

# INFLUÊNCIAS DAS ATMOSFERAS N<sub>2</sub> E H<sub>2</sub> NA SINTERIZAÇÃO A PLASMA DE ALUMÍNIO COMERCIALMENTE PURO

Gilceu Cardoso <sup>1</sup>

Juliana Zottis <sup>1</sup>

Guilherme Santos Garcia <sup>1</sup>

Lucas Lapis Ely <sup>2</sup>

Alexandre da Silva Rocha <sup>3</sup>

## Resumo

Foram analisadas as influências do processo de sinterização a plasma e convencional em amostras de alumínio. No processo a plasma as atmosferas de tratamento foram o H<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub>, e no processo convencional, o N<sub>2</sub>. Parâmetros de sinterização como temperatura (500°C) e tempo (60min) foram os mesmos para ambos os processos. A atmosfera de N<sub>2</sub> mostrou-se a ideal para a sinterização, resultando em amostras com densificação próxima de 93% e dureza entre 40 e 43HV0,05. A formação de nitretos de alumínio não foi comprovada, apesar da aparente melhora das propriedades mecânicas das amostras, como dureza. Pode-se constatar a semelhança entre os valores de densificação e microdureza com carga de 500gf, sugerindo um comportamento mecânico semelhante entre as amostras sinterizadas a plasma e convencionalmente com atmosfera de N<sub>2</sub>. Porém, para uma avaliação mais pontual será necessária a realização de novos experimentos com diferentes parâmetros de processo, por exemplo, tempo e temperatura de sinterização, mudança do lubrificante para auxílio na compactação e adição de elementos de liga.

**Palavras-chave:** Metalurgia do pó; Descarga luminescente anormal; Processos de sinterização.

## INFLUENCES OF N<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub> ATMOSPHERES IN PLASMA SINTERING OF COMMERCIALLY PURE ALUMINUM

## Abstract

This study aims to analyze the influence of plasma and conventional sintering process in aluminum compacted samples. The plasma atmospheres treatment were hydrogen and nitrogen, and for the conventional process, nitrogen. Parameters such as sintering temperature (500°C) and time (60min) were the same for both processes. The nitrogen atmosphere was the optimal for sintering, as verified by other researchers, resulting in samples with 93% densification next and hardness between 40 and 43 HV(0.05). However, the formation of aluminum nitrides was not confirmed in this study, despite the apparent improvement in mechanical properties of the samples as hardness. With the results of this study, it can be seen the similarity between the values of densification and hardness with 500gf load, suggesting a similar mechanical behavior between the sintered samples and plasma conventionally with nitrogen atmosphere. For precise assessment will be necessary to carry out new experiments with different process parameters, e.g., time and sintering temperature, the lubricant change to aid in compression, and addition of alloying elements.

**Keywords:** Powder metallurgy; Abnormal glow discharge; Sintering process.

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Transformação Mecânica – LdTM, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: gilceucardoso@hotmail.com

<sup>2</sup>Laboratório de Transformação Mecânica – LdTM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.



## I INTRODUÇÃO

O processo de sinterização apresenta como vantagem a seus produtos a precisão dimensional, garantindo geometrias e tolerâncias com alta repetibilidade, quando comparado com outros processos convencionais de fabricação, bem como, apresenta menor tempo de execução, menor consumo de energia, maior limpeza na produção e facilidade de automação do processo.

Castro e Benthem [1] definem a sinterização como uma consolidação de partículas, com devido controle da porosidade, através do aquecimento dos compactados na temperatura aproximada de 2/3 da temperatura de fusão do material. Portanto, o processo permite a máxima utilização da matéria-prima, tornando-se atrativo quanto a facilidade de produção de peças com formas de alta complexidade, com propriedades mecânicas controladas e bom acabamento superficial, como filtros de porosidade controlada, pastilhas de corte e mancais auto lubrificantes.

A técnica de sinterização mais utilizada é a chamada convencional, a qual utiliza equipamentos de aquecimento resistivo e atmosfera controlada. Outra técnica que vem sendo estudada é a sinterização a plasma ou descarga elétrica ou luminescente que surge através de um campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre dois eletrodos sob uma atmosfera gasosa a baixa pressão. Esta diferença de potencial gera uma região onde ocorrem inúmeras colisões de íons e átomos ou moléculas neutras do gás chamada luminescência catódica [2].

Estudos variando as configurações de descarga elétrica mostram os diferentes efeitos obtidos com a sinterização a plasma, como no caso de Lourenço et al. [3], que compara os resultados da sinterização convencional e a plasma para uma liga de Fe-0,7%P. Montedo et al. [4] analisou o processo de sinterização de ligas metálicas Fe-1,5%Si e Fe-1,5%Mo sob a configuração Cátodo e Ânodo, e Pavanati et al. [5] que sinterizou a plasma amostras de Ferro puro sob a configuração Ânodo-Cátodo Confinado.

Segundo Lumley [6], o alumínio possui propriedades atrativas devido a característica de ser leve, possuir 1/3 da densidade do aço, possuir alta condutividade térmica e elétrica, e principalmente alta resistência a corrosão sob vários ambientes. A resistência à corrosão, segundo Khraisat e Jadayil [7], deve-se ao fato do Alumínio possuir uma forte camada de óxido em sua superfície. Ao adicionar elementos de liga ao alumínio, este material tem suas propriedades melhoradas, a exemplo de sua resistência mecânica, podendo ser comparada com as estruturas de aço. Em função destas propriedades especiais, peças sinterizadas de alumínio podem ser aplicadas na indústria, por exemplo, automobilística e aeroespacial.

Portanto, este trabalho visa analisar a influência do processo de sinterização a plasma em amostras compactadas de Alumínio, usando a configuração Cátodo, e posteriormente comparar com o processo de sinterização convencional com aquecimento resistivo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação das Amostras

Neste trabalho pó de alumínio com 98% de pureza, de formato irregular e com granulometria aproximada de 30 a 100 $\mu$ m foi compactado em matriz uniaxial de simples ação, de aço AISI D6, através do uso da máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL60000 com capacidade máxima de 600KN. A velocidade de compactação foi fixada em 7 mm/min, utilizando-se da pressão de 600MPa para todas as amostras compactadas.

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

O produto da compactação foram 3 amostras "verdes" cilíndricas para cada uma das condições de processo que serão analisadas, com diâmetro de 13 mm e altura de 10 mm aproximadamente. Para garantir a repetibilidade do processo, foram realizadas duas amostragens, lote 1 e 2, totalizando 6 amostras sinterizadas em cada processo. As dimensões da matriz possuem diâmetro de 13 mm, altura de 52,40 mm e punções (superior e inferior) que configuram o aparato completo de compactação.

Para a análise da densificação, as amostras foram pesadas antes e após a sinterização através de uma balança digital de precisão, da marca Ohaus, com carga máxima de uso de 4100 g e resolução de 0,01 g. Em seguida foram medidas suas respectivas dimensões através de um paquímetro digital.

Para a obtenção dos resultados de densificação a verde, cálculos foram necessários através do volume e massa das amostras compactadas. Os resultados de densificação das amostras sinterizadas foram adquiridos através do princípio de Arquimedes, ou seja, os volumes encontrados das amostras são referentes ao volume de líquido deslocado por elas em um recipiente com água.

As densificações foram comparadas ao valor teórico (2,7g/cm<sup>3</sup>) da densidade do alumínio convencional, ou seja, aquele que é obtido por meios de fabricação de metais, como conformação mecânica. Este valor teórico equivale a uma densificação de 100%, com a completa ausência de porosidade. Para a apresentação dos dados, foram calculadas as densidades médias das amostras verdes e sinterizadas, para cada processo de sinterização analisado.

### 2.2 Processo de Sinterização

A fim de analisar a influência do processo de sinterização a plasma em amostras compactadas de alumínio, foram utilizados dois processos diferentes: sinterização convencional em forno resistivo e sinterização a plasma.

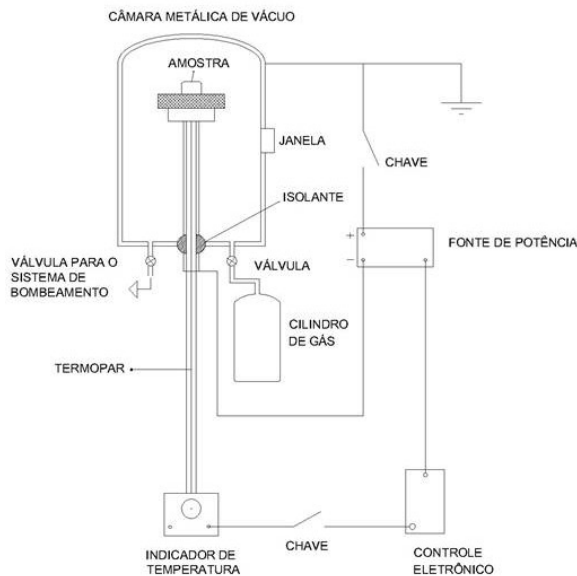
A sinterização convencional foi realizada em um forno do tipo mufla, da marca Sanchis, modelo ESP. O processo foi realizado a temperatura de 500°C durante 60 min de tratamento, utilizando do gás nitrogênio como atmosfera de sinterização. Um fator importante durante o processo foi a retirada do lubrificante, pois, o mesmo é degradado durante a rampa de aquecimento.

Na sinterização a plasma foi utilizado um reator cilíndrico de aço inoxidável AISI 310, de 260 mm diâmetro e 280 mm de altura, sob o regime de descarga luminescente anormal. A amostra encontra-se posicionada sobre o cátodo, sofrendo o bombardeamento das espécies ativas do plasma. Os eletrodos configuram o cátodo e o ânodo, sendo o primeiro disposto de carga negativa e o segundo positiva. Com essas condições estabelecidas há o surgimento de uma região luminescente ao redor da amostra em tratamento,

onde a excitação dos átomos da superfície promove o aquecimento desta.

A Figura 1a apresenta o desenho esquemático do processo de sinterização a plasma e a Figura 1b mostra o reator a plasma utilizado para este estudo.

Na Tabela I podem ser observados os procedimentos de aquecimento, retirada do lubrificante e a sinterização realizados durante as sinterizações a plasma, com seus respectivos parâmetros de temperatura, tempo, pressão e tipo de gás. Antes do início da sinterização, com as amostras posicionadas adequadamente sobre o suporte (no cátodo), o reator foi posto sob um ambiente de vácuo, com a pressão em torno de  $6 \times 10^{-1}$  mbar. A temperatura das amostras foi medida com um termopar do tipo K, em contato com uma falsa amostra de alumínio de mesmas dimensões das amostras sob tratamento.



a)



b)

Figura 1. Equipamento utilizado na sinterização a plasma: (a) desenho esquemático do processo; e (b) imagem do reator.

Tabela I. Parâmetros de processo para as sinterizações a plasma

Processos de Sinterização	Etapas do processo	Tempo (min)	Faixa de Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Pressão (mbar)	Gás
Sinterização Plasma Hidrogênio Lote 1 e 2	Aquecimento	~20	Ta-200	5	0,5	H <sub>2</sub>
	Retirada do Lubrificante	60	200	-	0,5	
Sinterização Plasma Nitrogênio Lote 1 e 2	Aquecimento	~15	200-500	10	0,5-3,5	N <sub>2</sub>
	Sinterização	60	500	-	3,5	

A primeira etapa consiste na retirada do lubrificante utilizado. Durante esta etapa destacou-se a presença de instabilidade no plasma, com a geração de micro arcos elétricos na superfície das amostras decorrente da degradação do estearato de zinco. Os parâmetros utilizados nos processos a plasma foram diferentes, ambos em função da instabilidade do plasma e a fim de cessar a ocorrência de micro arcos (e aparente extração do lubrificante).

Em ambos os processos, após a etapa de sinterização ser concluída, as amostras foram resfriadas dentro da câmara, sob a mesma atmosfera de tratamento, até a temperatura ambiente.

### 2.3 Análise das Amostras Sinterizadas

Para avaliar a resistência mecânica, foram realizados ensaios de dureza Vickers nas faces das amostras sinterizadas a plasma e convencional, sendo realizadas 10 identificações para cada amostra. O equipamento utilizado foi o microdurômetro ISH – TDVI000 com duas cargas de ensaios: 50 e 500gf.

Para avaliar a morfologia resultante da superfície das amostras, bem como, a presença de porosidade nos diferentes processos de sinterização, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura, através do microscópio de varredura da marca Zeiss EVO MA10. As observações convencionais de imagem foram feitas através de um detector de elétrons secundários (SE) e também, por um detector de elétrons retroespalhados (BSE). Para complementar as informações das imagens geradas, também, foi feita a microanálise química elementar (EDS) dos elementos constituintes das amostras.

## 3 RESULTADOS

A Figura 2 apresenta os resultados das densificações das amostras verdes e sinterizadas para cada processo em estudo.

A Tabela 2 apresenta o resultado do cálculo da diferença das médias de densificação entre as amostras verdes e sinterizadas.

A Figura 3 apresenta os valores médios de microdureza Vickers nas faces das amostras sinterizadas para os diferentes processos.

A Figura 4 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com detector de elétrons secundários (SE), para os três processos.

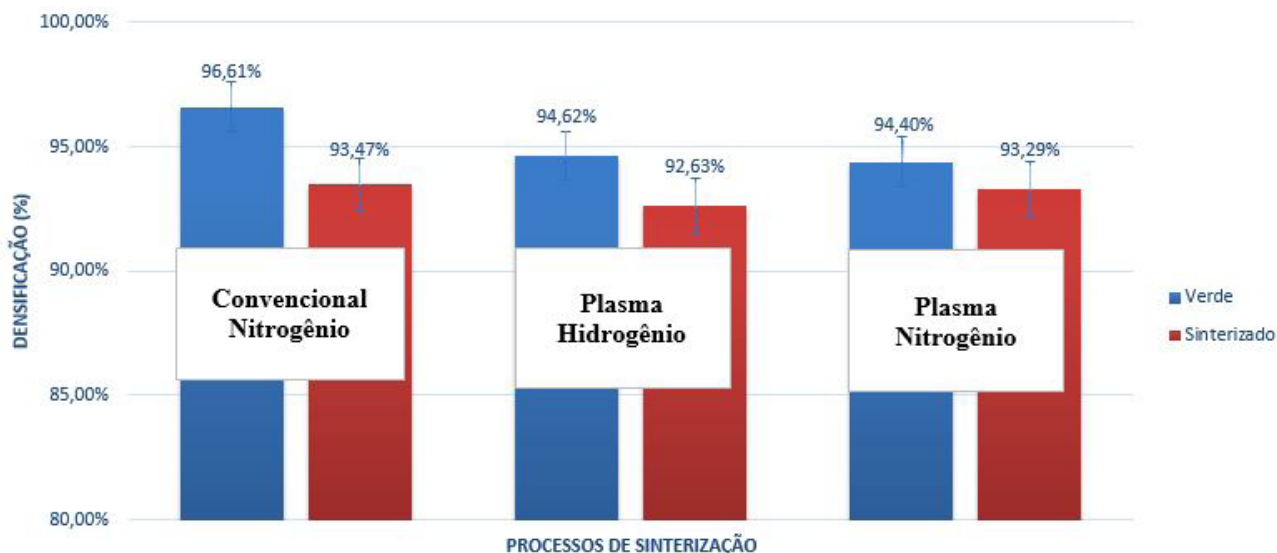
A Figura 5 apresenta os resultados obtidos por MEV com detector de elétrons retroespalhados (BSE) para ambos os processos.

A Figura 6a apresenta os resultados da microanálise química elementar (EDS) das amostras sinterizadas convencionalmente com atmosfera de Nitrogênio. No espectro da Figura 6b podem ser observados os elementos constituintes nas amostras sinterizadas a plasma com nitrogênio

O espectro da Figura 7 apresenta os elementos constituintes das amostras sinterizadas a plasma com atmosfera de Hidrogênio.

**Tabela 2.** Diferença das médias de densificação entre as amostras verdes e sinterizadas

Processos de Sinterização	$\Delta$ Densificação (Sinterizado - Verde)
Convencional Nitrogênio	-3,48% $\pm$ 0,93%
Plasma Hidrogênio	-1,99% $\pm$ 0,45%
Plasma Nitrogênio	-1,11% $\pm$ 0,55%

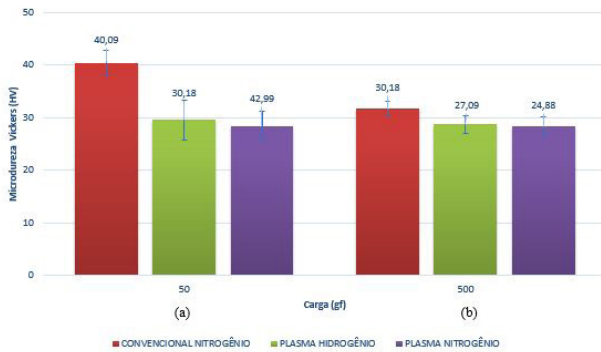


**Figura 2.** Média das densificações das amostras verdes e sinterizadas.

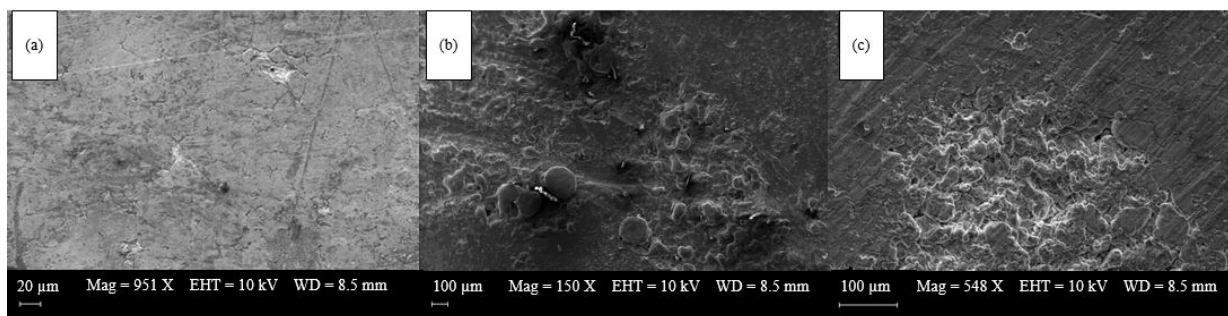


#### 4 DISCUSSÃO

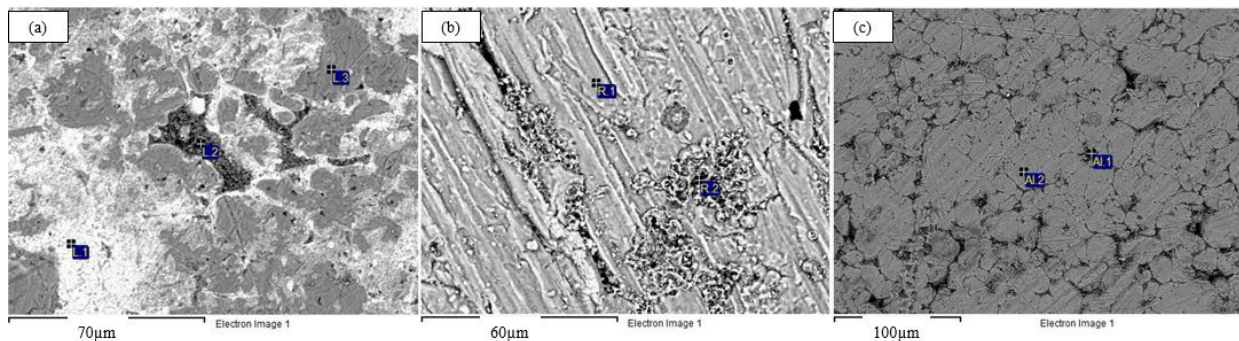
As densificações das amostras para cada processo em estudo, conforme Figura 2, mostram que o resultado foi satisfatório. As amostras verdes apresentaram uma faixa de valores entre 94,40 e 96,61 %, sendo a quantidade restante constituída por poros em sua microestrutura. Para as amostras sinterizadas os valores foram semelhantes, com aumento quando utilizada a atmosfera de nitrogênio, por isso, o destaque dado a atmosfera de nitrogênio durante o processo de sinterização, conforme demonstrado na literatura [8,9]. Outro fenômeno observado foi a redução da média das densificações das amostras sinterizadas, quando comparadas com as verdes, pois, as amostras de



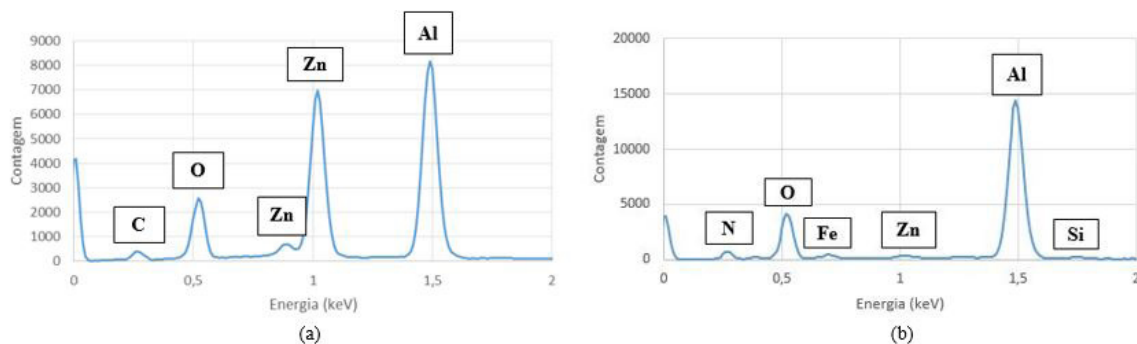
**Figura 3.** Microdureza medida na face das amostras sinterizadas para cada processo. (a) com carga de 50gf; e (b) com carga de 500gf.



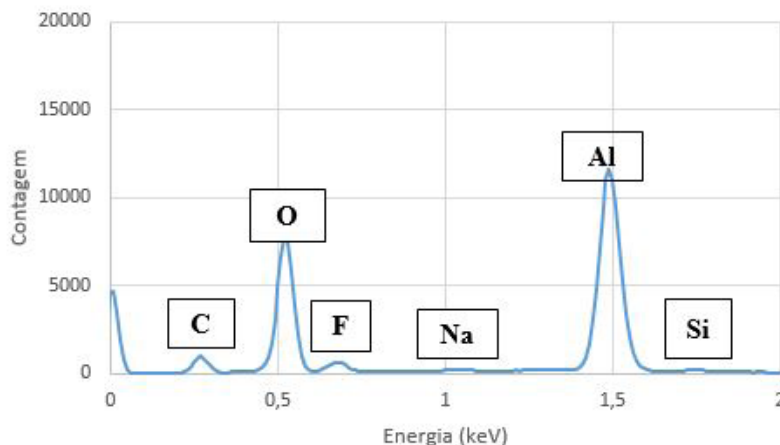
**Figura 4.** Imagens obtidas por MEV. (a) Sinterização convencional com nitrogênio; (b) Sinterização a plasma com hidrogênio; (c) Sinterização a plasma com nitrogênio.



**Figura 5.** Imagens obtidas por MEV com detector de elétrons retroespalhados. (a) Sinterização convencional com nitrogênio; (b) Sinterização a plasma com hidrogênio; e (c) Sinterização a plasma com Nitrogênio.



**Figura 6.** Espectro da amostra sinterizada com atmosfera de Nitrogênio (a) convencionalmente; e (b) a plasma.



**Figura 7.** Espectro da amostra sinterizada a plasma com atmosfera de Hidrogênio.

alumínio possuem uma camada de óxidos em sua superfície, prejudicando a eficiência da sinterização [8].

Contudo, a menor variação de densificação entre as amostras sinterizadas a plasma com atmosfera de nitrogênio e as verdes, destacado na Tabela 2, evidencia uma possível quebra da camada de óxidos presentes na superfície das amostras, devido à ação do bombardeamento direto dos íons de nitrogênio. Outra hipótese seria a realização do processo em um ambiente a baixa pressão, o que diminuiria a quantidade de oxigênio presente no interior do reator, e em consequência reduziria as reações de oxidação na superfície do material.

Os maiores valores de dureza (Figura 3), para a carga de 50gf, foram obtidos para os processos convencional e a plasma com nitrogênio. No entanto, foram encontrados valores menores para a carga de 500gf, para todos os processos. A difusão de nitrogênio e a possível formação de nitretos são fenômenos que podem explicar a diferença nos valores de dureza obtidos com variação de carga. Neste aspecto, teria havido maior efeito da atmosfera no processo convencional, uma vez que a dureza para a carga de 500gf permanece maior em relação aos outros processos.

O prosseguimento das análises e a realização de novos estudos justificariam o que a literatura evidencia, ou seja, uma possível quebra parcial durante a sinterização, da camada de óxido presente na superfície da amostra pela ação da atmosfera de nitrogênio, provocando reações que permitem processos de difusão dos átomos de nitrogênio para a superfície do alumínio [8, 9].

Os resultados obtidos de dureza e densificação podem ser comparados com estudos já realizados, como Pieczonka [8], Schaffer e Hall [9], Upadhyaya [10], ASM International [11] e Schaffer et al. [12] que citam a melhora das propriedades mecânicas de sinterizados de alumínio sob a presença da atmosfera de nitrogênio, permitindo maior densificação das amostras, e consequentemente, melhora o processo de sinterização. De forma contrária, os mesmos autores relatam a redução nas propriedades mecânicas dos sinterizados quando tratados sob atmosfera de hidrogênio,

que tende a reduzir fortemente a contração das amostras, impedindo uma eficiente densificação e consequentemente prejudicando a sinterização.

De acordo com a comparação das imagens obtidas por MEV, o processo convencional com atmosfera de nitrogênio proporcionou uma superfície com menor incidência de poros (mais densificada), bem como uma superfície de morfologia mais homogênea e com menos danos devido à ausência do bombardeamento iônico. Já as superfícies sinterizadas a plasma, as quais sofrem tal bombardeamento, possuem heterogeneidades na sua morfologia. As imagens sugerem a interdifusão entre as partículas do pó, caracterizando a eficiência dos processos em estudo.

A análise por BSE evidencia a presença de diferentes contrastes em função da composição e do relevo, podendo ser em função de constituintes na matriz de alumínio, assim como a identificação de diferentes topografias formadas para os processos de sinterização.

Portanto, foi realizada a microanálise química elementar (EDS) das amostras, conforme resultados apresentados nas Figuras 6 e 7, onde todas as amostras estudadas contêm a predominância de alumínio e oxigênio em sua composição, ou seja, a existência de uma camada estável de óxidos em toda a sua microestrutura.

Outro elemento indicado nos espectros refere-se ao zinco, proveniente do lubrificante utilizado na compactação das amostras. A presença deste elemento, de forma abundante na amostra sinterizada convencionalmente, demonstrado na Figura 6, indica uma ineficiente degradação do mesmo. Ao contrário do processo a plasma com hidrogênio, onde a etapa de degradação do lubrificante na superfície da amostra mostrou ser mais eficaz.

A Figura 6a apresenta os resultados da microanálise química elementar (EDS) das amostras sinterizadas convencionalmente com atmosfera de Nitrogênio. No espectro da Figura 6b podem ser observados os elementos constituintes nas amostras sinterizadas a plasma com nitrogênio. Neste espectro identificou-se a presença de nitrogênio, sendo um indicio da formação de nitretos,

composto químico que deveria ser naturalmente formado neste tipo de sinterização, contudo esta informação não é suficiente.

O espectro da Figura 7 apresenta os elementos constituintes das amostras sinterizadas a plasma com atmosfera de Hidrogênio. Os elementos revelados no espectro são considerados óxidos e impurezas do pó de alumínio.

A análise por EDS é uma técnica meramente qualitativa quando utilizada para avaliação de elementos químicos considerados leves, como exemplo o nitrogênio. Para uma análise mais criteriosa, quanto a presença de nitretos formados nas amostras, a realização de outros testes torna-se necessária.

## 5 CONCLUSÕES

Através da análise dos processos de sinterização a plasma e convencional foi possível identificar as principais influências nas amostras sinterizadas de alumínio.

A formação de nitretos de alumínio não foi comprovada neste trabalho, sendo necessário estudos posteriores para

a sua identificação. O que pode-se afirmar é o aumento de dureza, indicando um material com melhores propriedades mecânicas, com a participação da atmosfera de nitrogênio. Esta atmosfera pode ser considerada ideal para a sinterização, sendo verificada em estudos de outros pesquisadores.

No plasma, o gás nitrogênio torna o processo instável, formando micro arcs durante boa parte da sinterização. Para isso, foram necessários o uso de parâmetros de processo mais brandos, a fim de realizar uma sinterização estabilizada.

Com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se constatar a semelhança entre as propriedades mecânicas e metalúrgicas das amostras sinterizadas a plasma e convencionalmente com atmosfera de nitrogênio, mas não suficientes para destacar o melhor processo de sinterização. Portanto, para prosseguimento deste estudo serão necessárias avaliações de outros parâmetros de sinterização, a fim de se obter resultados mais consistentes e confiáveis. A adição de elementos de liga, bem como a realização de sinterização em fase líquida são técnicas que serão exploradas em trabalhos futuros a fim de obter melhores propriedades mecânicas e metalúrgicas das amostras.

## REFERÊNCIAS

- 1 Castro RHR, Benthem KV. Sintering Mechanisms of convention Nanodensification and field assisted processes. Verlag Berlin Heidelberg: Springer; 2013. vol. 35.
- 2 Chapman B. Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. New York: John Wiley & Sons; 1980.
- 3 Lourenço JM, Maliska AM, Muzart JLR. Sinterização por plasma de Fe-0,7P usando as configurações catodo e anodo-catodo confinadas. In: Anais do II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM); 2002; João Pessoa. Rio de Janeiro: ABCM; 2002, vol. 1. p. 1-7.
- 4 Montedo ORK, Maliska AN, Muzart JLR. Sinterização por plasma de aços em descarga de catodo/anodo confinado. In: Anais do Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM); 2000; Natal. Rio de Janeiro: ABCM; 2000. p. 353-359.
- 5 Pavanati HC, Straffelini G, Maliska AM, Klein AN. Microstructural and mechanical characterization of iron samples sintered in DC plasma. Materials Science and Engineering A. 2007;474:15-23.
- 6 Lumley R. Fundamentals of aluminium metallurgy: production, processing and applications. Oxford: Woodhead Publishing Limited; 2011.
- 7 Khraisat W, Jadayil WA. Strengthening aluminum scrap by alloying with iron. Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering. 2010;4:372-377.
- 8 Pieczonka T, Shubert T, Baunack S, Kieback B. Sintering Behaviour of Aluminium in Different Atmospheres. In: Proceedings of the Conference 'Sintering'0; 2005; Grenoble. Munique: Fraunhofer Institute; 2005. p. 331-334. [acesso em 2 fev. 2016]. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/267692094\\_Sintering\\_Behaviour\\_of\\_Aluminium\\_in\\_Different\\_Atmospheres](https://www.researchgate.net/publication/267692094_Sintering_Behaviour_of_Aluminium_in_Different_Atmospheres)
- 9 Schaffer GB, Hall BJ. The Influence of the Atmosphere on the Sintering of Aluminum. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2002;33A:3279-3284.
- 10 Upadhyaya GS. Powder metallurgy technology. Cambridge: Cambridge International Science Publishing; 2002.
- 11 ASM International the Materials Information Society – ASM International. ASM Handbook: powder metal technologies and applications. Materials Park: ASM International; 1998. vol. 7.
- 12 Schaffer GB, Hall BJ, Bonner SJ, Huo SH, Sercombe TB. The effect of the atmosphere and the role of pore filling on the sintering of aluminium. Acta Materialia. 2005;54:131-138.

Recebido em: 8 Jun. 2016

Aceito em: 28 Dez. 2016