Sintering was carried out in three processes: conventional, direct plasma and plasma with cathodic cage. For the conventional process was used argon and nitrogen atmospheres and for the plasma processing was used argon, hydrogen and nitrogen atmospheres. There was a decrease in average densification after sintering in all processes Both the direct plasma and cathodic cage plasma processes resulted in the smallest drop of densification. The nitrogen atmosphere proved to be the most effective in all processes evaluated, meeting with the reported in the literature. There was apparent superficial hardening of the samples sintered in direct plasma. Samples sintered in cathodic cage plasma obtained homogeneity in values of surface and cross section hardness between the atmospheres, according to the expected use of this technique. The direct plasma process produced samples with higher surface roughness compared with other processes, with no apparent influence of the atmosphere in this respect. It was detected the presence of zinc in the sample surface from the conventional process with nitrogen and cathodic cage plasma process with argon and nitrogen being confirmed by chemical analysis. The phase analysis on the sintered samples with nitrogen accused the formation of aluminum nitride for the conventional process. The cathodic cage plasma process proved to be the most promising for showing good results compared to those obtained in the other processes evaluated and to be able to preserve the surface integrity of the samples. It is possible to promote the improvement of the surface properties of aluminum with the use of active screen via thermochemical treatments concomitant with the sintering, in view of the benefits reported in the literature.

Keywords: Plasma sintering. Aluminum. Powder metallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Etapas da produção de peças sinterizadas	13
Figura 2.2: Desenho esquemático da compactação	14
Figura 2.3: Curva de compressibilidade para várias ligas de alumínio	16
Figura 2.4: Curva característica tensão-corrente dos regimes de uma descarga elétrica	18
Figura 2.5: Distribuição de potencial no plasma DC.....	19
Figura 2.6: Fenômeno de troca de cargas na bacia catódica	19
Figura 2.7: Interação entre o plasma e a superfície	21
Figura 2.8: Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao cátodo	24
Figura 2.9: Desenho esquemático de duas configurações de fornos a plasma, sendo (a) uma configuração convencional sem tela ativa e (b) com a utilização da tela.....	25
Figura 2.10: Desenho esquemático de um equipamento utilizando na sinterização a plasma de materiais metálicos	27
Figura 2.11: Desenho esquemático das configurações a) cátodo, b) ânodo-cátodo confinado e c) forno-plasma.....	29
Figura 3.1: Diagrama contendo as etapas da metodologia	30
Figura 3.2: Imagem em MEV do pó de alumínio utilizado.....	31
Figura 3.3: Ferramental utilizado na compactação.....	32
Figura 3.4: Curva de compressibilidade do alumínio com adição de 1% em massa de estearato de zinco.....	32
Figura 3.5: Desenho esquemático do equipamento utilizado na sinterização a plasma direto.	35
Figura 3.6: Desenho esquemático do equipamento utilizado na sinterização a plasma com gaiola catódica.....	35
Figura 3.7: Base, isolante cerâmico e porta amostra	36
Figura 3.8: Gaiola.....	36
Figura 3.9: Montagem experimental da sinterização a plasma direto	37
Figura 3.10: Montagem experimental da sinterização com gaiola catódica.....	37
Figura 4.1: Densificação para os lotes sinterizados pelo processo convencional.	42
Figura 4.2: Densificação das amostras sinterizadas a plasma direto.....	43
Figura 4.3: Densificação das amostras para o processo a plasma com gaiola catódica	43
Figura 4.4: Densificação das amostras em função do processo, a linha sólida demarca onde não houve variação de densidade após a sinterização.	44

Figura 4.5: Variação de densificação após a sinterização	45
Figura 4.6: Valores de microdureza das amostras sinterizadas pelo método convencional.....	47
Figura 4.7: Microdureza para o processo a plasma direto, sendo a) para as medidas na superfície e b) para as medidas na seção transversal.....	48
Figura 4.8: Microdureza para o processo a plasma com gaiola catódica, sendo a) para as medidas na superfície e b) para as medidas na seção transversal.....	49
Figura 4.9: Variação de densificação em função da microdureza superficial	49
Figura 4.10: Rugosidade das amostras em função do processo	50
Figura 4.11: Imagens obtidas em MEV de amostras sinterizadas pelo processo convencional, sendo a) sinterizada com argônio e b) sinterizada com nitrogênio.....	50
Figura 4.12: Imagens obtidas em MEV de amostras sinterizadas a plasma direto, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio	51
Figura 4.13: Imagens obtidas em MEV de amostras sinterizadas a plasma com gaiola catódica, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio	51
Figura 4.14: Imagens obtidas em MEV com BSE de amostras sinterizadas pelo processo convencional, sendo a) sinterizada com argônio e b) sinterizada com nitrogênio	52
Figura 4.15: Análise via EDS do ponto 1 da Figura 4.14 b), para o processo convencional com atmosfera de nitrogênio	52
Figura 4.16: Imagens obtidas em MEV com BSE de amostras sinterizadas a plasma direto, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio	53
Figura 4.17: Imagens obtidas em MEV com BSE de amostras sinterizadas a plasma com gaiola catódica, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio.....	54
Figura 4.18: Análise via EDS do ponto 1 da Figura 4.17 a) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de argônio	54
Figura 4.19: Análise via EDS do ponto 2 da Figura 4.17 a) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de argônio	55
Figura 4.20: Análise via EDS do ponto 3 da Figura 4.17 a) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de argônio	55
Figura 4.21: Análise via EDS do ponto 4 da Figura 4.17 a) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de argônio	56

Figura 4.22: Análise via EDS do ponto 1 da Figura 4.17 c) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de nitrogênio	56
Figura 4.23: Análise metalográfica com aumento de 1000 vezes das amostras sinterizadas pelo processo convencional, sendo a) sinterizada com argônio e b) sinterizada com nitrogênio, ataque com solução de ácido fluorídrico 0,5%	58
Figura 4.24: Análise metalográfica com aumento de 1000 vezes das amostras sinterizadas a plasma direto, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio, ataque com solução de ácido fluorídrico 0,5%	58
Figura 4.25: Análise metalográfica com aumento de 1000 vezes das amostras sinterizadas a plasma com gaiola catódica, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio, ataque com solução de ácido fluorídrico 0,5%	59
Figura 4.26: Análise via DRX de amostras sinterizadas com nitrogênio	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Quantidade de lotes produzidos para cada processo de sinterização realizado	33
Tabela 3.2: Parâmetros utilizados na sinterização convencional	33
Tabela 3.3: Parâmetros utilizados na sinterização a plasma direto	38
Tabela 3.4: Parâmetros utilizados na sinterização a plasma com gaiola catódica.....	38
Tabela 4.1: Valores de densificação das amostras.	44
Tabela 4.2: Composição química das amostras sinterizadas.	57

LISTA DE ABREVIATURAS

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
DRX	Difração de Raios-X
BSE	Elétrons Retro Espalhados
ASPN	Nitretação a Plasma com Tela Ativa
CCPN	Nitretação a Plasma com Gaiola Catódica
HCD	Descarga em Cátodo Oco
MIM	Moldagem de Pós por Injeção
AISI	American Iron and Steel Institute

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Densificação
Δd	Varição entre a densificação do sinterizado em relação a densificação a verde
HV	Dureza na escala Vickers

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	ESTADO DA ARTE.....	12
2.1	FUNDAMENTOS DA METALURGIA DO PÓ.....	12
2.1.1	Compactação.....	13
2.1.2	Sinterização	14
2.2	METALURGIA DO PÓ DO ALUMÍNIO.....	15
2.3	FUNDAMENTOS DO PLASMA POUCO IONIZADO.....	17
2.3.1	Descarga Luminescente Anormal	18
2.3.2	Reações Químicas no Plasma	21
2.3.3	Reações Próximas ao Cátodo.....	22
2.4	FUNDAMENTOS DA TELA ATIVA	24
2.4.1	Vantagens da técnica.....	25
2.4.2	Gaiola catódica	26
2.5	SINTERIZAÇÃO A PLASMA.....	26
2.5.1	Limpeza da superfície	27
2.5.2	Configuração cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	COMPACTAÇÃO	30
3.2	SINTERIZAÇÃO.....	33
3.2.1	Sinterização convencional.....	33
3.2.2	Sinterização a plasma.....	34
3.3	ANÁLISES.....	39
3.3.1	Avaliação da densidade e densificação	39
3.3.2	Microdureza.....	40
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
3.3.4	Rugosidade.....	40
3.3.5	Análise Metalográfica	40
3.3.6	Análise Química e Difração de Raios-X	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	DENSIFICAÇÃO.....	42
4.2	MICRODUREZA.....	46
4.3	RUGOSIDADE, MEV E ANÁLISE QUÍMICA	49
4.4	METALOGRAFIA	57
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	59

5	CONCLUSÃO	61
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho teve por objetivo desenvolver um processo de sinterização a plasma utilizando gaiola catódica para a sinterização de amostras de alumínio, com as atmosferas de argônio, hidrogênio e nitrogênio. Como objetivos específicos, buscou-se determinar a atmosfera ideal de sinterização para as condições avaliadas, verificar os benefícios da técnica em termos de densificação, microdureza e integridade superficial das amostras e avaliar a viabilidade da realização de tratamentos termoquímicos concomitantes com a sinterização.

Avanços recentes na sinterização a plasma motivaram a investigação sobre seus benefícios para o alumínio e se a técnica de tela ativa, em particular com o uso de gaiola catódica, é capaz de contornar alguns problemas encontrados na sinterização deste material, como a presença de uma camada passiva de óxido e a expansão após a sinterização para certos parâmetros de processo. A utilização de tela ativa surgiu como uma necessidade de solucionar problemas encontrados na nitretação a plasma, onde o aquecimento homogêneo da peça e a formação uniforme da camada nitretada são parâmetros difíceis de serem controlados. Com o advento da nitretação em tela ativa, inicialmente proposta por Georges em 1999, a indústria encontrou uma solução para os desafios encontrados nos tratamentos termoquímicos a plasma, desta forma garantindo as propriedades superficiais desejadas para peças com as mais variadas geometrias. Apesar de não almejar, neste trabalho, investigar a nitretação a plasma com tela ativa do alumínio, espera-se que os benefícios já relatados do método, tais como o aquecimento homogêneo e a proteção da peça contra a ocorrência de micro arcos, se reproduzam de modo a desenvolver um processo de sinterização a plasma capaz de promover melhores propriedades mecânicas, físicas e superficiais ao alumínio.

O desenvolvimento deste trabalho foi motivado por estudos realizados pelo Laboratório de Transformação Mecânica na área de Metalurgia do Pó, com o intuito de estudar, desenvolver e aprimorar as técnicas e conhecimentos na área, mais precisamente na sinterização a plasma. A pesquisa teve caráter exploratório, onde foi selecionado o alumínio com material de base para o estudo do processo. Tal escolha se deve, entre outros fatores, a melhor adequação com as temperaturas de sinterização possíveis de serem alcançadas no equipamento disponível pelo laboratório na época, permitindo que as investigações necessárias fossem realizadas. Ainda, o alumínio é um material amplamente utilizado na indústria, e o desenvolvimento de novos processos pode abrir portas na fabricação de materiais com melhores propriedades.

2 ESTADO DA ARTE

Este capítulo apresenta de forma breve alguns conhecimentos necessários para melhor compreensão do tema desta pesquisa. Foram abordados conceitos gerais sobre a Metalurgia do Pó do alumínio, as principais técnicas de sinterização e os conceitos essenciais para o entendimento dos fenômenos que ocorrem na sinterização a plasma, suas vantagens e aplicações, bem como a utilização da técnica *Active Screen*. Mais informações sobre os conceitos abordados neste documento podem ser encontradas na seção *Referências Bibliográficas*.

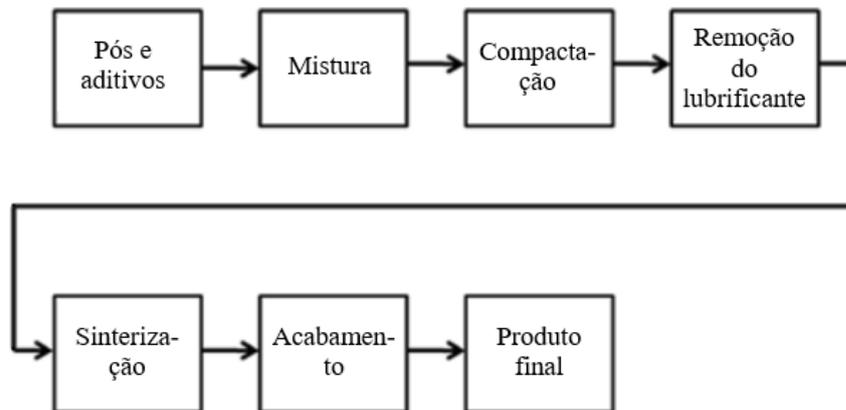
2.1 FUNDAMENTOS DA METALURGIA DO PÓ

A Metalurgia do Pó pode ser descrita como uma tecnologia empregada na consolidação de pós metálicos em produtos de forma definida, possuindo papel estratégico nos processos de manufatura uma vez que alia a produção seriada de peças de geometria complexa com baixo custo de processo. Sua utilização data de 1920, na fabricação de ferramentas em metal duro e em buchas de bronze para mancais de deslizamento. Desde então, a técnica foi amplamente difundida por se caracterizar como um processo de fabricação rápido, econômico e de produção seriada, sendo utilizado ainda nos setores automotivo, aeroespacial, bélico, em biomateriais e na fabricação de ferramentas de usinagem (UPADHYAYA, 2002)

O processo clássico ou convencional de Metalurgia do Pó consiste em quatro etapas principais: obtenção dos pós, mistura, compactação e sinterização. A produção de pós metálicos pode ser por meios mecânicos ou químicos, sendo a atomização por gás ou água e a moagem os métodos mais utilizados. Em seguida, os pós selecionados são misturados com a adição de um lubrificante, quando há necessidade de se reduzir o atrito entre a parede da matriz e o pó a ser compactado. Na etapa seguinte os pós são compactados adquirindo a forma final do produto, que pode ser feita a frio ou a quente, dependendo do material de trabalho. Por fim, a sinterização normalmente ocorre em uma temperatura em torno de $2/3$ a $3/4$ do ponto de fusão do material a fim de unir as partículas de pó por interdifusão atômica e extrair o lubrificante ou ligante quando necessário. O processo de sinterização pode ser realizado através de diversos dispositivos, sendo destacada a sinterização em forno resistivo, a plasma e micro-ondas. Ainda, a escolha da atmosfera de sinterização torna-se essencial e deve ser avaliada tendo em vista o tipo de material e processo a ser utilizado (HOEGANAES DISTALOY DATA BULLETIN,

1998). A rota convencional ainda pode conter outras etapas de acabamento e ajuste dimensional após a sinterização. As etapas do ciclo de produção podem ser visualizadas na Figura 2.1.

Figura 2.1: Etapas da produção de peças sinterizadas



Fonte: adaptado de HUO *et al.* (2011)

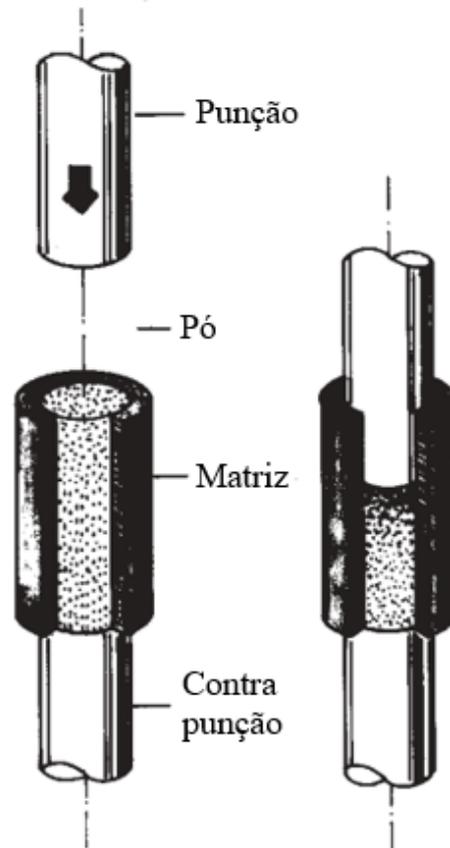
2.1.1 Compactação

Segundo Upadhyaya, (2002), a etapa de compactação possui as seguintes funções:

- 1) Consolidar o pó no formato desejado;
- 2) Realizar o ajuste dimensional mais preciso possível, levando em consideração as alterações dimensionais que possam ocorrer na sinterização;
- 3) Ajustar o grau de porosidade desejado;
- 4) Adequar a resistência mecânica do compactado para posterior manuseio.

Parâmetros tais como pressão de compactação, velocidade de compactação e temperatura estão entre os mais importantes. O método de compactação mais utilizado é o em matriz fechada. Neste, pode-se adotar a compactação com punção de ação simples ou com punção de dupla ação. A Figura 2.2 ilustra de forma esquemática a sequência de compactação utilizando um punção de ação simples, onde há movimento apenas do punção superior. Na compactação com punção de dupla ação, o punção e o contra-punção se movimentam exercendo pressão sob o pó metálico.

Figura 2.2: Desenho esquemático da compactação



Fonte: adaptado de UPADHYAYA (2002)

2.1.2 Sinterização

A união das partículas através da sinterização é a etapa mais importante do ciclo de produção, pois é nela em que o compactado adquire resistência mecânica. A sinterização é composta de vários estágios e, segundo Upadhyaya (2002), podem ser sequencialmente ordenadas em:

- 1) Ligação inicial entre as partículas;
- 2) Fechamento da rede de poros;
- 3) Arredondamento dos poros;
- 4) Densificação ou redução dos poros;
- 5) Eliminação dos poros

Ainda segundo Upadhyaya (2002), vários mecanismos estão envolvidos neste processo, tais como evaporação e condensação, energia superficial, contorno de grão, difusão volumétrica, deformação plástica dentre outros.

2.2 METALURGIA DO PÓ DO ALUMÍNIO

Ligas de alumínio são muito utilizadas devido à sua baixa densidade e boa resistência mecânica que auxiliam na maior eficiência energética de veículos, aeronaves e embarcações, dentre outros equipamentos. Os elementos de liga mais usuais incluem cobre, silício, magnésio, ferro e estanho, sendo que na indústria aeroespacial as aplicações incluem componentes estruturais e fuselagem de aeronaves, para as quais as ligas incluem a utilização de lítio (SMITH, 2001) e titânio (LORETTO, 2001). Entre as composições produzidas via metalurgia do pó, destacam-se as ligas eutéticas e hipereutéticas de Al-Si aplicadas à componentes onde resistência ao desgaste é necessária, ligas de Al-Fe para aplicações em altas temperaturas e os compósitos com matriz de alumínio e particulados dispersos de SiC e Al₂O₃ em aplicações onde é necessária resistência ao desgaste e resistência à fadiga de alto ciclo em temperaturas elevadas (HUNT, 2000; RAMAKRISHNAN, 2013; SCHUBERT *et al.*, 2004).

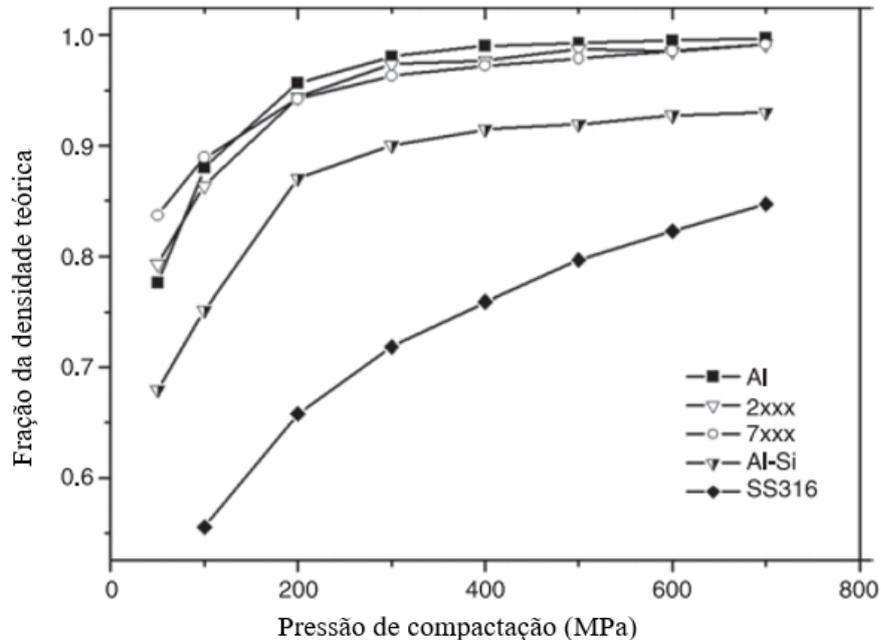
As ligas de alumínio aplicadas à metalurgia do pó geralmente apresentam diferenças em sua composição quando comparadas com as ligas produzidas por rotas convencionais (como fundição, por exemplo), uma vez que são inseridos elementos de modo a aprimorar as propriedades mecânicas do compactado e favorecer a sinterização. Usualmente, uma sinterização com fase líquida é necessária para romper a camada de óxido presente nas partículas de pó de alumínio, que dificulta a interdifusão atômica entre as partículas e prejudica a sinterização. Outras técnicas podem ser empregadas como a compactação a quente e a sinterização com atmosfera de nitrogênio. Entre os elementos mais utilizados estão: cobre para promoção da resistência mecânica, silício quando empregado em componentes submetidos ao desgaste, magnésio o qual é capaz de reagir com o óxido de alumínio formando o composto 3MgAl₂O₄ e resultando em alumínio livre de oxigênio e o estanho na promoção de sinterização com fase líquida (SCHAFFER, 2004).

Por possuir ótima compressibilidade, o alumínio é capaz de ser densificado a até 90% de sua densidade teórica com pressão de compactação de 165MPa, sendo necessário pressões superiores à 700MPa para o mesmo resultado em materiais ferrosos (DUDAS & DEAN, 1969 *apud* HUO *et al.*, 2011)¹. A Figura 2.3 apresenta a curva de compressibilidade em termos da fração da densidade obtida após a compactação em relação à densidade teórica do material para

¹DUDAS, J. H.; DEAN, W. A. **The production of precision aluminium powder metallurgy parts.** *Light Metal Age*, v. 27, n. 6, p. 18–24, 1969 *apud* HUO *et al.*

algumas ligas de alumínio em comparação ao alumínio puro, bem como em relação à uma liga de aço inoxidável SS316.

Figura 2.3: Curva de compressibilidade para várias ligas de alumínio



Fonte: adaptado de HUO *et al.* (2011)

A escolha da atmosfera de sinterização toma um papel fundamental na promoção da densificação e consequente ganho de resistência mecânica do compactado. O nitrogênio é relatado como a atmosfera capaz de promover as melhores propriedades mecânicas para o alumínio, embora seu mecanismo de ação ainda seja discutido. Pesquisas sugerem que reações entre o óxido de alumínio (Al_2O_3) e o nitrogênio ocorram através da Equação 1 (SCHAFFER; HALL, 2002).



Tal reação proporcionaria maior resistência mecânica ao compactado, uma vez que o nitreto de alumínio possui alta dureza. A formação de nitretos resultaria em oxigênio livre, este seria absorvido novamente ao longo da cadeia de poros devido sua afinidade com o alumínio. O fenômeno que melhor explica o aumento de densidade na presença de nitrogênio seria o seguinte: haveria a quebra da camada de óxido presente na superfície do pó com a expansão térmica do material. A concentração de oxigênio no interior da cadeia de poros seria reduzida

devido a reabsorção do mesmo pelo alumínio, permitindo a exposição do metal ao nitrogênio e resultando na reação expressa pela Equação 2 (SCHAFFER; HALL, 2002).



Sendo exotérmica, a reação da Equação 2 poderia ocasionar fusão localizada e, conseqüentemente, auxiliaria na sinterização. O mesmo não ocorreria na presença de uma atmosfera inerte como o argônio, apresentado bons resultados experimentais em relação ao nitrogênio apenas na presença de magnésio para altas pressões de compactação (PIECZONKA *et al.*, 2005; SCHAFFER; HALL, 2002).

2.3 FUNDAMENTOS DO PLASMA POUCO IONIZADO

Plasma ou descarga elétrica ocorre quando um gás se torna eletricamente condutor, podendo-se observar cargas elétricas móveis sob a influência de um campo elétrico. Diz-se então que o gás se encontra no estado ionizado. Chapman (1980) descreve o plasma frio ou pouco ionizado como sendo um gás parcialmente ionizado com igual número de cargas positivas e negativas e uma quantidade diferente de átomos e partículas neutras não ionizadas.

A geração de um plasma frio se dá usualmente através da aplicação de uma diferença de potencial entre 400V e 2000V em uma atmosfera de baixa pressão, da ordem de 13 a 2000Pa, onde o aquecimento ocorre pelo bombardeamento de íons sobre a peça, podendo ainda utilizar-se de aquecimento auxiliar resistivo.

A Figura 2.4 apresenta os regimes possíveis de uma descarga elétrica. Segundo Jones² (1975 *apud* Pavanati p.38, 2005), são classificados em:

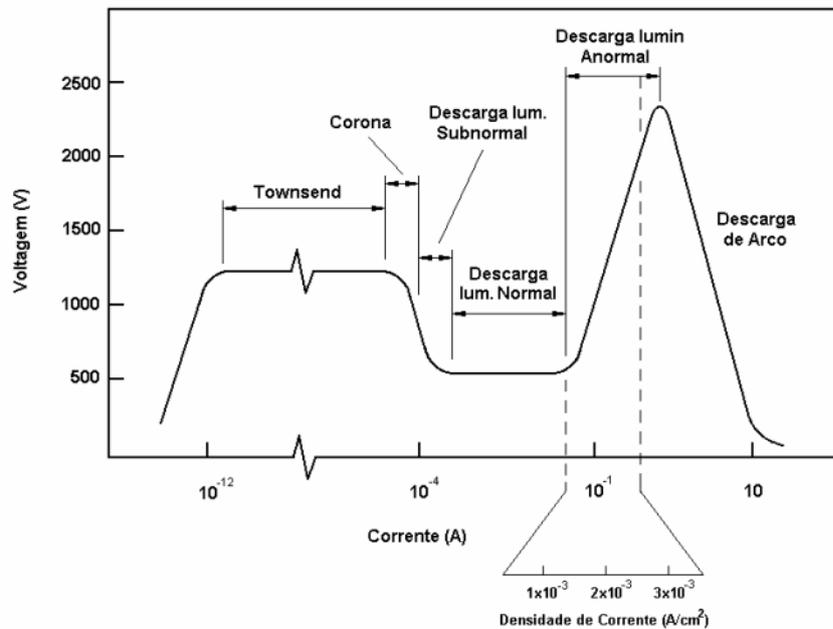
- Descargas de Townsend, Corona e Subnormal: são descargas de baixas correntes, sua aplicação não é usual para o processamento de materiais.
- Descarga Luminescente Normal: apresenta aumento de corrente sem apresentar variação de tensão, tendo como característica principal a de não envolver totalmente o cátodo. Não é viável, na maioria dos casos, para o processamento de materiais devido à não uniformidade do plasma.
- Descarga Luminescente Anormal: regime mais indicado para o processamento de materiais, pois apresenta crescimento de corrente e tensão com certo grau de

²JONES, C. K.; MARTIN, S. W.; STRUGES, D. J.; HUDIS, M. **Ion Nitriding**, *Heat Treatment'73*, London, The Metal Society, p. 71-79, 1975.

proporcionalidade, preservando o controle do processo. Ainda, o plasma envolve completamente o cátodo fazendo com que o processamento seja uniforme.

- Descarga de Arco: regime de baixa tensão e elevada corrente, esta descarga é instável e gera grande quantidade de calor. Regime característico da soldagem ao arco elétrico, sendo de pouco interesse na sinterização a plasma.

Figura 2.4: Curva característica tensão-corrente dos regimes de uma descarga elétrica

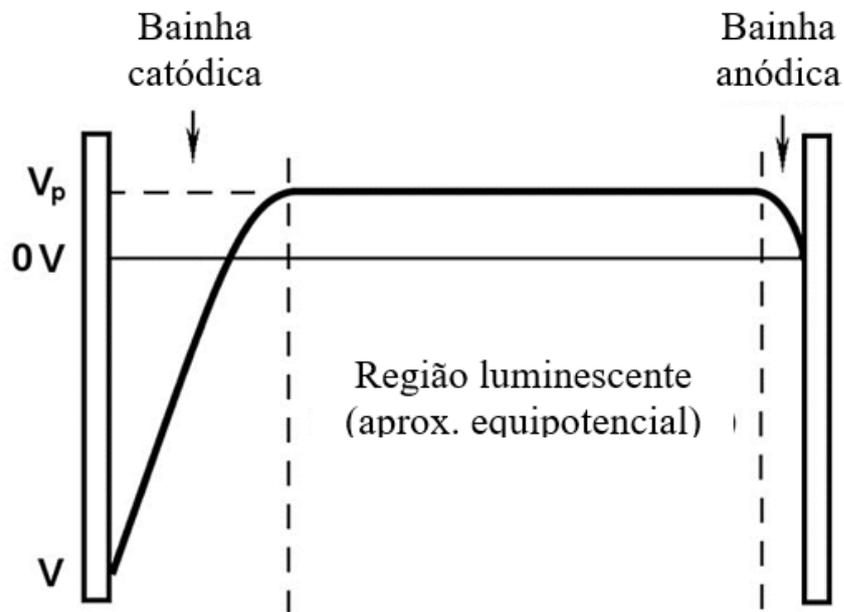


Fonte: Pavanati (2005)

2.3.1 Descarga Luminescente Anormal

A Descarga Luminescente Anormal é o regime mais utilizado nos tratamentos termoquímicos à plasma de peças, componentes mecânicos, ferramentas de conformação e corte, sendo a Nitretação a Plasma o processo mais conhecido. Usualmente, as peças se encontram no cátodo, onde a tensão é aplicada e o plasma gerado entre o cátodo e o ânodo (no caso, a carcaça da câmara) possui a distribuição de potencial representado na Figura 2.5. Este tipo de plasma é chamado de *descarga luminescente anormal em corrente direta*, ou *plasma DC*, uma das configurações mais usuais na sinterização a plasma de materiais metálicos. (DAVIS, 2002; KLEIN *et al.*, 2013).

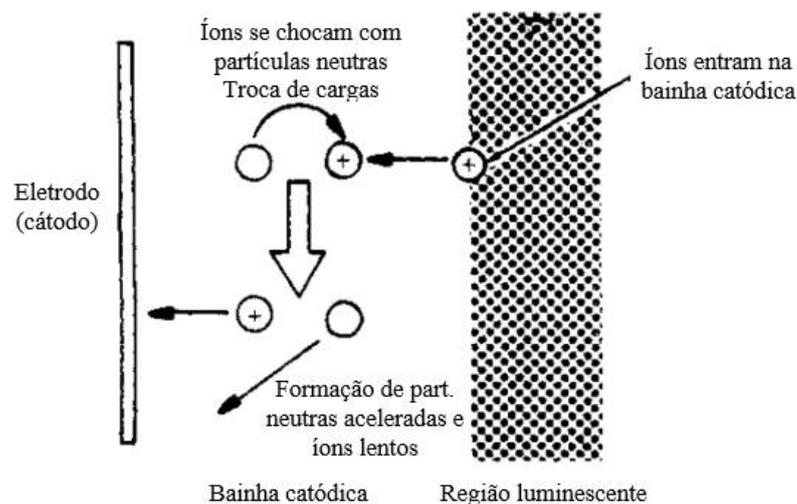
Figura 2.5: Distribuição de potencial no plasma DC



Fonte: adaptado de KLEIN *et al.* (2013)

Os íons positivos presentes na região equipotencial são fortemente acelerados ao se aproximarem da bainha catódica devido à queda de potencial. Colisões e troca de cargas entre íons e partículas neutras ocorrem, causando o surgimento de partículas neutras aceleradas. Uma vez que as peças estejam posicionadas no cátodo, o bombardeamento de íons e partículas neutras contra o cátodo será o principal mecanismo de aquecimento em um plasma DC. Ainda, a colisão das partículas com o cátodo produzirá a emissão de elétrons secundários para a região luminescente. A Figura 2.6 ilustra o fenômeno supracitado.

Figura 2.6: Fenômeno de troca de cargas na bainha catódica



Fonte: adaptado de CHAPMAN (1980)

A região luminescente é considerada aproximadamente neutra e contém basicamente íons e elétrons livres. Elétrons secundários provenientes da bainha catódica podem colidir com átomos nesta região, ocasionando na ionização e excitação destes. A relaxação de átomos excitados causa a liberação de fótons e consequente luminescência característica deste regime, enquanto a ionização produz novos íons e elétrons, mantendo a manutenção da descarga. A maioria das reações químicas no plasma ocorrem nesta região (CHAPMAN, 1980).

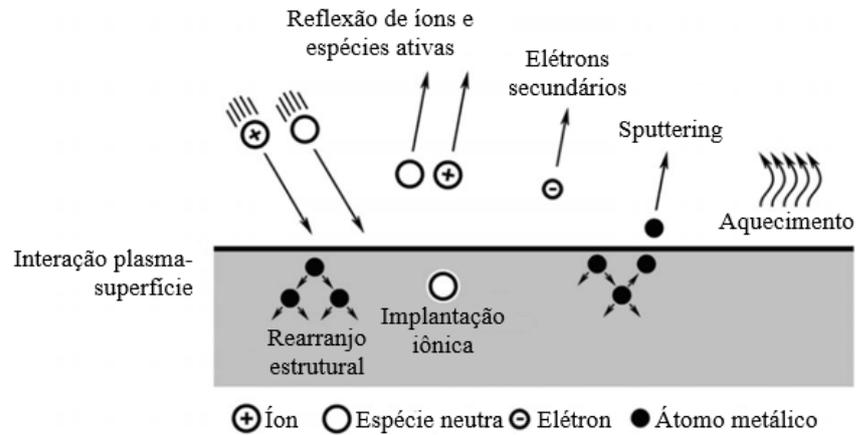
Por fim, a bainha anódica é similar à bainha catódica, no entanto esta possui elétrons livres provenientes da região luminescente, que foram acelerados ao entrarem na região anódica e elétrons provenientes da bainha catódica, os quais foram acelerados até a bainha anódica, além de íons e partículas neutras. Ocorre o bombardeamento iônico no ânodo, porém com menor intensidade devido a menor queda de potencial nesta região. É possível que ocorra intenso bombardeamento iônico no ânodo com a utilização de uma fonte pulsada devido ao reajuste espacial dos íons durante os intervalos de pulso (BUDTZ-JØRGENSEN; BØTTIGER; KRINGHØJ, 2001; CHAPMAN, 1980).

Ainda, segundo Chapman (1980), as espécies ativas podem ser produzidas em um plasma DC por diferentes reações, sendo as mais importantes:

1. Ionização, produzindo átomos e moléculas ionizadas;
2. Dissociação, produzindo espécies atômicas e radicais a partir de moléculas;
3. Excitação, produzindo átomos e moléculas excitadas;
4. Relaxação, produzindo emissão de fótons devido ao decaimento de elétrons.
5. Recombinação, processo inverso à ionização que produz átomos e moléculas não ionizados.

A interação entre o plasma e a superfície do material é apresentada na Figura 2.7. O bombardeamento de íons e partículas neutras poderá causar reações químicas na superfície do material, provocando implantação iônica e/ou rearranjo estrutural. Ainda, destaca-se a redução de óxidos devido à reação com hidrogênio a qual possui grande importância na realização de tratamentos termoquímicos, uma vez que permite que a superfície esteja propriamente limpa para a reação com as espécies ativas do gás de tratamento (como o nitrogênio na nitretação, por exemplo).

Figura 2.7: Interação entre o plasma e a superfície



Fonte: adaptado de KLEIN *et al.* (2013)

2.3.2 Reações Químicas no Plasma

Chapman (1980) descreve as reações que ocorrem no plasma e suas equações. A ionização de átomos e moléculas é descrita pela Equação 3. A colisão entre elétrons energéticos e átomos/moléculas do gás provoca a troca de cargas e a formação de um íon e dois elétrons, resultando na ionização e consequente sustentação do plasma.



Onde “X” representa uma molécula ou íon e “e” um elétron.

A excitação (Equação 4) ocorre através da colisão entre elétrons e átomos e moléculas, porém nesta, a energia transmitida não é suficiente para que ocorra a ionização. A absorção de energia pode fazer com que um elétron de um átomo do gás migre para um nível de energia superior, permanecendo então em um estado excitado.



Onde “X*” simboliza um átomo ou molécula no estado de excitação. Por se tratar de um estado de energia instável há a tendência de retorno a um estado de equilíbrio, fazendo com que o elétron migre de um nível de energia superior para um nível de menor energia. Tal fenômeno ocasiona na emissão de energia na forma de fótons, sendo responsável pela luminescência característica do plasma. A Equação 5 descreve este fenômeno.



Onde “ f ” simboliza a emissão de um fóton.

O fenômeno de dissociação é descrito na Equação 6. Este está relacionado com a quebra da ligação química de uma molécula do gás devido à colisão desta com um elétron. Para tal, a energia associada ao elétron deve ser equivalente ou superior à energia de ligação entre os átomos da molécula.



A recombinação é o processo inverso da ionização, descrita na Equação 7. Normalmente necessita de um terceiro para ocorrer, sendo neste caso a parede do reator.



2.3.3 Reações Próximas ao Cátodo

Como já descrito anteriormente, os íons da região luminescente são acelerados em direção ao cátodo ao se aproximarem do campo elétrico da região catódica. Davis e Vanderslice³ (1963 *apud* Pavanati, p. 43, 2005), através de experimentos avaliando a distribuição de energia de íons de vários gases, propuseram um modelo teórico que descreve a colisão entre íons e partículas neutras na bainha catódica. Para tal, as seguintes premissas foram assumidas:

1. Todos os íons são formados na região luminescente;
2. O mecanismo de perda de energia na bainha catódica é dominado pela troca de carga;
3. A seção de choque entre íon e partícula neutra é independente da energia iônica;
4. O campo elétrico entre a região luminescente e o cátodo decresce linearmente.

O modelo teórico proposto é descrito pela Equação 8. A colisão entre a partícula ionizada acelerada da região luminescente (X_{1a}^+) com a partícula neutra (X_{2l}) na bainha catódica, o qual é lenta por não sofrer efeito do campo elétrico, faz com que o íon roube um elétron da partícula neutra, transformando-se em uma partícula neutra acelerada (X_{1a}) e fazendo com que a partícula anteriormente neutra se torne um íon lento (X_{2l}^+)



³ DAVIS, W. D.; VANDERSLICE, T. A. **Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge**. Phys. Rev., v. 131, n. 1, p. 219–228, jul. 1963.

Resultados experimentais obtidos por Van Straaten, Bogaerts e Gijbels (1995) sobre a determinação da energia de íons bombardeando a superfície do cátodo demonstraram que a distribuição de energia de todo o tipo de íon na região catódica é determinada pela quantidade de colisões entre partículas nesta região, indo ao encontro do exposto anteriormente. Ainda, os autores verificam que a distribuição de energia é influenciada pelo caminho livre entre as partículas e o cátodo (λ) e pela espessura da bainha catódica (d).

A pressão do gás (p) teria pouca influência na distribuição de energia dos íons se a tensão (V) no cátodo for constante. Isso se deve à relação $p \times d$, a qual é relativamente constante para uma determinada tensão (V). Ao aumentar a pressão do gás, a espessura da bainha tende a diminuir de modo a manter a tensão constante (CHAPMAN, 1980; VAN STRAATEN; BOGAERTS; GIJBELS, 1995)

A energia média dos íons (E_i) é proporcional à tensão aplicada V e inversamente proporcional ao número médio de colisões N (Equação 9). A tensão V aplicada é igual a queda de potencial entre a tensão do plasma V_p e a tensão aplicada V . No entanto, como $V_p \ll V$, considera-se válida a aproximação de que a queda de potencial é igual a V .

$$E_i = C_1 \left(\frac{V}{N} \right) \quad (9)$$

O número de colisões N é diretamente proporcional à espessura da bainha catódica d e inversamente proporcional ao caminho livre λ (Equação 10). Uma vez que λ é inversamente proporcional à pressão do gás p :

$$N = C_2 (p \times d) \quad (10)$$

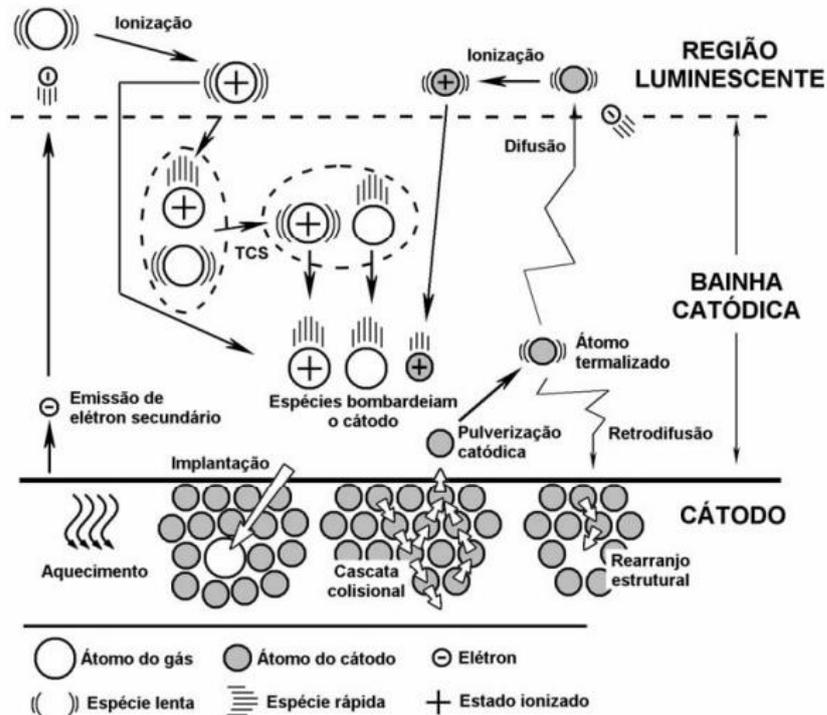
Substituindo (9) em (10), tem-se a Equação 11:

$$E_i = C_3 \left(\frac{V}{p \times d} \right) \quad (11)$$

Onde C_1 , C_2 , e C_3 são constantes de proporcionalidade.

A Figura 2.8 apresenta de forma esquemática as principais reações que ocorrem próximas ao cátodo.

Figura 2.8: Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao cátodo



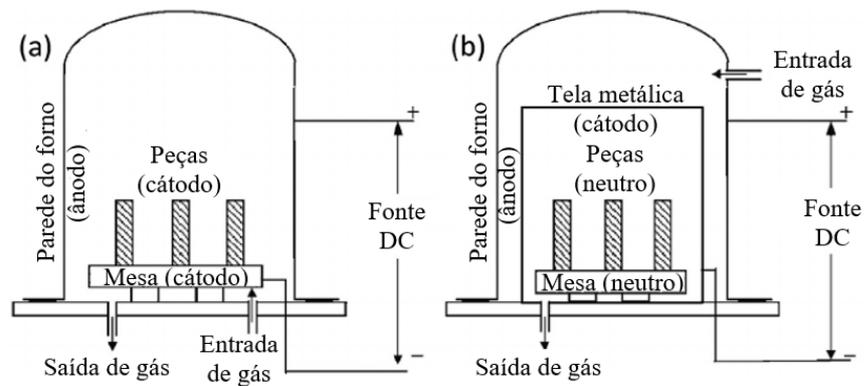
Fonte: PAVANATI (2005)

Outras reações importantes podem ocorrer na região catódica devido ao bombardeamento de partículas energéticas no cátodo. A implantação iônica e o rearranjo estrutural são fenômenos importantes, em especial nos tratamentos termoquímicos a plasma. Também pode ocorrer a pulverização (*sputtering*) e retrodifusão de átomos do cátodo, bem como o aquecimento devido a energia transferida ao cátodo pelo bombardeamento iônico.

2.4 FUNDAMENTOS DA TELA ATIVA

A utilização da técnica *Active Screen* ou tela ativa, principalmente na nitretação a plasma, é capaz de promover benefícios em relação a nitretação a plasma convencional. Nesta técnica, um dispositivo em formato de tela ou gaiola com furos é disposto sobre as peças protegendo-as da ação direta do plasma, sendo a deposição de espécies ativas a ocorrer através do plasma que flui no interior do dispositivo. A tensão é aplicada na gaiola, podendo-se manter as peças em potencial flutuante (ou neutro) ou com um potencial diferente do aplicado na tela. A Figura 2.9 apresenta de forma esquemática duas configurações de fornos a plasma, uma sem utilização de tela ativa e outra com o uso da tela. A invenção é creditada a Georges, (1999), o qual solicitou a patente do processo de nitretação a plasma com tela ativa (ou *Active Screen Plasma Nitriding - ASPN*).

Figura 2.9: Desenho esquemático de duas configurações de fornos a plasma, sendo (a) uma configuração convencional sem tela ativa e (b) com a utilização da tela



Fonte: adaptado de LIN *et al.* (2014)

2.4.1 Vantagens da técnica

A técnica possibilita contornar problemas frequentemente encontrados na nitretação a plasma convencional, tais como: aquecimento não uniforme, efeito de borda e aquecimento excessivo em peças de geometria complexa, ocorrência de micro arcos e consequente degradação da superfície, formação de cátodo oco, entre outros (LI; BELL; DONG, 2002).

De acordo com Li, Bell e Dong (2002) o plasma formado na gaiola pode fazer com que partículas do material da gaiola se desprendam e sejam depositadas na peça, permitindo a produção de um revestimento, do material da gaiola ou tela, sobre a peça. Zhao *et al.* (2006) também concluíram o proposto por Li e seus colegas, verificando através de experimentos com a nitretação de aço com baixo teor de liga que as partículas metálicas expelidas da gaiola são depositadas na superfície do material a ser tratado. Ainda, segundo Zhao *et al.* (2006) e Saeed *et al.* (2013), as partículas metálicas expelidas da gaiola absorvem nitrogênio presente no plasma e, ao se depositarem na superfície da peça, a difusão deste nitrogênio para o interior do material é acionada devido à temperatura elevada. Hubbard (2007) verificou que a distância entre a peça e a gaiola é um fator crítico na nitretação a plasma de aços, relatando que para distâncias menores, a difusão de nitrogênio pode ocorrer devido ao impacto de íons energéticos e partículas neutras, e que para distâncias maiores (no caso de sistemas de nitretação a plasma comerciais) uma diferença de potencial na peça é necessária para que ocorra a difusão efetiva de nitrogênio.

2.4.2 Gaiola catódica

Há uma derivação do processo ASPN chamada *Cathodic Cage Plasma Nitriding* (CCPN), inicialmente desenvolvida por Alves *et al.* (2006) que consiste da utilização de uma gaiola em forma de tubo com furos de diâmetro predeterminado dispostos equidistantes um do outro. De forma geral, a ASPN engloba o conjunto de técnicas envolvendo a nitretação a plasma utilizando um dispositivo em forma de tela ou gaiola em potencial catódico, enquanto a CCPN trata do processo ASPN utilizando uma gaiola em forma de tubo com furos. No entanto, aqui se faz necessária a diferenciação porque o dispositivo utilizado como tela ativa neste trabalho consiste de uma gaiola em potencial catódico, muito similar ao proposto por Alves e seus colegas.

Estudos realizados por Nishimoto, Tokuda e Akamatsu (2009) demonstraram que há pouca influência entre a utilização de uma tela e um tubo com furos na nitretação a plasma com tela ativa de aço com baixo carbono, porém verificando que ambos foram capazes de contornar os problemas da nitretação a plasma convencional com eficácia. No entanto, Nishimoto, Matsukawa e Nii (2014) verificaram em seus experimentos através da nitretação de aço inoxidável austenítico que a espessura da camada nitretada diminui com o aumento da área superficial da tela ativa, havendo comportamento inverso da microdureza superficial.

Não há relatos na literatura consultada sobre a utilização de tela ativa na sinterização a plasma, porém espera-se que os mesmos benefícios já constados pelo seu uso na nitretação a plasma se reproduzam, em especial à homogeneidade da temperatura ao longo da seção das amostras e o maior controle do processo.

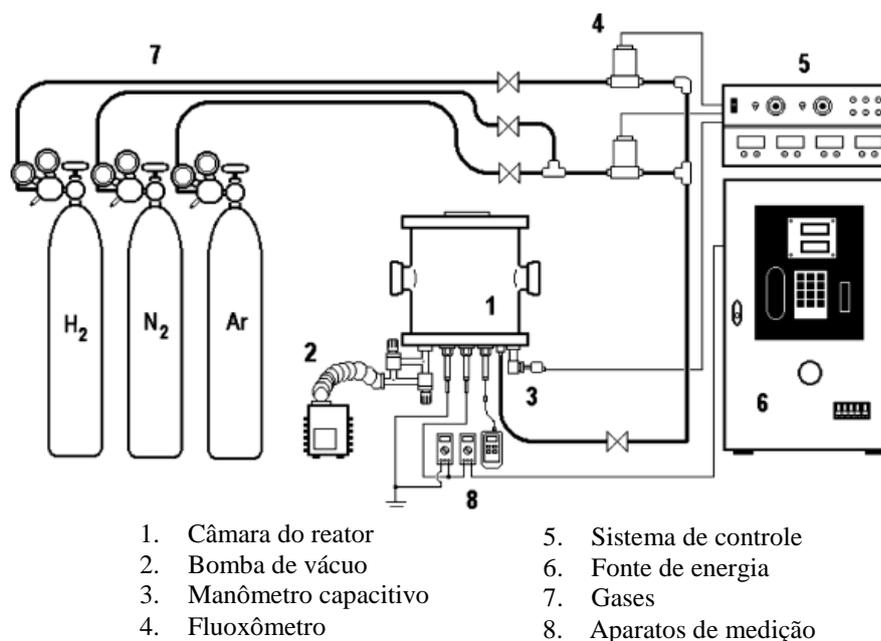
2.5 SINTERIZAÇÃO A PLASMA

O processamento de materiais em plasma mostra-se uma técnica inovadora na metalurgia do pó, uma vez que é possível alcançar altas temperaturas devido ao bombardeamento iônico. Uma das vantagens da sinterização a plasma é a possibilidade de realizar outros processos na sequência e/ou concomitantemente com o processo de sinterização sem expor as amostras ao meio ambiente, ou seja, em um único ciclo, eliminando etapas de processamento quando utilizados métodos convencionais. É possível realizar a sinterização e extração de ligantes/lubrificantes, bem como realizar a deposição de camadas metálicas e tratamentos termoquímicos como nitretação, carbonitretação, dentre outros. Outras vantagens da técnica são: menor agressão ambiental e menor consumo energético, possibilidade de alcançar altas

taxas de aquecimento, limpeza superficial por *sputtering*, dentre outras (BRUNATTO, 2010a, 2010b; KLEIN *et al.*, 2013).

A Figura 2.10 apresenta de forma esquemática um modelo de um equipamento utilizado na sinterização a plasma de materiais metálicos. Se faz necessário o bombeamento do interior da câmara até uma pressão de vácuo adequada ao processo a ser realizado. O fluxo dos gases utilizados é controlado através do sistema de controle, por intermédio de um fluoxômetro, e direcionado ao interior da câmara. A fonte de energia é ligada diretamente à câmara, a qual se faz necessária para que ocorra a ionização do gás em seu interior e consequente formação do plasma.

Figura 2.10: Desenho esquemático de um equipamento utilizando na sinterização a plasma de materiais metálicos



Fonte: adaptado de PAVANATI *et al.* (2008)

2.5.1 Limpeza da superfície

A limpeza superficial das peças anterior ao processamento em plasma é uma etapa importante e necessária em muitos casos. Impurezas presentes na superfície, tais como sujeira, óleo, óxidos, resíduos metálicos e orgânicos podem prejudicar a eficácia de diferentes tipos de tratamentos superficiais. O fenômeno de *sputtering*, que consiste da pulverização de átomos do gás de trabalho e remoção de partículas da superfície do material devido a ação do plasma é o principal fenômeno responsável pela limpeza superficial de peças metálicas. A utilização de

descargas elétricas para a limpeza superficial de materiais metálicos normalmente utiliza O₂, H₂, N₂ ou uma mistura destes (BELKIND *et al.*, 1995; SANTOS *et al.*, 2005)

A metalurgia do pó é um processo de fabricação que frequentemente necessita de uma etapa de limpeza anterior à sinterização. Lubrificantes são usualmente inseridos de modo a facilitar a compactação dos pós e necessitam de uma etapa preliminar de extração que antecede a sinterização. Na Moldagem de Pós por Injeção (MIM), é necessário o uso de um ligante para que a injeção de pós seja possível, necessitando da extração desse ligante antes da sinterização (FERGUSON; GERMAN, 1998). Logo, a limpeza em descargas elétricas é especialmente útil na sinterização a plasma, uma vez que pode ser realizada em um mesmo ciclo térmico sem a necessidade de uma extração prévia (em um forno resistivo, por exemplo).

Batista *et al.* (1999 *apud* Sinka, 2005)⁴ relatou maior grau de densificação superficial em amostras de ferro sinterizadas em plasma DC. Acredita-se que o intenso bombardeamento iônico e a limpeza superficial provocada por *sputtering* no plasma DC seja capaz de acionar mecanismos de difusão e condensação, resultando em maior densificação da superfície do compactado.

2.5.2 Configuração cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma

Estudos sobre a sinterização de materiais em plasma vêm sendo realizados e diferentes configurações foram propostas. A configuração cátodo caracteriza o plasma já descrito anteriormente e é, segundo Muzart *et al.* (1997 *apud* Brunatto, Klein e Muzart, 2008, p. 145)⁵ “preferencialmente recomendada para o processamento de materiais metálicos, uma vez que metais normalmente apresentam alta condutividade elétrica”. Lawall (2001) propôs em sua tese um dos primeiros estudos utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado na sinterização de ferro. Nesta, a peça é posta em um eletrodo que age como ânodo ao invés da carcaça do reator, e um dispositivo posto sobre a peça age como cátodo, sendo o aquecimento a ocorrer por radiação de calor do cátodo para a peça. Na configuração forno-plasma, a peça é posta no ânodo, porém protegida por um anteparo metálico, sendo a carcaça do reator a agir como cátodo e, segundo Lourenço *et al.* (2003, p. 2), “trata-se de uma configuração que mais se assemelha do

⁴ BATISTA, V. J. *et al.* **Plasma Sintering: a Novel Process for Sintering Metallic Components.** Materials Science Forum, v. 299, p. 249-253, 1999 *apud* SINKA.

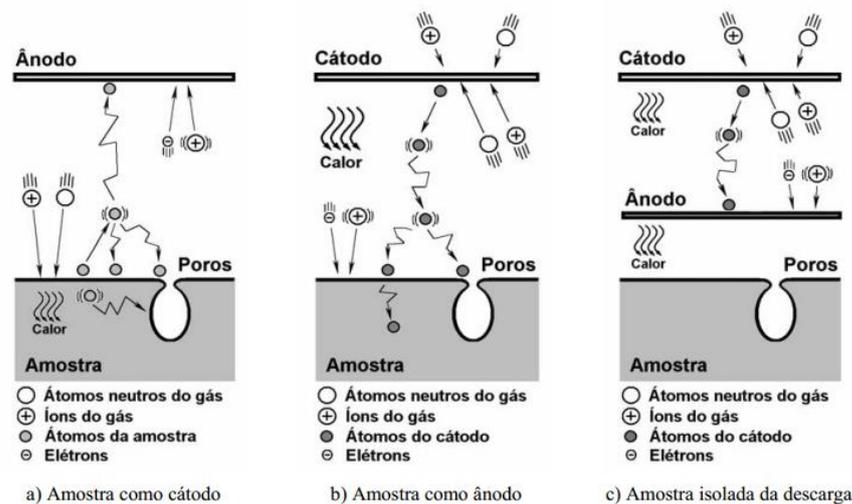
⁵ MUZART, J. L. R. *et al.* **Plasma Sintering of AISI 316L Stainless Steel: The influence of the Processing Cycle on the Sample Density.** Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - MPIF, n. 3, p.77-84, 1997 *apud* BRUNATTO; KLEIN; MUZZART.

processo de sinterização em forno de aquecimento resistivo (processo convencional)”. A Figura 2.11 ilustra o comportamento do plasma nas três configurações citadas.

Outra configuração proposta é a *Hollow Cathode Discharge* (HCO) ou Descarga em Cátodo Oco, a qual utiliza do fenômeno de cátodo oco para alcançar altas taxas de ionização resultando em grandes taxas de aquecimento (BRUNATTO *et al.*, 2003).

Diversos estudos foram realizados explorando a aplicabilidade da sinterização a plasma em diferentes materiais, sendo investigada a sinterização de titânio (SEEBER *et al.*, 2010), ferro (BRUNATTO *et al.*, 2003), aços auto lubrificantes (DE MELLO *et al.*, 2013) bronze (ALVES JR.; HAJEK; DOS SANTOS, 2003), dentre outros. Também foram propostos trabalhos envolvendo a sinterização e deposição simultânea de material, destacando-se a deposição de níquel (MARCHIORI *et al.*, 2007), cromo (BRUNATTO *et al.*, 2003; PAVANATI, 2005), molibdênio (PAVANATI *et al.*, 2007) e titânio (KLEIN *et al.*, 2003) em amostras de ferro. Por fim, destacam-se as pesquisas na área de *Metal Injection Molding* (MIM), processo alternativo à metalurgia do pó convencional onde os pós são injetados em uma matriz metálica, sendo desenvolvido e patentado por pesquisadores do LabMat (UFSC) um reator para extração de ligantes e sinterização a plasma de peças injetadas (MACHADO *et al.*, 2010).

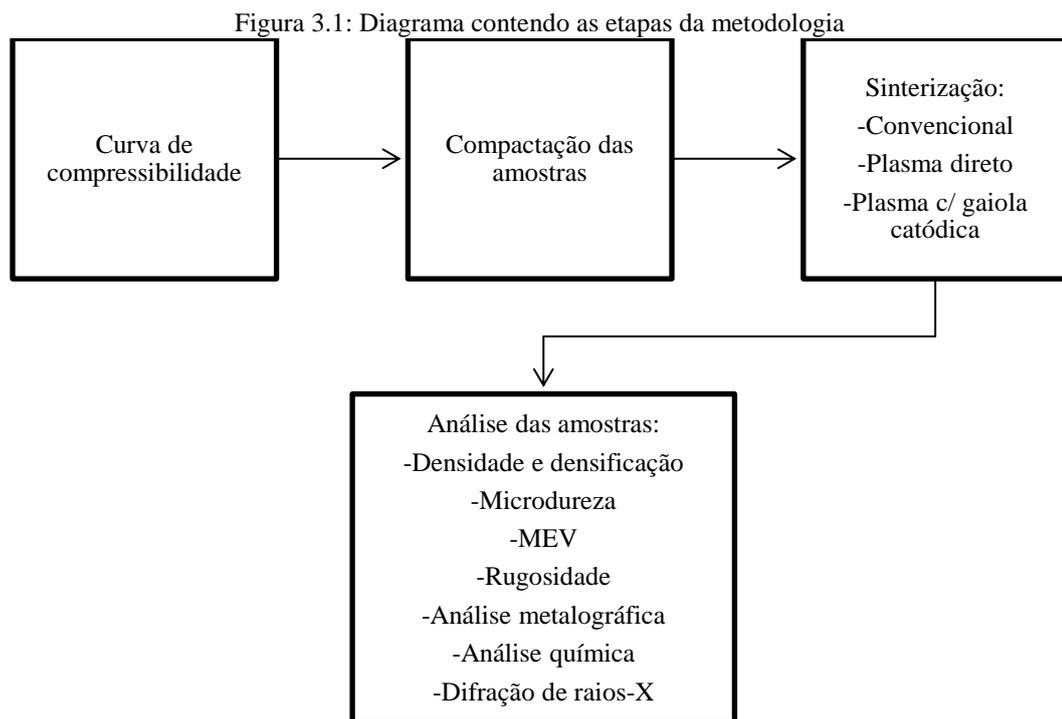
Figura 2.11: Desenho esquemático das configurações a) cátodo, b) ânodo-cátodo confinado e c) forno-plasma



Fonte: PAVANATI (2005)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritos em detalhes os materiais e procedimentos utilizados na compactação das amostras, os parâmetros utilizados nas sinterizações convencional e a plasma e os métodos de análise utilizados. A Figura 3.1 apresenta um diagrama das etapas adotadas na metodologia.

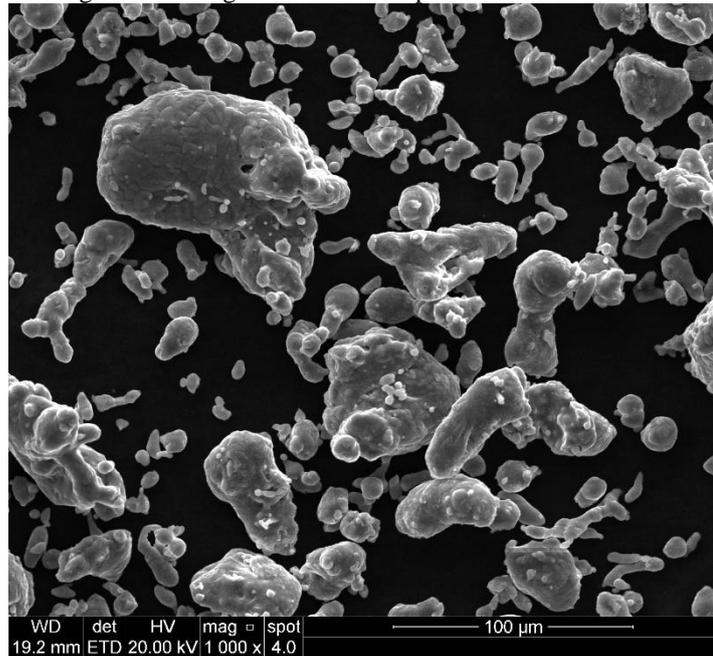


Fonte: autoria própria

3.1 COMPACTAÇÃO

Foi utilizado pó de alumínio fabricado pela Alcoa com teor de pureza em torno de 97%. O mesmo não foi adquirido diretamente da Alcoa, e sim de um terceiro. A pureza do pó de alumínio foi estimada com base nos resultados obtidos na análise química das amostras após a sinterização, a qual é apresentada no capítulo Resultados e Discussão. As partículas possuem granulometria entre 30 e 100 μm , com formato irregular, caracterizadas previamente via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e apresentadas na Figura 3.2. Foi misturado junto ao pó estearato de zinco na proporção de 1% em massa, sendo aplicado também às paredes das matrizes como lubrificante. O uso de lubrificação facilita o processo de compactação, evitando adesão à matriz e reduzindo os esforços de compactação sobre as ferramentas.

Figura 3.2: Imagem em MEV do pó de alumínio utilizado



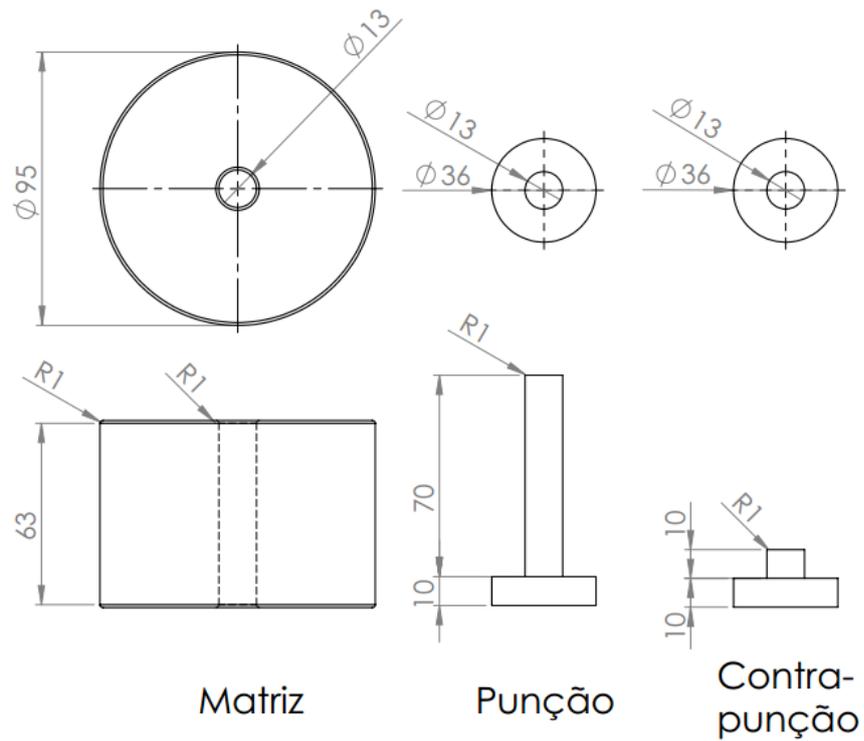
Fonte: autoria própria

Amostras cilíndricas com 13 mm de diâmetro e 10 mm de altura foram compactadas em uma máquina de ensaios universal EMIC, com capacidade de 600 KN, utilizando um conjunto de matrizes em aço AISI D6 temperado e revenido. A Figura 3.3 apresenta em detalhes o ferramental utilizado na compactação das amostras.

A compactação ocorreu de forma uniaxial com punção de ação simples, e a montagem experimental utilizada foi: contrapunção, matriz e punção. O pó de alumínio e o lubrificante foram misturados previamente em um recipiente com a utilização de uma espátula até que a mistura estivesse homogênea. O lubrificante também foi aplicado nas paredes internas da matriz e na superfície do punção, utilizando para tal um chumaço de algodão contendo o pó de estearato de zinco, para facilitar o movimento entre as ferramentas e a extração das amostras.

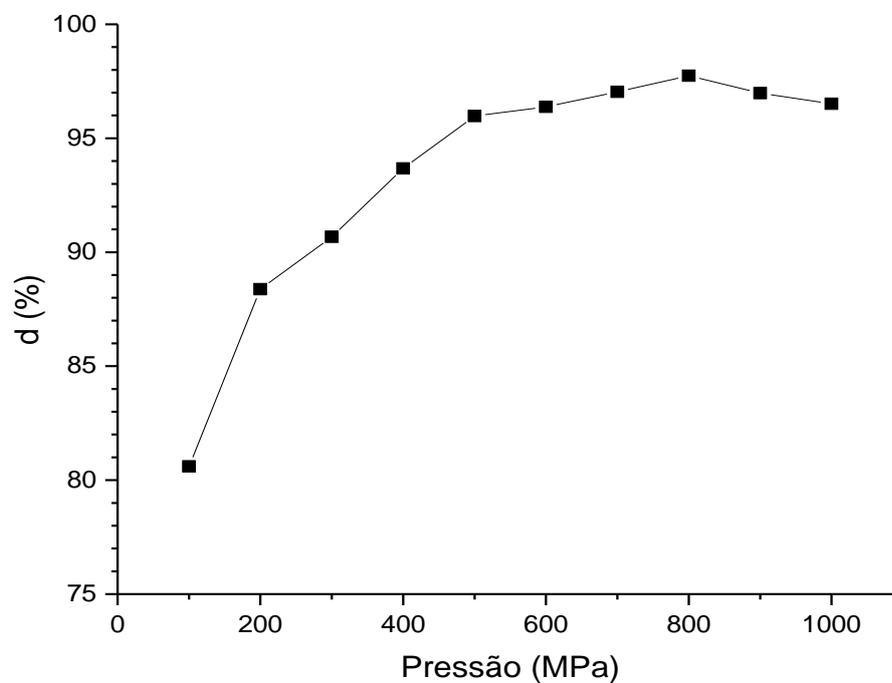
Através da curva de densificação a verde versus pressão de compactação (curva de compressibilidade) determinada previamente e apresentada na Figura 3.4, foi utilizada pressão de compactação de 600 MPa tendo em vista que a densificação não aumenta de forma expressiva para pressões maiores. A queda na densificação que ocorreu para as pressões de 900 e 1000 MPa não era esperada e pode ter ocorrido em função da variação granulométrica do pó de alumínio utilizado.

Figura 3.3: Ferramental utilizado na compactação



Fonte: autoria própria

Figura 3.4: Curva de compressibilidade do alumínio com adição de 1% em massa de estearato de zinco



Fonte: autoria própria

As amostras foram produzidas em lotes e estes distribuídos de acordo com o processo de sinterização a ser realizado, conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Quantidade de lotes produzidos para cada processo de sinterização realizado

Processo	Atmosfera	Lotes	Amostras por lote
Convencional	Argônio	1	4
	Nitrogênio	1	4
Plasma direto	Argônio	2	3
	Hidrogênio	2	3
	Nitrogênio	2	3
Plasma com gaiola catódica	Argônio	1	3
	Hidrogênio	2	3
	Nitrogênio	2	3

3.2 SINTERIZAÇÃO

A sinterização das amostras foi realizada em três processos, inicialmente utilizou-se o método convencional em forno resistivo e, posteriormente, foram realizadas sinterizações a plasma. Foram adotadas as nomenclaturas “plasma direto” para a sinterização a plasma sem gaiola catódica e “plasma com gaiola catódica” para a sinterização utilizando a gaiola. Utilizou-se atmosferas de argônio e nitrogênio na sinterização convencional e argônio, hidrogênio e nitrogênio nas sinterizações com plasma direto e plasma com gaiola catódica. O tempo de sinterização foi mantido em 60 minutos para os três experimentos.

3.2.1 Sinterização convencional

A sinterização convencional foi realizada em um forno resistivo tipo mufla da marca Sanchis, modelo ESP, utilizando os parâmetros da Tabela 3.2. A taxa de aquecimento foi mantida constante ao longo do processo e a remoção do lubrificante foi realizada ao longo do aquecimento até a temperatura de sinterização. O resfriamento ocorreu no interior do forno até a temperatura ambiente.

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados na sinterização convencional

Processo	Atmosfera	Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
Convencional	Ar	Aquecimento	43,5	25-500	10
		Sinterização	60	500	-
		Resfriamento	80	25	-6
	N ₂	Aquecimento	43,5	25-500	10
		Sinterização	60	500	-
		Resfriamento	80	25	-6

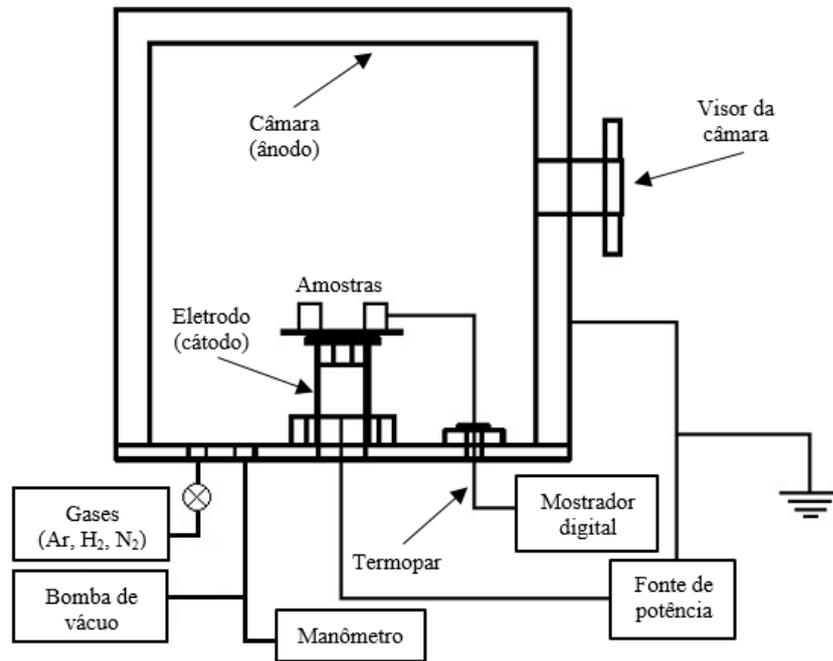
3.2.2 Sinterização a plasma

Os processos com plasma direto e com gaiola catódica foram realizados em um reator para tratamentos termoquímicos a plasma com capacidade de 1500 cm³. No processo a plasma direto as amostras foram dispostas no cátodo, enquanto que no processo a plasma com gaiola catódica as amostras permaneceram em potencial flutuante sendo o potencial catódico aplicado na gaiola utilizada. As Figura 3.5 e Figura 3.6 apresentam um desenho esquemático do equipamento utilizado na sinterização a plasma direto e na sinterização a plasma com gaiola catódica, respectivamente.

Foram desenvolvidos dispositivos para que as sinterizações a plasma sem e com gaiola catódica pudessem ser realizadas. O projeto da gaiola foi concebido previamente em pesquisas anteriores realizadas no laboratório envolvendo nitretação a plasma de aços ferramenta. A necessidade de fabricação de outros dispositivos surgiu porque as amostras não se mantinham fixas durante o processo pois, uma vez que eram muito leves, a cinética do plasma em conjunto com a vaporização do lubrificante as faziam movimentar-se e eventualmente tocarem a gaiola, causando arcos elétricos e impedindo a continuidade do processo. Logo, houve a necessidade de fabricar-se um porta amostras para que elas se mantivessem fixas. A base metálica foi projetada com o intuito de se acoplar o isolante cerâmico, o porta amostras e a gaiola de modo que apenas o porta amostras estivesse isolado eletricamente e a gaiola estivesse em potencial catódico. Todos os dispositivos foram fabricados em aço AISI 1020, com exceção do isolante cerâmico que foi fabricado em alumina. A Figura 3.7 apresenta em detalhes a base metálica, o isolante cerâmico e o porta amostras, e a Figura 3.8 apresenta a gaiola utilizada.

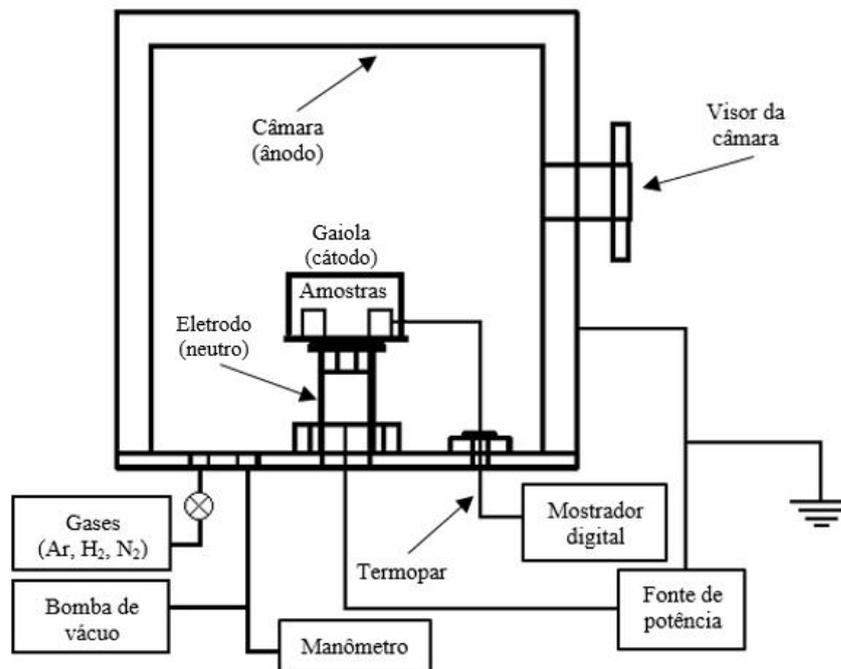
A montagem experimental do processo a plasma direto consistiu apenas da utilização do porta amostras (Figura 3.9), enquanto que na sinterização com gaiola catódica foram utilizados todos os dispositivos fabricados (Figura 3.10).

Figura 3.5: Desenho esquemático do equipamento utilizado na sinterização a plasma direto



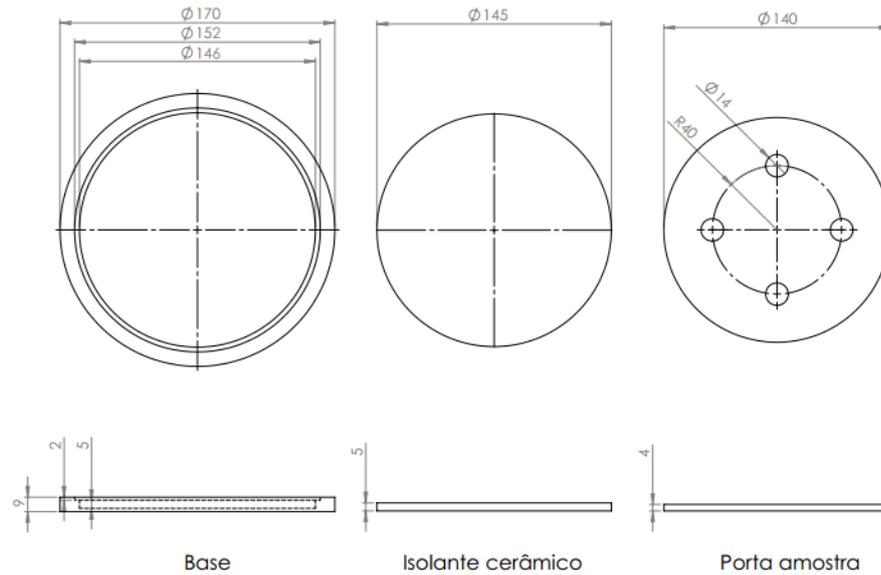
Fonte: autoria própria

Figura 3.6: Desenho esquemático do equipamento utilizado na sinterização a plasma com gaiola catódica



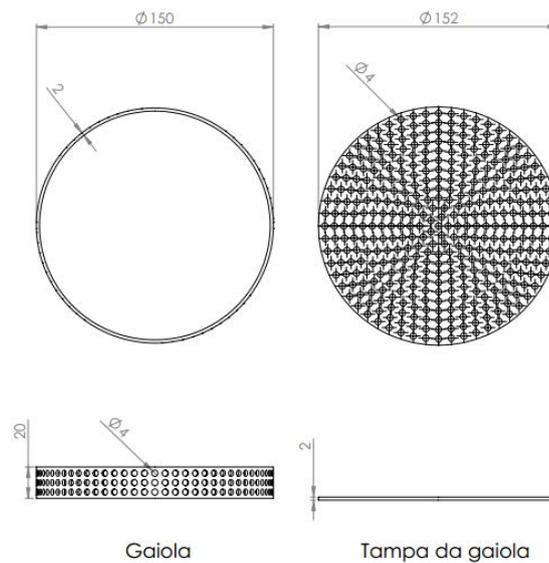
Fonte: autoria própria

Figura 3.7: Base, isolante cerâmico e porta amostra



Fonte: autoria própria

Figura 3.8: Gaiola

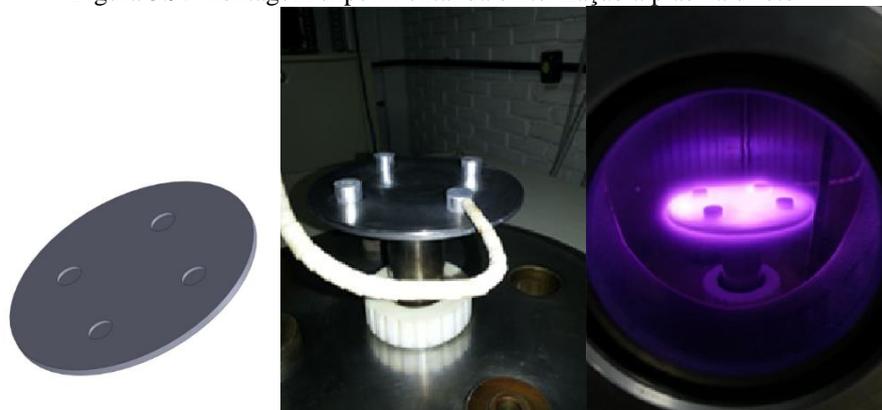


Fonte: autoria própria

O processo iniciou-se a temperatura ambiente, com uma pressão de base de 7 Pa obtida por bombeamento mecânico, seguindo as etapas de aquecimento, limpeza por *sputtering* e sinterização. A remoção do lubrificante ocorreu concomitantemente com as etapas de aquecimento e de limpeza por *sputtering*, o que foi detectado a partir da identificação de resíduos no entorno das amostras, no óleo da bomba e no suporte das amostras. Os parâmetros (tais como pressão, tensão aplicada, taxas de aquecimento, temperaturas, dentre outros) para realização das diferentes etapas de tratamento foram determinadas em uma série de experimentos preliminares, a fim de evitar problemas como ocorrência de arcos elétricos e

garantir a estabilidade na etapa final de tratamento. A medição de temperatura foi feita utilizando-se um termopar do tipo K em uma amostra de alumínio exclusiva para tal, sendo compactada e sinterizada previamente. Após a etapa final de sinterização, o plasma foi extinguido e o resfriamento foi realizado em vácuo (pressão de 7 Pa) até atingir-se a temperatura ambiente, somente então o forno foi aberto para retirada das amostras. Foram utilizadas três atmosferas distintas na etapa de sinterização, argônio com pureza de grau 99,99%, hidrogênio com pureza de grau 99,99% e nitrogênio com pureza 99,99%. Os parâmetros utilizados no processo a plasma direto constam na Tabela 3.3 e para o processo a plasma com gaiola catódica na Tabela 3.4.

Figura 3.9: Montagem experimental da sinterização a plasma direto



Fonte: autoria própria

Figura 3.10: Montagem experimental da sinterização com gaiola catódica



Fonte: autoria própria

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados na sinterização a plasma direto

Processo	Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Pressão (Pa)	Atmosfera
Sinterização com Argônio	Aquecimento	35	25-200	5	7-50	H ₂
	Limpeza	120	200	-	50	H ₂
	Aquecimento	30	200-500	10	50-250	Ar
	Sinterização	60	500	-	250	Ar
Sinterização com Hidrogênio	Aquecimento	35	25-200	5	7-50	H ₂
	Limpeza	120	200	-	50	H ₂
	Aquecimento	30	200-500	10	50-150	H ₂
	Sinterização	60	500	-	150	H ₂
Sinterização com Nitrogênio	Aquecimento	56	25-280	5	7-100	H ₂
	Limpeza	90	280	-	100	H ₂
	Aquecimento	22	280-500	10	100-250	N ₂
	Sinterização	60	500	-	250	N ₂

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados na sinterização a plasma com gaiola catódica

Processo	Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Pressão (Pa)	Atmosfera
Sinterização com Argônio	Aquecimento	56	25-280	5	7-50	H ₂
	Limpeza	30	280	-	50	H ₂
	Aquecimento	22	280-500	10	50-150	Ar
	Sinterização	60	500	-	150	Ar
Sinterização com Hidrogênio	Aquecimento	35	25-200	5	7-50	H ₂
	Limpeza	30	200	-	50	H ₂
	Aquecimento	30	200-500	10	50-600	H ₂
	Sinterização	60	500	-	600	H ₂
Sinterização com Nitrogênio	Aquecimento	56	25-280	5	7-50	H ₂
	Limpeza	30	280	-	50	H ₂
	Aquecimento	22	280-500	10	50-300	N ₂
	Sinterização	60	500	-	300	N ₂

Conforme apresentado na Tabela 3.3 e Tabela 3.4, uma atmosfera de hidrogênio foi utilizada para a etapa de limpeza em ambos os processos. O hidrogênio é usualmente utilizado no *sputtering* de superfícies metálicas em tratamentos termoquímicos a plasma. Neste caso, esperou-se que ao realizar a etapa de limpeza com este gás quaisquer resíduos do estearato de zinco degradado, assim como resíduos de outros materiais metálicos e/ou orgânicos, sejam removidos da superfície das amostras. Isto permitiu maior ação do bombardeamento iônico na etapa de sinterização e consequente promoção da densificação das amostras. O tempo de limpeza foi determinado de forma visual, uma vez que foi possível identificar o momento de degradação do lubrificante através dos poros das amostras pelo visor da câmara. Desta forma, o patamar de limpeza foi estabelecido até o ponto em que, visualmente, a degradação do lubrificante houvesse cessado.

3.3 ANÁLISES

Foram avaliados os parâmetros físicos como densidade e densificação resultante, de modo a elencar o processo capaz de promover maior grau de densificação. As amostras foram analisadas quanto as suas modificações superficiais, sendo realizados ensaios de microdureza com variação de carga a fim de verificar indícios de possíveis modificações e/ou formação de camadas, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaio de rugosidade para avaliar o aspecto superficial das amostras e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) para identificar a presença de outros elementos químicos na superfície. Ainda, foram realizados ensaios de Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama e Difração de Raios-X com o intuito de verificar a presença de outros elementos químicos no interior das amostras e a possível formação de fases após a sinterização. Por fim, foram obtidas imagens via Microscopia Óptica da microestrutura do material e realizadas medições de dureza em sua seção transversal, de modo a verificar possíveis alterações das propriedades mecânicas e metalúrgicas. Os resultados obtidos foram comparados com dados de amostras sinterizadas pelo método convencional e pelo processo a plasma sem gaiola catódica para as mesmas atmosferas, de modo a identificar o efeito de cada atmosfera em função do método de sinterização.

3.3.1 Avaliação da densidade e densificação

As amostras foram pesadas antes e após a sinterização, sendo a densidade a verde calculadas através das dimensões das amostras após a compactação. A medida de densidade aparente após a sinterização foi determinada pelo Método de Arquimedes para o qual foi utilizado um recipiente com água posicionado sobre uma balança da marca Ohaus, com capacidade de 4100 g e resolução de 0,01 g, sendo as amostras submergidas no recipiente e o peso indicado pela balança associado ao volume de líquido deslocado e, conseqüentemente, ao volume do corpo de prova.

Com os valores de densidade obtidos, foram calculados os valores de densificação das amostras (d), que indicam o quanto a densidade aparente do material se aproxima de sua densidade teórica. Para tal, utilizou-se a Equação 12:

$$d (\%) = \frac{\rho_a}{\rho_t} \times 100 \quad (12)$$

Onde ρ_a é a densidade aparente do corpo de prova e ρ_t é a densidade teórica do material. A densificação é representada em percentual, sendo também um indicativo da porosidade resultante no material. Para este trabalho, foi utilizada como densidade teórica a do alumínio puro, de $2,7\text{g/cm}^3$.

3.3.2 Microdureza

Utilizou-se um Microdurômetro ISH-TDV1000 para as medições de microdureza da superfície e da seção transversal dos corpos de prova, com cargas de 0,5 e 5N, sendo realizadas dez medidas para cada amostra ensaiada. Para tal, adotou-se o procedimento de lixamento e polimento anterior a medição, medindo-se uma amostra de cada lote produzido.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens via MEV foram obtidas utilizando um microscópio Zeiss EVO MA10 com detector de elétrons secundários. Também foram obtidas imagens através de um detector de elétrons retroespalhados (BSE), para identificar diferenças microestruturais, de relevo e de composição química (via EDS). As amostras foram analisadas na condição em que estavam após a sinterização, sem preparo prévio da superfície

3.3.4 Rugosidade

Para as medições de rugosidade foi utilizado um rugosímetro modelo Mitutoyo SurfTest SJ-210 Série 178, realizando-se dez medidas na superfície de cada amostra analisada com comprimento de trilha de 4mm.

3.3.5 Análise Metalográfica

As amostras foram cortadas em sua seção transversal e a superfície da seção preparada adotando-se o procedimento de lixamento e polimento idêntico ao utilizado para a análise de microdureza. Após preparada a superfície, foi utilizada uma solução de ácido fluorídrico na proporção de 0,5% como agente revelador e, posteriormente, observada em microscópio óptico.

3.3.6 Análise Química e Difração de Raios-X

Por fim, as análises químicas foram realizadas via Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama com o uso de um espectrômetro da marca SPECTRO, modelo SPECTROLAB e as análises via DRX obtidas utilizando um difratômetro GE Seifert Charon XRD M – Research Edition, utilizando tubo de raios-x de cromo ($\lambda = 2,2897\text{\AA}$), tensão de operação de 30kV, ângulos de 45 a 166°, tempo de escaneamento de 100s e passo de 0,01. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do software Match! 3 utilizando o banco de dados da *Crystallography Open Database* (COD).

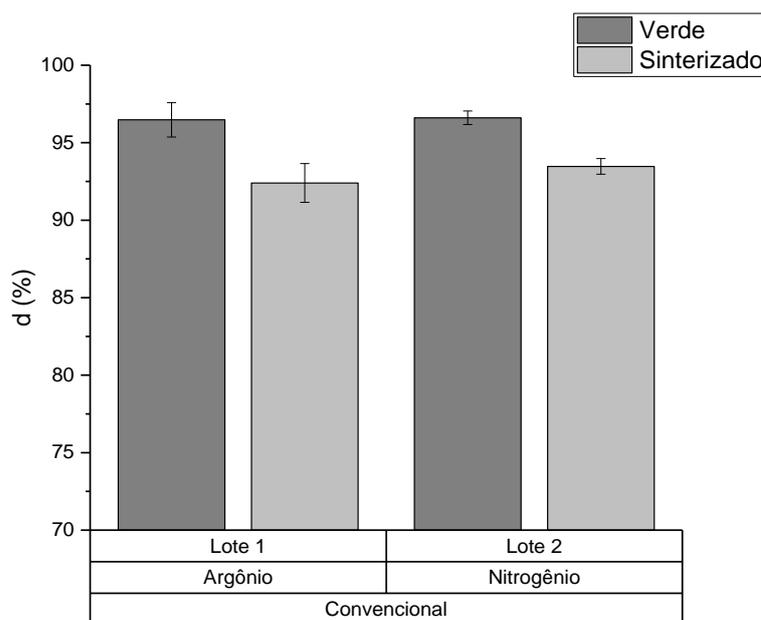
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão apresentados, primeiramente, os dados avaliados de densificação e microdureza seguidos pelas análises de rugosidade, MEV e análises químicas e, por fim, as análises metalográficas e por DRX.

4.1 DENSIFICAÇÃO

A Figura 4.1 apresenta os valores de densificação obtidos para os lotes 1 e 2 sinterizados pelo processo convencional. Pode se observar que não houve diferença significativa entre as atmosferas utilizadas (em torno de 1%). Ainda, houve aparente expansão volumétrica das amostras tendo em vista a queda na densificação após a sinterização.

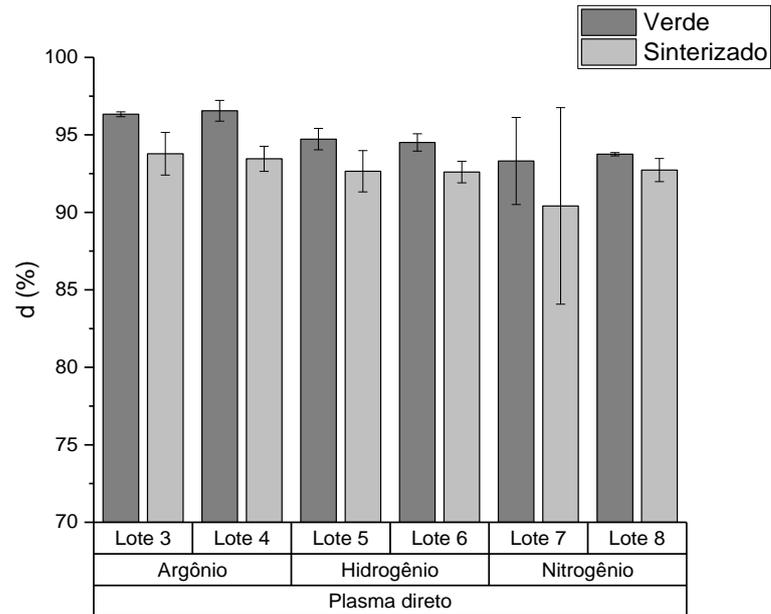
Figura 4.1: Densificação para os lotes sinterizados pelo processo convencional.



Fonte: autoria própria

Na Figura 4.2, são apresentados os dados de densificação dos lotes 3 a 8 para o processo a plasma direto. Houve variação na densidade a verde entre os lotes, esta provavelmente estando associada a fatores operacionais durante a compactação. Ainda, houve grande variabilidade dos resultados obtidos no lote 7 em relação aos outros lotes e principalmente ao lote 8.

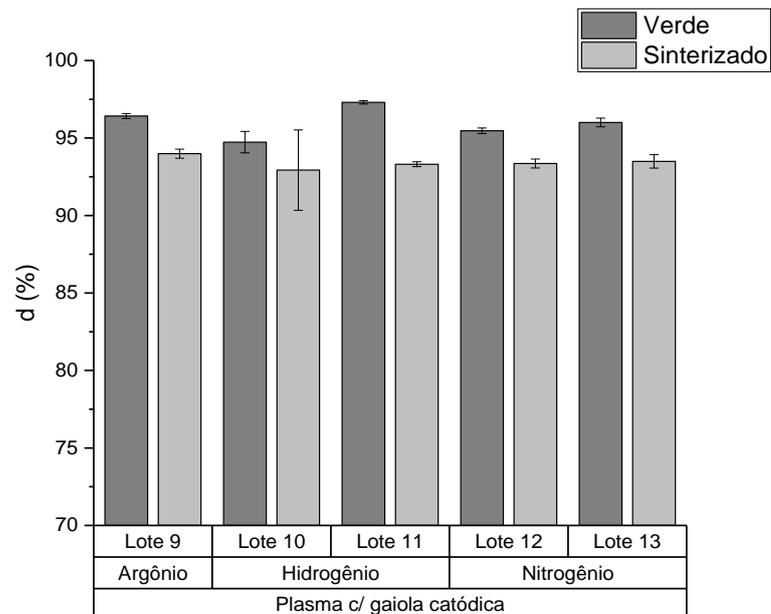
Figura 4.2: Densificação das amostras sinterizadas a plasma direto



Fonte: autoria própria

Os resultados de densificação obtidos nos lotes 9 a 13 para o processo a plasma com gaiola catódica são apresentados na Figura 4.3. Novamente, houve variabilidade na densificação a verde entre os lotes, sendo menor a variação para os resultados de densificação após a sinterização.

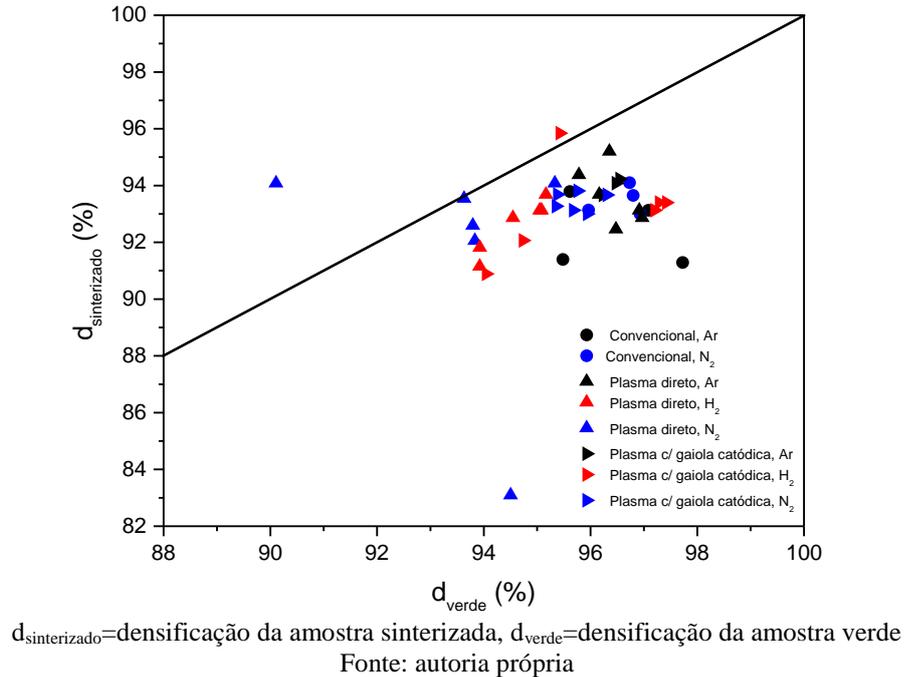
Figura 4.3: Densificação das amostras para o processo a plasma com gaiola catódica



Fonte: autoria própria

A Figura 4.4 apresenta os valores de densificação a verde e após sinterizado para cada amostra avaliada. A maior parte das amostras avaliadas apresenta queda na densificação após a sinterização, como já observado. Não há uma relação direta entre o comportamento da densificação após a sinterização e os processos avaliados, havendo comportamentos distintos entre as amostras analisadas.

Figura 4.4: Densificação das amostras em função do processo, a linha sólida demarca onde não houve variação de densidade após a sinterização.



Os valores médios de densificação das amostras para todos os processos avaliados constam na Tabela 4.1.

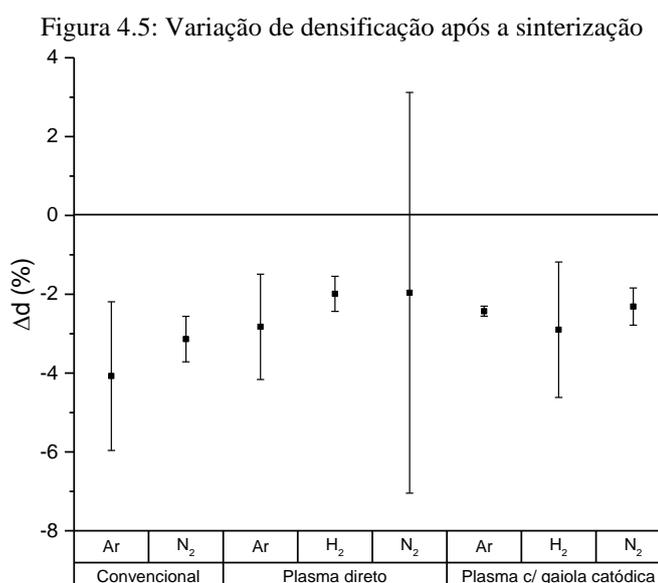
Tabela 4.1: Valores de densificação das amostras.

Processo	Atmosfera	d_v (%)	d_s (%)	Amostragem
Convencional	Ar	96,4±1,0	92,4±1,1	4
Convencional	N ₂	96,6±0,0	93,5±0,5	4
Plasma direto	Ar	96,4±0,5	93,6±1,0	6
Plasma direto	H ₂	94,6±0,6	92,6±1,0	6
Plasma direto	N ₂	93,5±1,8	91,6±4,2	6
Plasma c/ gaiola catódica	Ar	96,4±0,2	94,0±0,3	3
Plasma c/ gaiola catódica	H ₂	96,0±1,5	93,1±1,7	6
Plasma c/ gaiola catódica	N ₂	95,7±0,4	93,4±0,3	6

d_v = densificação a verde, d_s = densificação após sinterização

Em virtude das variações encontradas nos resultados de densificação foi realizada uma análise da variação na densificação antes e após a sinterização de modo a verificar possíveis

influências das atmosferas e dos processos avaliados. O valor médio e desvio padrão da variação na densificação das amostras, calculadas através da diferença entre a densificação da amostra sinterizada e a densificação da amostra verde (Δd) consta na Figura 4.5. A análise levou em consideração todas as amostras produzidas, para cada processo avaliado, ao invés da análise por lotes produzidos.



Fonte: autoria própria

Houve grande variação de densificação após a sinterização para o processo a plasma direto com nitrogênio, sendo provocada pela variabilidade encontrada no lote 7. Ainda, as menores variações de densificação média neste processo foram relativas ao uso das atmosferas de hidrogênio e nitrogênio. No processos convencional e a plasma com gaiola catódica, as menores variações de densificação média são referentes às sinterizações com nitrogênio, sinalizando o efeito benéfico desta atmosfera na sinterização do alumínio em relação as outras atmosferas (PIECZONKA *et al.*, 2005; SCHAFFER; HALL, 2002). Os processos a plasma direto com hidrogênio e nitrogênio e o processo a plasma com gaiola catódica utilizando nitrogênio mostraram-se os mais satisfatórios em termos de densificação. Estudos realizados por Pieczonka *et al.* (2005) verificaram que o hidrogênio, mesmo em baixas quantidades, se mostra prejudicial à sinterização do alumínio pelo método convencional, promovendo menor contração do material em comparação com o argônio e o nitrogênio. O mesmo não pode ser dito avaliando-se os resultados obtidos na Figura 4.5, onde na sinterização a plasma direto a variação média de densificação se equipara à obtida com o uso do nitrogênio. Ainda, no processo a plasma com gaiola catódica, a variação média na densificação é apenas ligeiramente menor que a observada para as outras atmosferas. É possível que a sinterização a plasma do

alumínio, sem e com gaiola catódica, tornem o hidrogênio menos prejudicial ao alumínio. Algumas hipóteses: a baixa pressão de trabalho ter influência sobre a reatividade do hidrogênio com o alumínio, a pressão de compactação das amostras impedir ou amenizar o efeito prejudicial do hidrogênio à sinterização do alumínio.

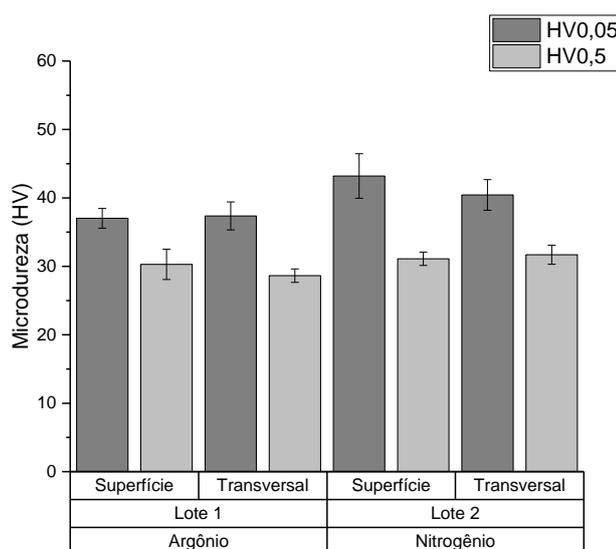
Houve redução de densificação após a sinterização para ambos os processos analisados, com exceção da variação encontrada no lote 7 (Figura 4.2), o qual houve grande variação entre as amostras deste lote. Pesquisas realizadas por Pieczonka *et al.* (2005) e Schaffer e Hall (2002) apresentam resultados de densificação para amostras de alumínio compactadas a pressões abaixo de 400MPa, onde as amostras sinterizadas convencionalmente com atmosfera de argônio não apresentaram expansão ou contração significativas. O mesmo não pode ser dito para os resultados obtidos pelos autores com atmosfera de nitrogênio, onde houve contração das amostras e consequente aumento de densidade. Martín e Castro (2003) observaram a redução na densidade de amostras de alumínio, de diferentes ligas, sinterizadas pelo processo convencional à temperatura de 550°C por 20 min, passando a densidade a aumentar para temperaturas maiores durante o mesmo tempo. Neste caso, a sinterização em fase líquida teve papel fundamental no aumento de densidade das amostras para temperaturas maiores. Schaffer *et al.* (2006) observaram uma queda de densidade em amostras de diferentes ligas de alumínio, compactas com pressão entre 100 e 500 MPa e sinterizadas a temperatura de 590°C por 1h com diferentes atmosferas, havendo aumento de densidade apenas na sinterização com nitrogênio. Não foram encontradas explicações claras para este fenômeno na literatura consultada, havendo apenas algumas hipóteses como: a redução na densificação após a sinterização estar associada a expansão térmica durante o aquecimento, o que permitiria o aprisionamento de gases no interior do compactado durante o resfriamento e impediria a contração das amostras; a pressão de compactação utilizada (de 600MPa) que é considerada alta para o alumínio (HOEGANAES DISTALLOY DATA BULLETIN, 1998) e pode ter auxiliado no aprisionamento de gases no interior das amostras. Também pode ser sugerido que a temperatura de sinterização utilizada neste trabalho não seja capaz de sinterizar o alumínio com eficácia. Logo, maiores estudos se tornam necessários para solucionar a questão levantada, os quais permaneceram além do escopo desta dissertação.

4.2 MICRODUREZA

As medições de microdureza referente ao processo convencional constam na Figura 4.6. Houve um leve aumento de microdureza média, para a carga de 0,5 N (50 gf), para o processo

convencional utilizando nitrogênio, corroborando com os resultados superiores de densificação encontrados em relação aos obtidos com o uso de argônio. No entanto, não houve diferença significativa nos valores medidos para a carga de 5 N (500 gf), demonstrando uma maior dureza superficial das amostras sinterizadas com nitrogênio em relação as sinterizadas com argônio. Obviamente a menor carga sofre maior influência da porosidade, o que poderia indicar uma maior densificação superficial das amostras sinterizadas com nitrogênio. Isto seria justificado pelo forte afinidade entre o nitrogênio e o alumínio, que além de ser capaz de formar nitretos, pode agir de forma benéfica na promoção da densificação do alumínio (PIECZONKA *et al.*, 2005; SCHAFFER; HALL, 2002). Os resultados obtidos são consistentes com os apresentados por Arenhardt *et al.* (2015a, 2015b) para o alumínio sinterizado convencionalmente com adição de 1 e 3% de cobre, o qual obtiveram microdureza média em torno de 40 HV0,05 para a pressão de compactação de 600 MPa, em ambas as composições.

Figura 4.6: Valores de microdureza das amostras sinterizadas pelo método convencional

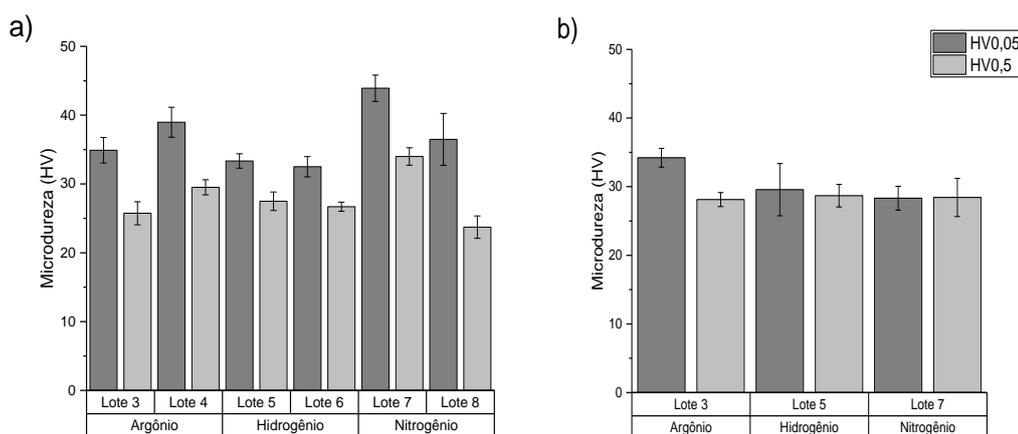


Fonte: autoria própria

Os valores de microdureza superficial e transversal obtidos para o processo a plasma direto constam na Figura 4.7. Os processos utilizando argônio e nitrogênio mostraram-se os mais satisfatórios nesta análise. Os valores mais elevados, encontrados no lote 7, devem ser observados com cautela devido a variabilidade na densificação encontrada neste lote. Os menores valores de microdureza superficial para a menor carga foram obtidos para a atmosfera de hidrogênio, podendo esta evidência estar relacionado ao exposto por Pieczonka *et al.* (2005) a respeito do uso de hidrogênio na sinterização do alumínio, apesar de a densificação não ter sido prejudicada em função do uso desta atmosfera no processo a plasma. Ainda, a microdureza

superficial para a menor carga foi maior do que a medida na seção transversal, para ambas as atmosferas. Maliska *et al.* (2003) observaram maior densificação da superfície de amostras de ferro sinterizadas a plasma em comparação com as mesmas sinterizadas pelo método convencional, utilizando atmosfera de 80%Ar e 20%H₂, o que poderia explicar o aumento de microdureza superficial exposto na Figura 4.7.

Figura 4.7: Microdureza para o processo a plasma direto, sendo a) para as medidas na superfície e b) para as medidas na seção transversal

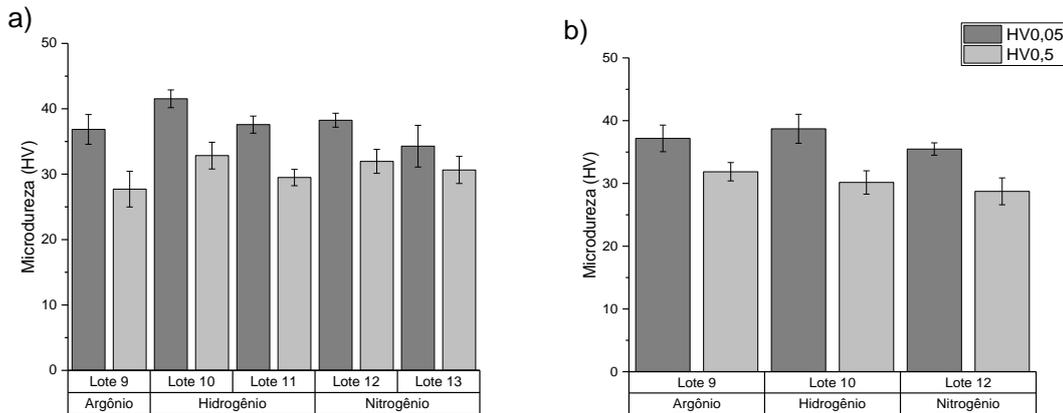


Fonte: autoria própria

Os resultados de microdureza para o processo a plasma utilizando gaiola catódica constam na Figura 4.8. Houve pouca variação entre os valores obtidos, tanto entre as atmosferas utilizadas quanto entre as medidas superficiais e transversais. Ainda, não houve endurecimento superficial aparente, tendo em vista que os valores de microdureza superficiais e transversais são semelhantes, mesmo com a variação de carga. Os resultados apresentados corroboram com o já exposto sobre as vantagens da utilização de gaiola catódica nos tratamentos termoquímicos a plasma. A utilização de gaiola catódica proporcionaria aquecimento mais homogêneo, resultando na sinterização mais uniforme ao longo da seção das amostras, o que refletiria em valores de microdureza semelhantes aos obtidos.

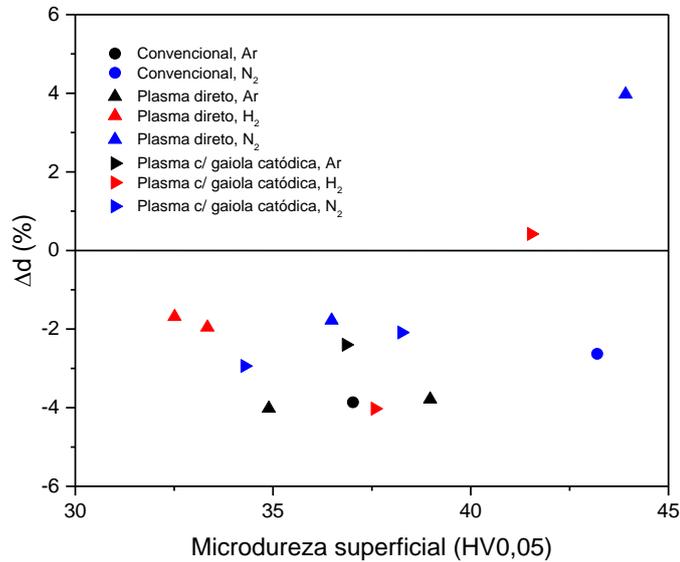
A Figura 4.9 apresenta a relação entre a microdureza superficial e a variação de densificação após a sinterização para amostras individuais. O aumento de microdureza não está diretamente ligado ao aumento de densidade neste caso, a não ser para duas amostras referentes ao processo a plasma com gaiola catódica utilizando hidrogênio e ao processo a plasma direto com nitrogênio. De forma análoga, não houve relação direta entre a menor redução de densidade e o aumento de microdureza entre os parâmetros de processo avaliados.

Figura 4.8: Microdureza para o processo a plasma com gaiola catódica, sendo a) para as medidas na superfície e b) para as medidas na seção transversal



Fonte: autoria própria

Figura 4.9: Variação de densificação em função da microdureza superficial

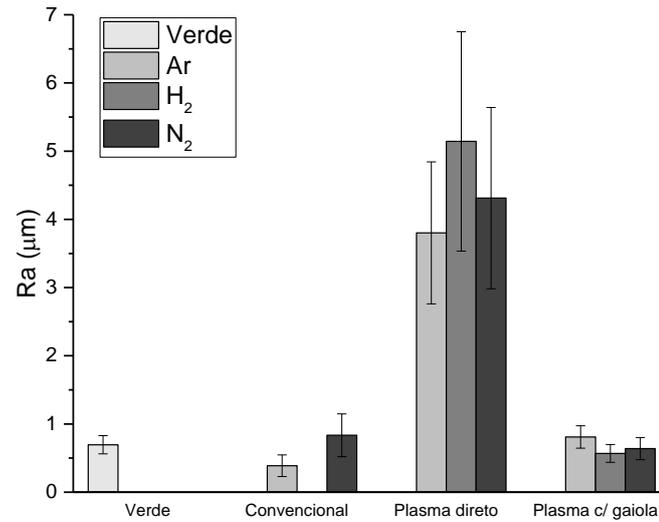


Fonte: autoria própria

4.3 RUGOSIDADE, MEV E ANÁLISE QUÍMICA

A Figura 4.10 mostra a variação de rugosidade das amostras medidas em função do processo de sinterização utilizado. Nota-se o grande aumento na rugosidade nas amostras sinterizadas a plasma direto em relação aos outros processos, não havendo influência significativa da atmosfera neste aspecto. A utilização de gaiola catódica no processo a plasma foi capaz de proteger as amostras do efeito erosivo causado pelo bombardeamento iônico, refletindo em valores de rugosidade semelhantes aos obtidos no processo convencional.

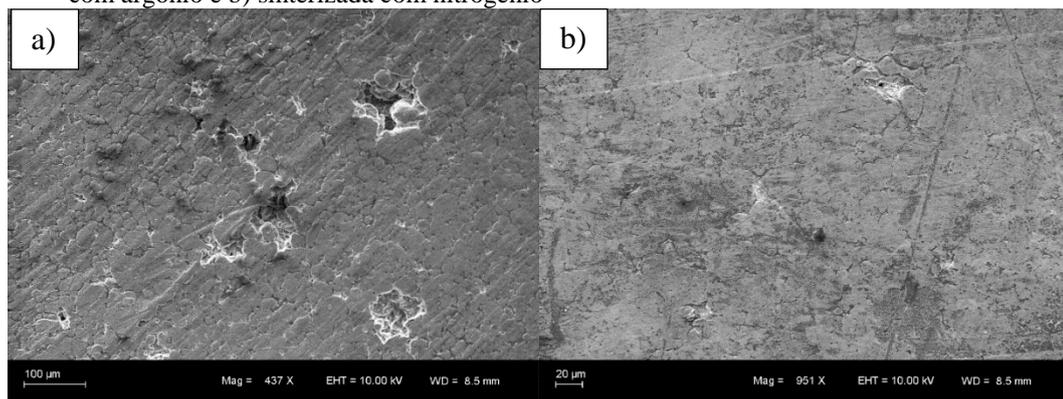
Figura 4.10: Rugosidade das amostras em função do processo



Fonte: autoria própria

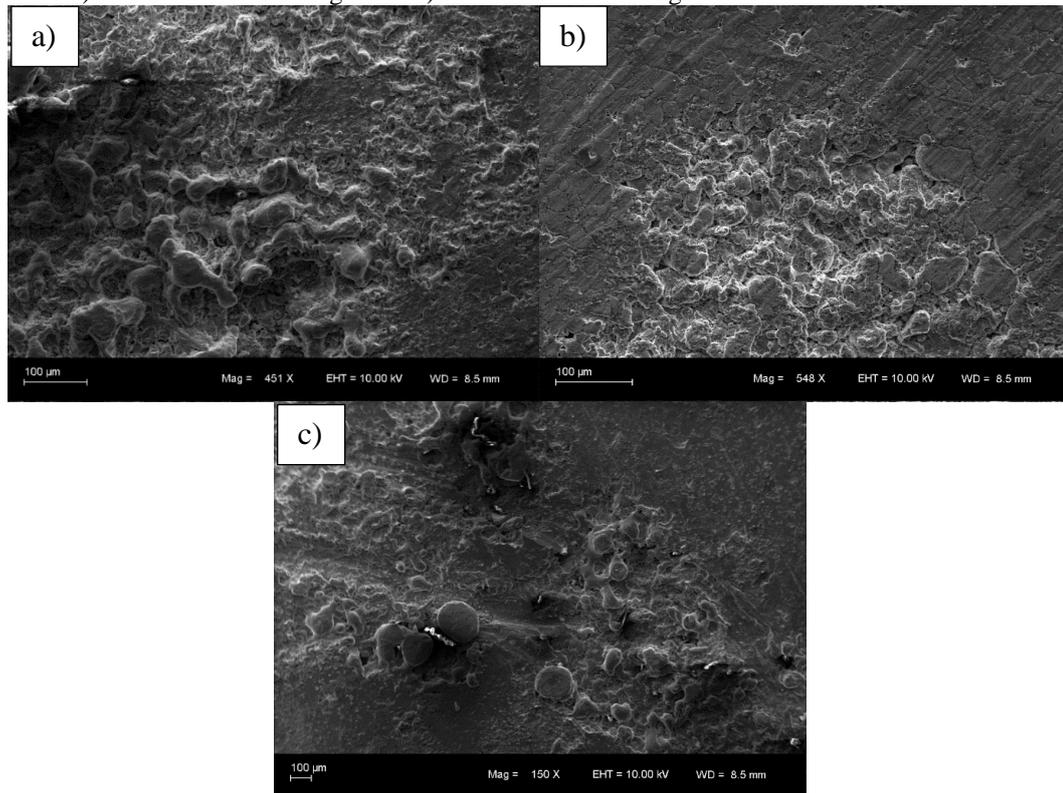
As imagens obtidas em MEV de amostras sinterizadas pelo processo convencional, pelo processo a plasma direto e pelo processo a plasma com gaiola catódica constam na Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13, respectivamente. As imagens obtidas dos processos a plasma direto mostram superfícies mais irregulares em comparação com as obtidas de amostras sinterizadas pelo processo convencional e pelo processo a plasma com gaiola catódica, concordando com os valores de rugosidade medidos.

Figura 4.11: Imagens obtidas em MEV de amostras sinterizadas pelo processo convencional, sendo a) sinterizada com argônio e b) sinterizada com nitrogênio



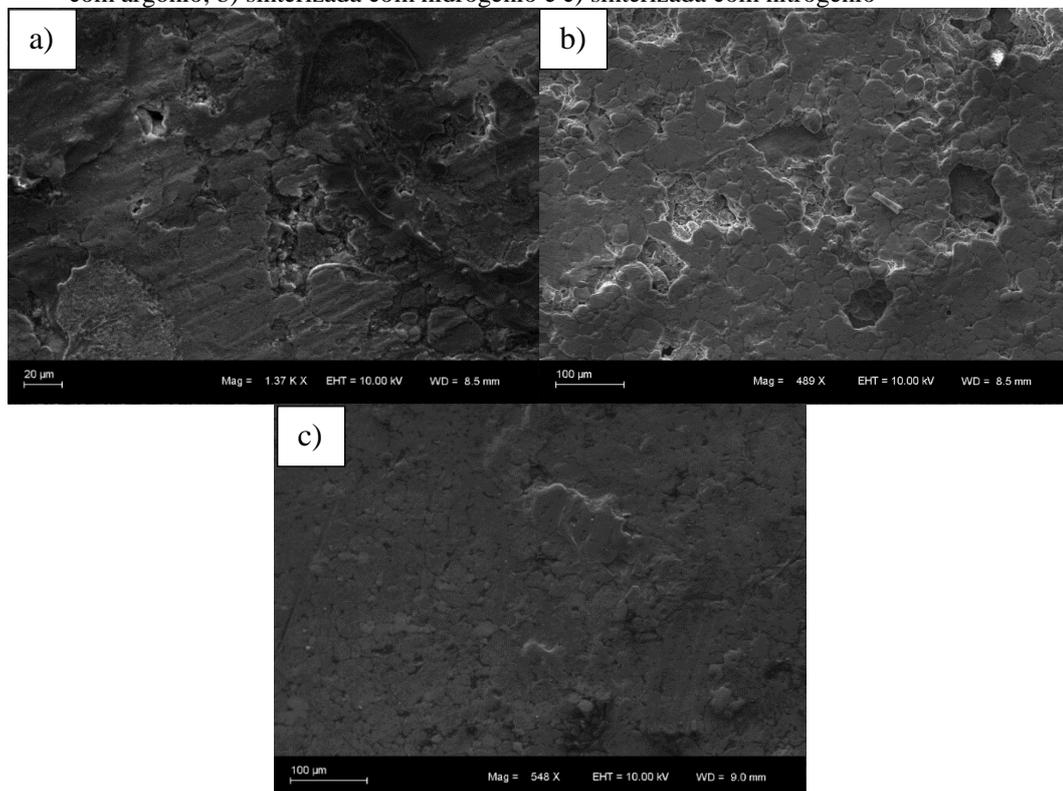
Fonte: autoria própria

Figura 4.12: Imagens obtidas em MEV de amostras sinterizadas a plasma direto, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio



Fonte: autoria própria

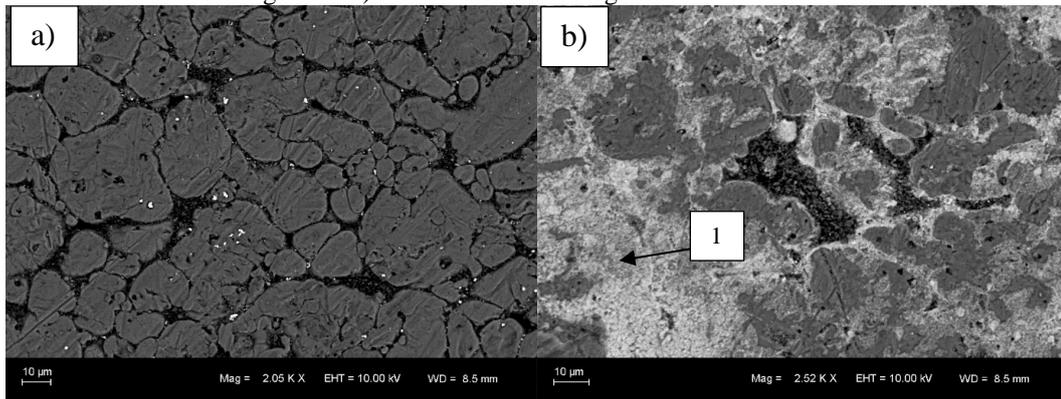
Figura 4.13: Imagens obtidas em MEV de amostras sinterizadas a plasma com gaiola catódica, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio



Fonte: autoria própria

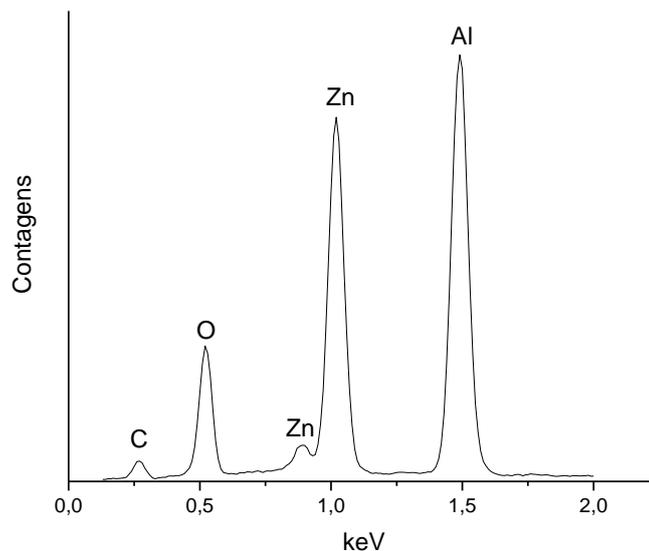
A fim de detectar possíveis inclusões de outros elementos durante a sinterização, foram obtidas imagens em MEV da superfície das amostras utilizando a técnica de elétrons retroespalhados, sendo apresentadas na Figura 4.14, Figura 4.16 e Figura 4.17 para o processo convencional, plasma direto e plasma com gaiola catódica, respectivamente. A análise via EDS Para o ponto 1 da Figura 4.14 a) acusa grandes picos de zinco, indicando a presença de estearato de zinco residual nesta região.

Figura 4.14: Imagens obtidas em MEV com BSE de amostras sinterizadas pelo processo convencional, sendo a) sinterizada com argônio e b) sinterizada com nitrogênio



Fonte: autoria própria

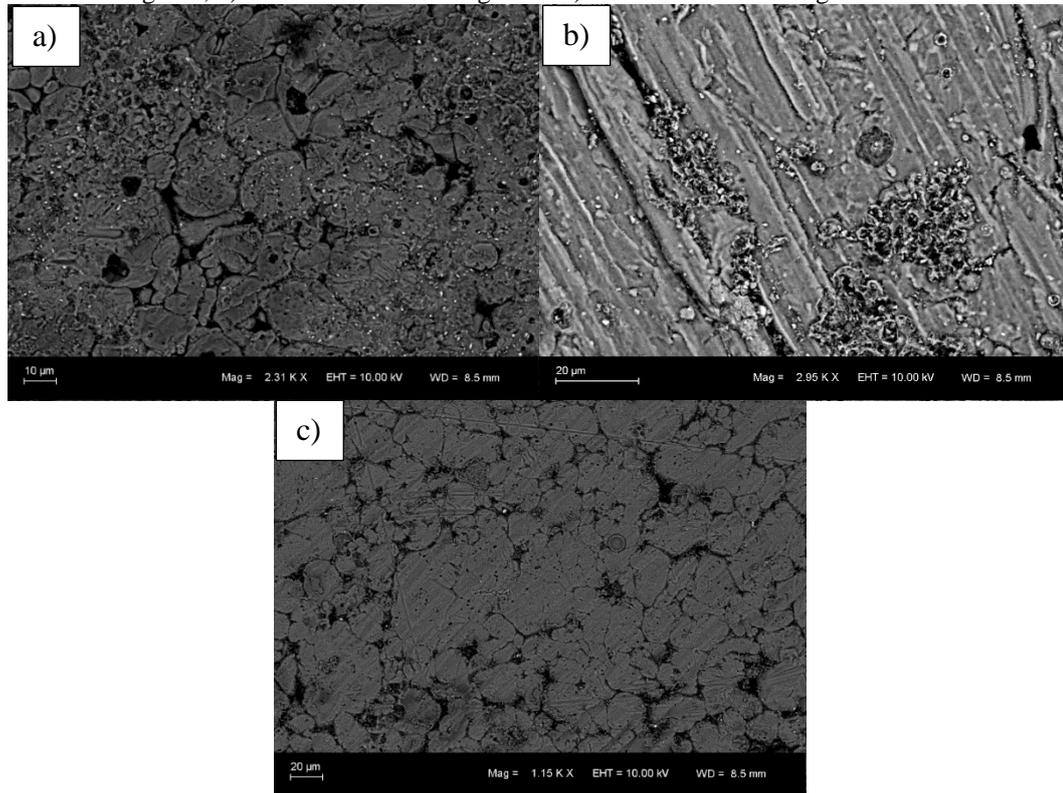
Figura 4.15: Análise via EDS do ponto 1 da Figura 4.14 b), para o processo convencional com atmosfera de nitrogênio



Fonte: autoria própria

Pela análise da Figura 4.16, e por análises via EDS não apresentadas aqui, não houveram indícios da presença de elementos residuais na superfície das amostras além de alumínio, mostrando que a extração do lubrificante foi efetiva neste caso.

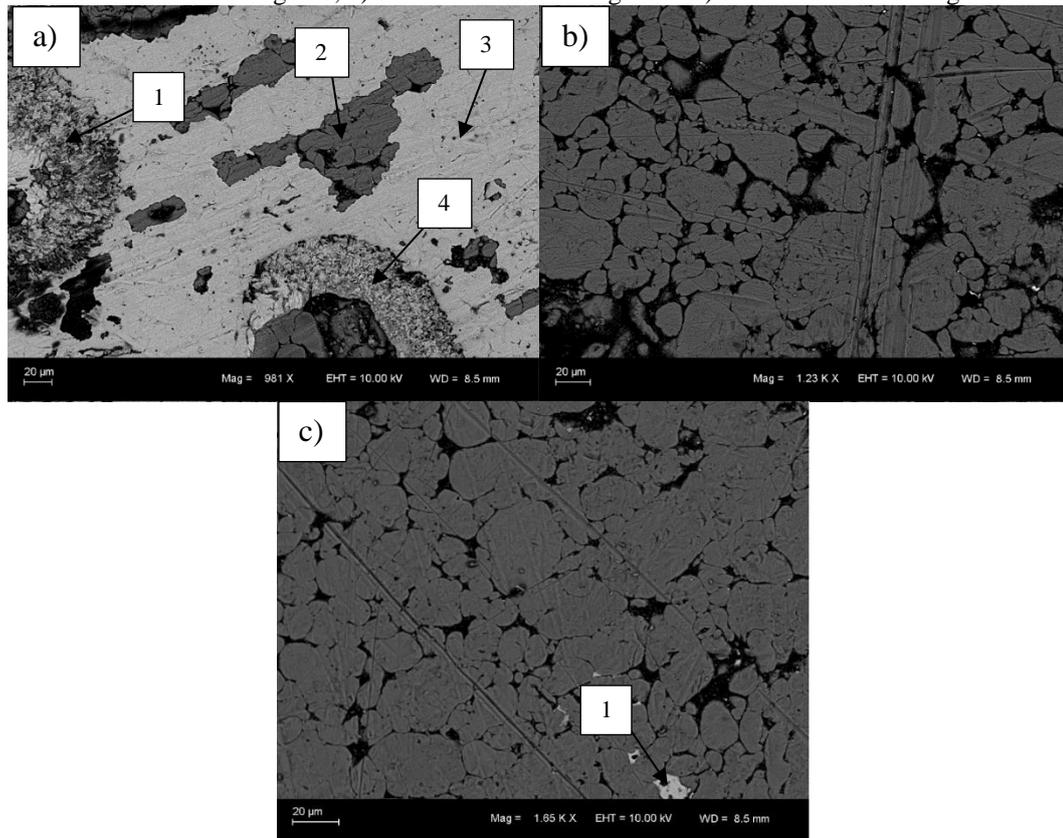
Figura 4.16: Imagens obtidas em MEV com BSE de amostras sinterizadas a plasma direto, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio



Fonte: autoria própria

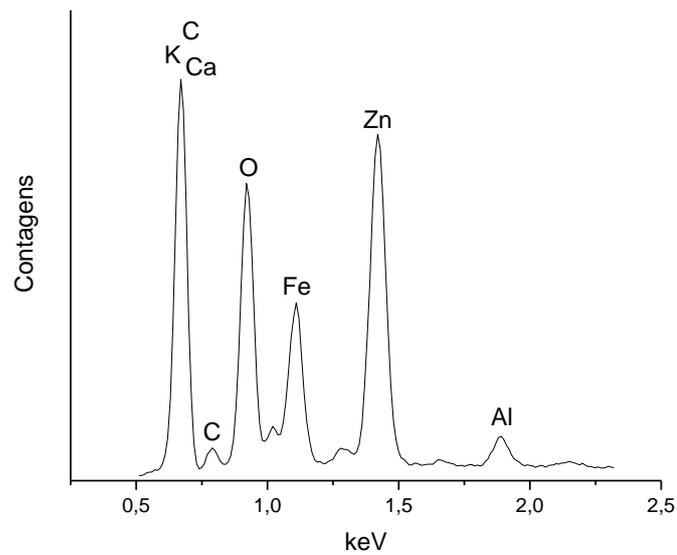
Os espectros dos pontos 1 (Figura 4.18) e 4 (Figura 4.21) na Figura 4.17 a) acusam picos de ferro e zinco, o que pode indicar uma possível pulverização de átomos de ferro da gaiola na superfície da amostra, além da presença de estearato de zinco residual. Ainda, o espectro do ponto 2 (Figura 4.19) da mesma imagem aponta basicamente a presença de alumínio, enquanto que no ponto 3 (Figura 4.20) há alumínio com um pequeno pico de ferro, novamente indicando uma possível deposição de ferro proveniente da gaiola utilizada. Para o ponto 1 (Figura 4.22) da Figura 4.17 c), o espectro acusa grandes picos de zinco, indicando a presença de estearato de zinco residual nesta região. Yazdani, Soltanieh e Aghajani (2015) avaliaram a nitretação de amostras de alumínio comercialmente puro utilizando uma gaiola de ferro, onde foi possível obter uma camada nitretada por baixo de uma camada contendo nitreto de ferro.

Figura 4.17: Imagens obtidas em MEV com BSE de amostras sinterizadas a plasma com gaiola catódica, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio



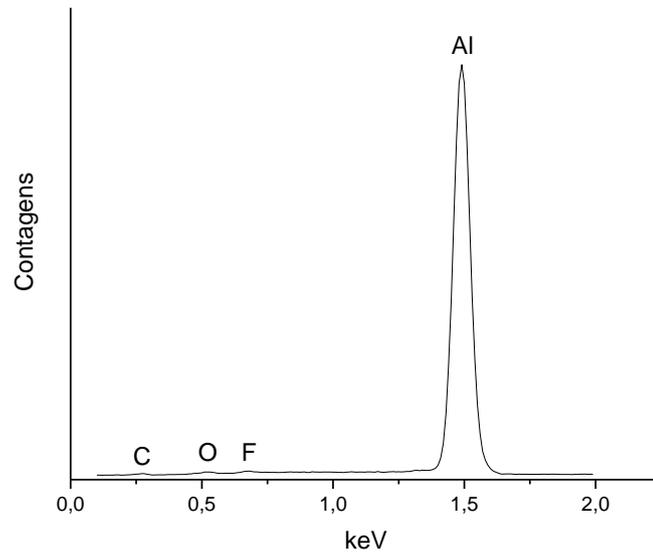
Fonte: autoria própria

Figura 4.18: Análise via EDS do ponto 1 da Figura 4.17 a) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de argônio



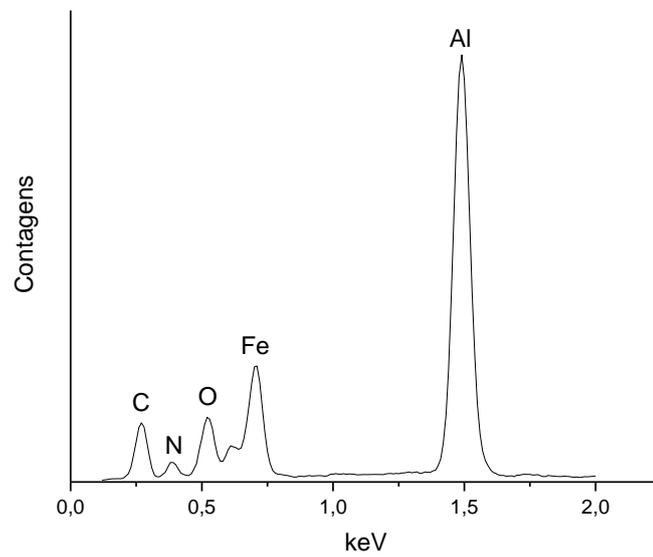
Fonte: autoria própria

Figura 4.19: Análise via EDS do ponto 2 da Figura 4.17 a) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de argônio



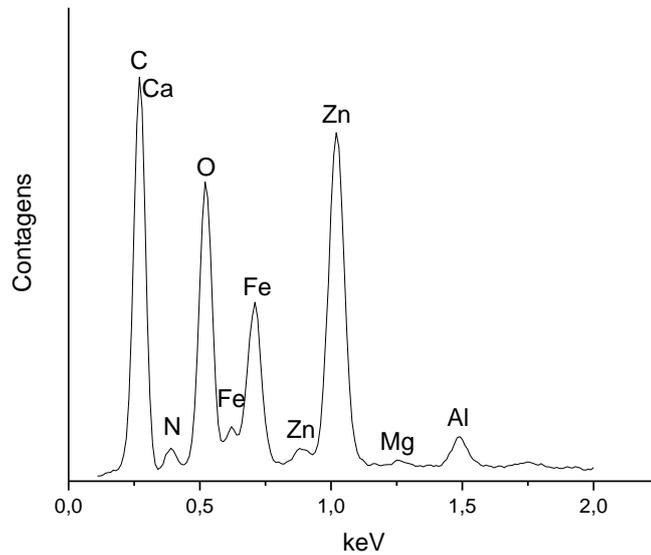
Fonte: autoria própria

Figura 4.20: Análise via EDS do ponto 3 da Figura 4.17 a) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de argônio



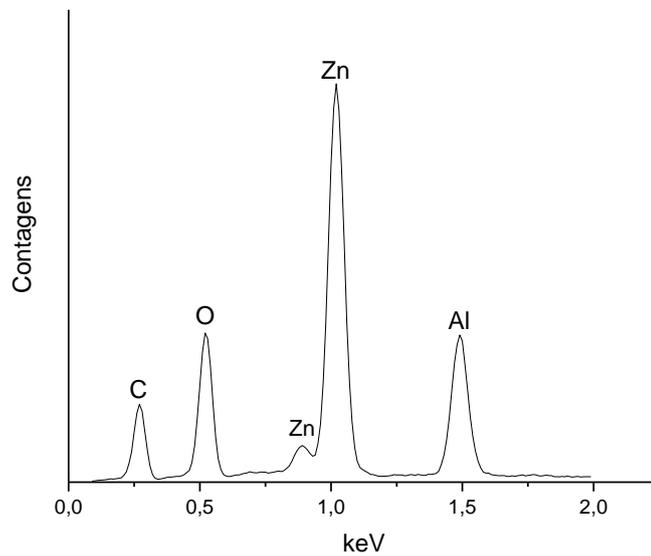
Fonte: autoria própria

Figura 4.21: Análise via EDS do ponto 4 da Figura 4.17 a) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de argônio



Fonte: autoria própria

Figura 4.22: Análise via EDS do ponto 1 da Figura 4.17 c) para o processo a plasma com gaiola catódica e atmosfera de nitrogênio



Fonte: autoria própria

De modo a melhor elucidar os resultados obtidos via EDS, a Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise química realizada em amostras provenientes de cada processo realizado. Os picos de zinco encontrados nas amostras analisadas via EDS corroboram com a maior concentração de zinco encontrada na análise química. No entanto, a análise revelou maior concentração de zinco também no processo convencional com argônio, o qual não foi possível

detectar no MEV. Ainda, destaca-se a baixa concentração de zinco nas amostras sinterizadas com plasma direto, indicando que este processo pode ser mais efetivo na extração do lubrificante em relação aos outros processos avaliados.

Não houve variação significativa na concentração de ferro entre as amostras analisadas, indo de encontro ao observado nos espectros da Figura 4.17 a). Ainda, os valores de microdureza superficial para o processo a plasma com gaiola catódica utilizando atmosfera de argônio são semelhantes aos obtidos para os demais processos, tornando o efeito de uma possível deposição de ferro proveniente da gaiola pouco significativo em termos de endurecimento superficial.

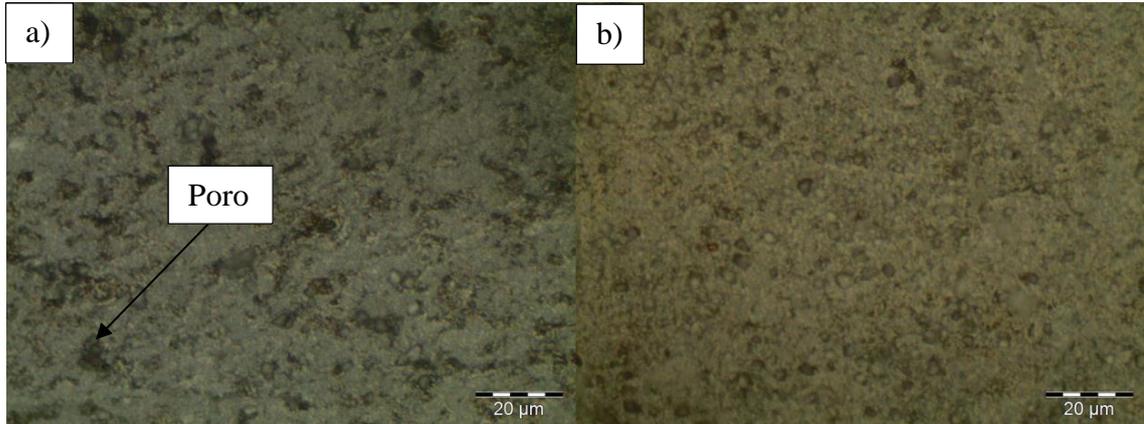
Tabela 4.2: Composição química das amostras sinterizadas.

Processo	Atmosfera	Al (%)	Zn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Si (%)	Mg (%)	Sn (%)	Elementos Residuais (%)
Convencional	Ar	95,17	1,738	0,33	0,045	0,623	0,131	0,361	1,602
	N ₂	97,79	0,501	0,365	0,017	0,228	0,06	0,194	0,845
Plasma direto	Ar	97	0,075	0,325	0,038	0,563	0,131	0,336	1,532
	H ₂	97	0,079	0,331	0,026	0,564	0,131	0,335	1,534
	N ₂	97	0,068	0,293	0,037	0,570	0,130	0,341	1,561
Plasma c/ gaiola catódica	Ar	96,81	0,449	0,259	0,098	0,459	0,140	0,367	1,418
	H ₂	98,57	0,046	0,476	0,035	0,526	0,013	0,024	0,31
	N ₂	96,53	0,613	0,259	0,038	0,482	0,109	0,322	1,647

4.4 METALOGRAFIA

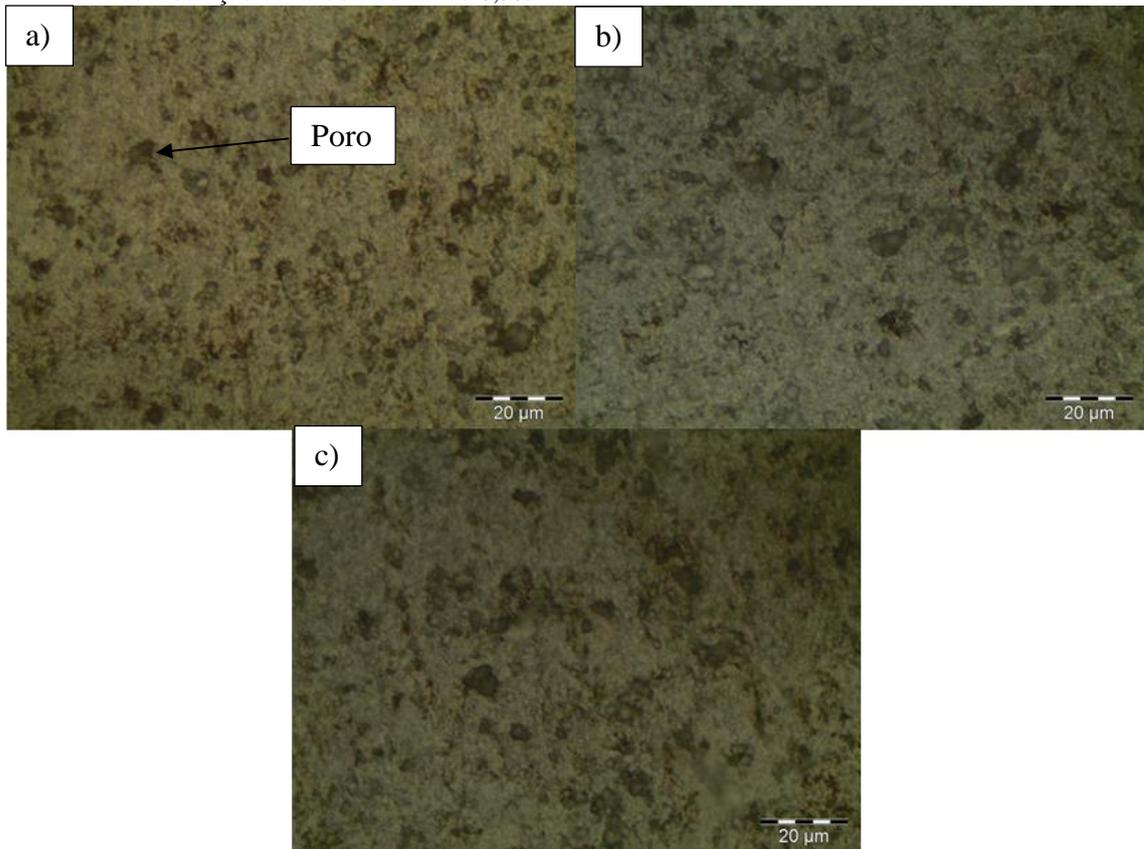
A Figura 4.23 apresenta a microestrutura de amostras sinterizadas pelo processo convencional, para atmosferas de argônio e nitrogênio, a Figura 4.24 para o processo a plasma direto com atmosfera de argônio, hidrogênio e nitrogênio e a Figura 4.25 para o processo a plasma com gaiola catódica com argônio, hidrogênio e nitrogênio. Não foram detectadas diferenças significativas entre as metalografias analisadas, tanto em microestrutura quanto em porosidade, com exceção da Figura 4.25 b), a qual parece haver maior porosidade residual. No entanto, a comprovação da quantidade real de poros residuais, bem como sua morfologia, exige métodos de análise de imagens não contemplados nesta dissertação. A semelhança microestrutural observada corrobora com os resultados semelhantes de microdureza transversal obtidos com carga de 5 N.

Figura 4.23: Análise metalográfica com aumento de 1000 vezes das amostras sinterizadas pelo processo convencional, sendo a) sinterizada com argônio e b) sinterizada com nitrogênio, ataque com solução de ácido fluorídrico 0,5%



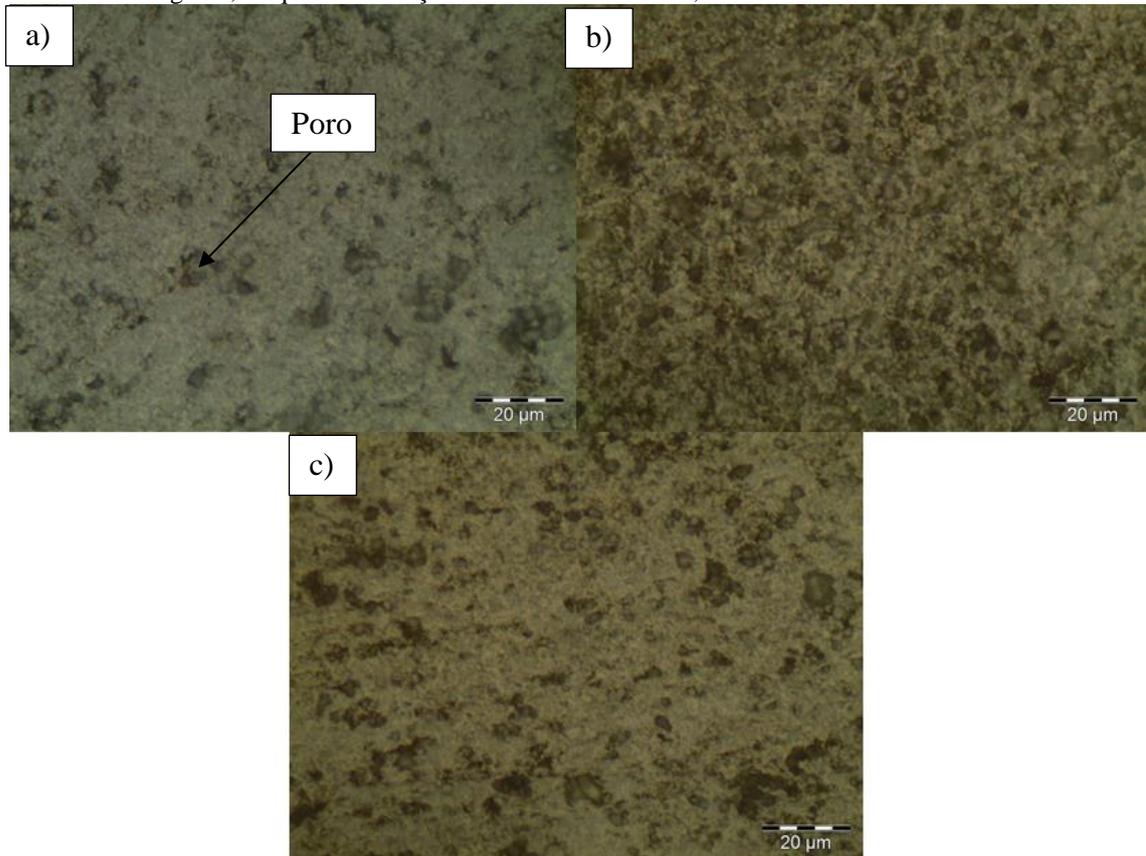
Fonte: autoria própria

Figura 4.24: Análise metalográfica com aumento de 1000 vezes das amostras sinterizadas a plasma direto, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio, ataque com solução de ácido fluorídrico 0,5%



Fonte: autoria própria

Figura 4.25: Análise metalográfica com aumento de 1000 vezes das amostras sinterizadas a plasma com gaiola catódica, sendo a) sinterizada com argônio, b) sinterizada com hidrogênio e c) sinterizada com nitrogênio, ataque com solução de ácido fluorídrico 0,5%



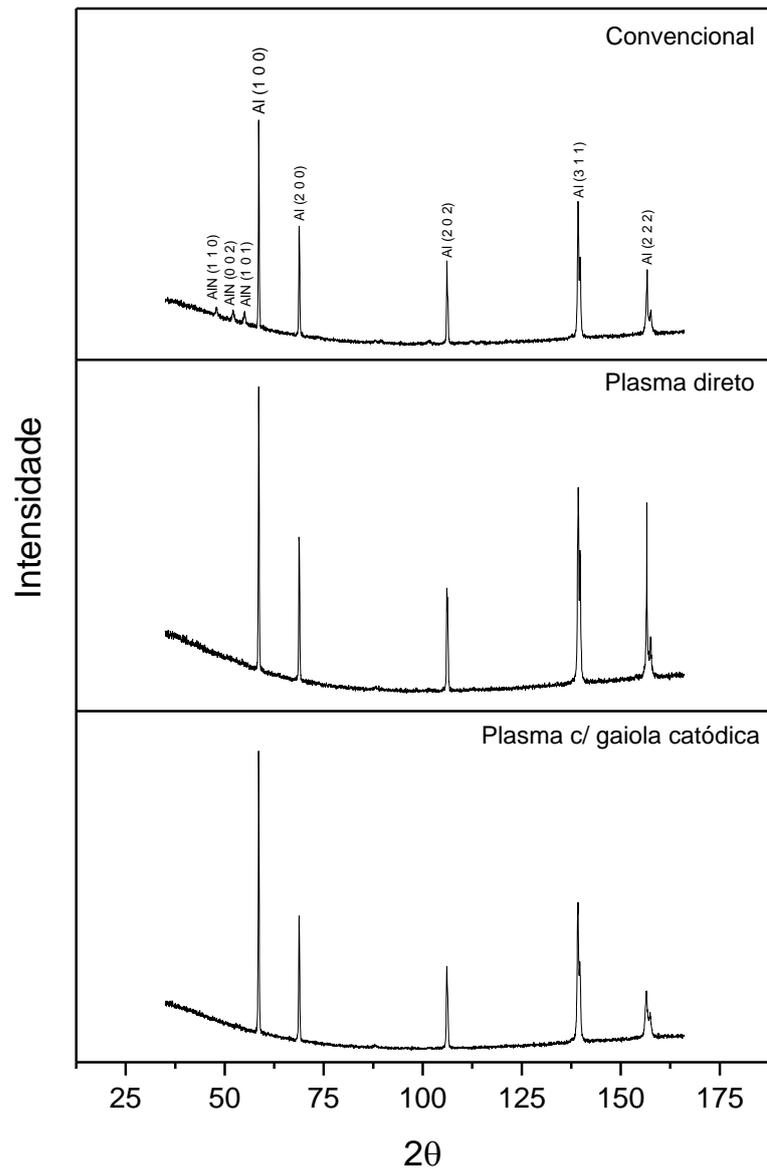
Fonte: autoria própria

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 4.26 apresenta os difratogramas de amostras sinterizadas com atmosfera de nitrogênio. Ocorreu formação de AlN apenas no processo convencional, o que pode justificar a maior densificação e microdureza encontrados em relação ao mesmo processo quando utilizado argônio como atmosfera de sinterização. Os benefícios relatados na literatura a respeito da sinterização de alumínio na presença de nitrogênio já são conhecidos, podendo este gás melhorar a sinterização pela reação com o alumínio, bem como melhorar as propriedades mecânicas através da formação de nitretos. No entanto, não foram encontrados picos relativos à AlN nos processos a plasma direto e plasma com gaiola catódica, apesar dos bons resultados de densificação e microdureza apresentados em relação às atmosferas de hidrogênio e argônio. Os dados obtidos aqui indicam que maiores investigações necessitam ser realizadas para evidenciar os efeitos deste gás sobre o alumínio na sinterização a plasma. Alguns parâmetros como tempo e temperatura de sinterização podem ser pontos-chaves na melhora das propriedades mecânicas deste material quando na presença de nitrogênio. O mesmo pode ser

dito para a sinterização a plasma utilizando gaiola catódica a qual, além dos parâmetros citados, uma investigação sobre os parâmetros geométricos da gaiola e sobre os parâmetros elétricos utilizados (como a diferença de potencial nas amostras, variando de potencial flutuante para uma tensão diferente da aplicada na gaiola) se torna válida.

Figura 4.26: Análise via DRX de amostras sinterizadas com nitrogênio



Fonte: autoria própria

5 CONCLUSÃO

Foi possível com este trabalho avaliar os efeitos da utilização de gaiola catódica na sinterização a plasma do alumínio, bem como comparar os resultados obtidos com os de amostras sinterizadas a plasma direto e pelo método convencional.

Em todos os processos analisados houve queda na densificação média após a sinterização. Apesar de haver relatos na literatura consultada sobre este fenômeno, o estudo carece de mais esclarecimentos sobre o comportamento da densificação do alumínio, em particular para as condições testadas.

A atmosfera de nitrogênio mostrou-se a mais efetiva nos processos avaliados, indo ao encontro com o reportado na literatura consultada. Tanto o processo a plasma direto e com gaiola catódica resultaram na menor queda de densificação. No entanto, houve grande variação nos resultados de densificação obtidos das amostras sinterizadas pelo processo a plasma direto.

Não houve variação significativa de microdureza superficial para a menor carga entre os parâmetros de processo avaliados, sendo os processos convencional com nitrogênio e a plasma direto com argônio e nitrogênio a proporcionar maior dureza superficial às amostras. Houve aparente endurecimento superficial das amostras sinterizadas a plasma direto, uma vez que os valores de microdureza para a menor carga foram maiores na superfície do que os medidos na seção transversal e os valores para a maior carga foram semelhantes. Uma maior densificação da superfície devido ao bombardeamento iônico, já relatado na literatura, poderia explicar este fenômeno. As amostras sinterizadas a plasma com gaiola catódica obtiveram homogeneidade nos valores de microdureza superficial e transversal entre as atmosferas, concordando com o esperado do uso desta técnica.

O processo a plasma direto produziu amostras com maior rugosidade em comparação com os outros processos, fenômeno já esperado em função do bombardeamento iônico sofrido pelas amostras. Houve semelhança entre os valores obtido no processo convencional e no processo a plasma com gaiola catódica. Não houve influência significativa da atmosfera de sinterização na rugosidade das amostras. O aspecto superficial das amostras, observado via MEV, está de acordo com os resultados de rugosidade apresentados.

Foi detectada a presença de zinco na superfície de amostras provenientes do processo convencional com nitrogênio e do processo a plasma utilizando gaiola catódica com argônio e nitrogênio, sendo confirmado pela análise química. Destaca-se a baixa concentração de zinco nas amostras sinterizadas com plasma direto, em ambas as atmosferas testadas, indicando que este processo pode ser mais efetivo na extração do lubrificante em relação aos outros processos

avaliados. Assim, maiores estudos se tornam necessários para melhor avaliar os parâmetros de extração do lubrificante utilizados, tanto no processo a plasma direto quanto no processo a plasma com gaiola catódica. Ainda, foi detectado ferro na superfície de uma das amostras sinterizadas com gaiola catódica e argônio, indicando uma possível deposição de ferro proveniente da gaiola utilizada. No entanto, não foi detectada variação significativa na quantidade de ferro entre as amostras pela análise química. Os valores de microdureza superficial também não apontam melhoras significativas na resistência superficial das amostras devido à presença de ferro na superfície.

Não foram identificadas variações microestruturais expressivas entre os processos avaliados, com exceção da amostra sinterizada a plasma com gaiola catódica e hidrogênio, a qual apresenta maior porosidade na metalografia. Maiores estudos são necessários para atestar quanto ao efeito dos parâmetros de processo na porosidade residual das amostras.

A análise de fases nas amostras sinterizadas com nitrogênio acusou a formação de nitreto de alumínio no processo convencional, o que pode justificar a maior densificação e microdureza encontrados em relação ao mesmo processo quando utilizado argônio como atmosfera de sinterização. Ainda, os resultados obtidos nesta análise corroboram com o exposto sobre os benefícios do uso de nitrogênio como atmosfera de sinterização do alumínio. No entanto, não foram encontrados picos relativos à AlN nos processos a plasma direto e plasma com gaiola catódica, exigindo maiores investigações para evidenciar os efeitos deste gás sobre o alumínio na sinterização a plasma. Alguns parâmetros como tempo e temperatura de sinterização podem ser pontos-chaves na melhoria das propriedades mecânicas deste material quando na presença deste gás, tanto na sinterização convencional quanto a plasma, assim como parâmetros geométricos da gaiola e parâmetros elétricos utilizados na sinterização a plasma com gaiola catódica.

Por fim, o processo a plasma com gaiola catódica mostrou-se o mais promissor por apresentar bons resultados em relação aos obtidos nos outros processos avaliados e por ser capaz de preservar a integridade superficial das amostras. Apesar do aparente endurecimento superficial ocorrido na sinterização a plasma direto, acredita-se que é possível promover a melhoria das propriedades superficiais do alumínio com o uso de gaiola catódica através de tratamentos termoquímicos concomitantes com a sinterização, tendo em vista os benefícios relatados na literatura. Ainda, é possível controlar melhor os parâmetros de processo, em especial a taxa de aquecimento, de modo a melhor controlar a extração do lubrificante e a execução de outros tratamentos termoquímicos junto à sinterização.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após este trabalho, as seguintes sugestões são propostas para melhor compreender a sinterização a plasma do alumínio:

- Investigar outros parâmetros de processo, como tempo, temperatura e atmosfera;
- Elucidar o fenômeno de expansão do alumínio, para os parâmetros utilizados, assim como otimizar o processo de modo a promover a contração do material após a sinterização;
- Avaliar o efeito da formação de nitretos na sinterização a plasma;
- Verificar a influência da pressão de base sobre a sinterização;
- Otimizar os parâmetros de extração do lubrificante;
- Investigar a utilização de outros lubrificantes, tais como lubrificantes orgânicos a base de ceras, bem como a compactação e sinterização sem o auxílio de lubrificação;
- Avaliar a sinterização a plasma de ligas de alumínio contendo, principalmente, magnésio, cobre e estanho;
- Verificar a influência da pressão de compactação sobre a densificação após a sinterização;
- Investigar a aplicabilidade de tratamentos termoquímicos concomitantes com a sinterização a plasma;
- Avaliar as propriedades mecânicas de ligas de alumínio tratadas termicamente após a sinterização a plasma;
- Avaliar a influência da deposição de elementos provenientes da gaiola na superfície do material, bem como otimizar os parâmetros de processo para a deposição de uma camada adequada;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, C. *et al.* Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2450–2454, 2006.
- ALVES JR., C.; HAJEK, V.; DOS SANTOS, C. A. Thermal behavior of supersolidus bronze powder compacts during heating by hollow cathode discharge. **Materials Science and Engineering: A**, v. 348, n. 1, p. 84–89, 2003.
- ARENHARDT, S. L. *et al.* Estudo do comportamento do alumínio (Al) com adição de 1% cobre (Cu) obtido pela metalurgia do pó convencional. **Ciência & Engenharia**, v. 24, n. 1, p. 99–104, 2015a.
- ARENHARDT, S. L. *et al.* **Estudo do comportamento do Alumínio (Al) com adição de 3% Cobre (Cu) obtida pela metalurgia do pó convencional**. 4º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul. **Anais...Sapucaia do Sul: 2015b**
- BELKIND, A. *et al.* Oil removal from metals by linear multi-orifice hollow cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 76, p. 738–743, 1995.
- BRUNATTO, S. . *et al.* Sintering iron using a hollow cathode discharge. **Materials Science and Engineering: A**, v. 343, n. 1, p. 163–169, 2003.
- BRUNATTO, S. F. Plasma assisted parts' manufacturing: sintering and surface texturing - part I - influence of sintering time and temperature. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 32, p. 128–135, 2010a.
- BRUNATTO, S. F. Plasma assisted parts' manufacturing: sintering and surface texturing - part II - influence of inter-cathode distance and gas pressure. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 32, p. 136–145, 2010b.
- BRUNATTO, S. F.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. Hollow cathode discharge: application of a deposition treatment in the iron sintering. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 30, p. 145–151, 2008.
- BUDTZ-JØRGENSEN, C. V.; BØTTIGER, J.; KRINGHØJ, P. Energetic ion bombardment of the grounded anode in pulsed DC-glow discharges. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, n. 1, p. 104–110, 2001.
- CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1980.
- DAVIS, J. R. **Surface Hardening of Steels: understanding the basics**. 1. ed. Ohio: ASM International, 2002.
- DE MELLO, J. D. B. *et al.* Effect of the metallic matrix on the sliding wear of plasma assisted debinded and sintered MIM self-lubricating steel. **Wear**, v. 301, n. 1–2, p. 648–655, 2013.
- FERGUSON, B. L.; GERMAN, R. M. Powder Shaping and Consolidation Technologies. In: LEE, P. (Ed.). . **Powder Metallurgy Technologies and Applications**. 9. ed. EUA: ASM International, 1998. p. 2762.

- GEORGES, J. Nitriding process and nitriding furnace therefor. **US Pat. 5.989.363**, p. 5, 1999.
- HOEGANAES DISTALLOY DATA BULLETIN. Conventional Aluminum Powder Metallurgy Alloys. In: LEE, P. W. (Ed.). . **Powder Metallurgy Technologies and Applications**. 9. ed. EUA: ASM International, 1998. p. 2762.
- HUBBARD, P. **Characterisation of a Commercial Active Screen Plasma Nitriding System**. [s.l.] RMIT, 2007.
- HUNT, W. H. New automotive directions for Al-based PM. **Metal Powder Report**, v. 55, n. 5, p. 28–36, maio 2000.
- HUO, S. H. *et al.* Aluminium powder metallurgy. In: LUMLEY, R. (Ed.). . **Fundamentals of Aluminium Metallurgy**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 655–701.
- KLEIN, A. N. *et al.* **Sintering Iron Using a Hollow Cathode Discharge with External Ti Cathode**. Advanced Powder Technology III. **Anais...**: Materials Science Forum. Trans Tech Publications, 2003
- KLEIN, A. N. *et al.* DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. **Plasma Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 70, 2013.
- LAWALL, I. T. **Estudo do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro em Descarga Elétrica na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado**. [s.l.] UFSC, 2001.
- LI, C. X.; BELL, T.; DONG, H. A Study of Active Screen Plasma Nitriding. **Surface Engineering**, v. 18, n. 3, p. 174–181, 1 jun. 2002.
- LIN, K. *et al.* Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 36, p. 21470–21479, 2014.
- LORETTO, M. TiAl-based alloys for aeroengine applications. In: CANTOR, B.; ASSENDER, H.; GRANT, P. (Eds.). . **Aerospace Materials**. Series in Material Science and Engineering. Bristol: IOP Publishing Ltd, 2001. p. 229–240.
- LOURENÇO, J. M. *et al.* **Sinterização de Ferro Puro em Reator de Plasma Utilizando a Configuração Forno-Plasma**. 2º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. **Anais...**Uberlândia: 2003
- MACHADO, R. *et al.* Industrial plasma reactor for plasma assisted thermal debinding of powder injection-molded parts. **US 7,718,919 B2**, p. 8, 2010.
- MALISKA, A. . *et al.* The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 352, n. 1, p. 273–278, 2003.
- MARCHIORI, R. *et al.* Corrosion study of plasma sintered unalloyed iron: The influence of porosity sealing and Ni surface enrichment. **Materials Science and Engineering: A**, v. 467, n. 1, p. 159–164, 2007.
- MARTÍN, J. .; CASTRO, F. Liquid phase sintering of P/M aluminium alloys: effect of processing conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143, p. 814–821, 2003.
- NISHIMOTO, A.; MATSUKAWA, T.; NII, H. Effect of Screen Open Area on Active Screen Plasma

- Nitriding of Austenitic Stainless Steel. **ISIJ International**, v. 54, n. 4, p. 916–919, 2014.
- NISHIMOTO, A.; TOKUDA, A.; AKAMATSU, K. Effect of Through Cage on Active Screen Plasma Nitriding Properties. **Materials Transactions**, v. 50, n. 5, p. 1169–1173, 2009.
- PAVANATI, H. C. **Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em Regime Anormal**. Florianópolis: UFSC, 2005.
- PAVANATI, H. C. *et al.* Ferrite stabilization induced by molybdenum enrichment in the surface of unalloyed iron sintered in an abnormal glow discharge. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 23, p. 9105–9111, 2007.
- PAVANATI, H. C. *et al.* Microstructural and mechanical characterization of iron samples sintered in DC plasma. **Materials Science and Engineering: A**, v. 474, n. 1, p. 15–23, 2008.
- PIECZONKA, T. *et al.* Sintering Behaviour of Aluminium in Different Atmospheres. **Fraunhofer Institute**, p. 331–334, 2005.
- RAMAKRISHNAN, P. Automotive applications of powder metallurgy. In: CHANG, I.; ZHAO, Y. (Eds.). . **Advances in Powder Metallurgy**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013. p. 493–519.
- SAEED, A. *et al.* Validity of “sputtering and re-condensation” model in active screen cage plasma nitriding process. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 173–178, 2013.
- SANTOS, M. A. *et al.* Oil removal and nitriding of sintered parts using a DC discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, n. 2, p. 198–203, 2005.
- SCHAFFER, G. B. Powder Processed Aluminium Alloys. **Materials Forum**, v. 28, p. 65–74, 2004.
- SCHAFFER, G. B. *et al.* The effect of the atmosphere and the role of pore filling on the sintering of aluminium. **Acta Materialia**, v. 54, n. 1, p. 131–138, 2006.
- SCHAFFER, G. B.; HALL, B. J. The Influence of the Atmosphere on the Sintering of Aluminum. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, p. 3279–3284, 2002.
- SCHUBERT, T. *et al.* **P/M aluminium structural parts for automotive application**. Euro PM 2004. **Anais...**Viena: European Powder Metallurgy Association, 2004
- SEEBER, A. *et al.* Sintering unalloyed titanium in DC electrical abnormal glow discharge. **Materials Research**, v. 13, p. 99–106, 2010.
- SINKA, V. Sintering in Glow Discharge (Plasma Sintering). **Powder Metallurgy Progress**, v. 5, n. 2, p. 123–129, 2005.
- SMITH, A. Aluminium-lithium alloys in helicopter airframes. In: CANTOR, B.; ASSENDER, H.; GRANT, P. (Eds.). . **Aerospace Materials**. Series in Material Science and Engineering. Bristol: IOP Publishing Ltd, 2001. p. 38–46.
- UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**. 1. ed. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002.
- VAN STRAATEN, M.; BOGAERTS, A.; GIJBELS, R. Experimental determination of the energy distribution of ions bombarding the cathode surface in a glow discharge. **Spectrochimica Acta Part B**:

Atomic Spectroscopy, v. 50, n. 4, p. 583–605, 1995.

YAZDANI, A.; SOLTANIEH, M.; AGHAJANI, H. Active screen plasma nitriding of Al using an iron cage: Characterization and evaluation. **Vacuum**, v. 122, p. 127–134, 2015.

ZHAO, C. *et al.* Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2320–2325, 4 dez. 2006.