SINTERIZAÇÃO DE FERRO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO: CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE AQUECIMENTO

S. F. Brunatto [1] , I. Kühn [2] e J. L. R. Muzart [2]

[1] Doutorando em Eng. Mecânica na UFSC - Mestre - Professor do Dept°. de Eng. Mecânica da UFPR - Curitiba - PR
[2] Doutores - Professores do Dept°. de Eng. Mecânica da UFSC
brunatto@labmat.ufsc.br imeehorn@labmat.ufsc.br muzart@labmat.ufsc.br
Florianópolis - SC - Brasil

Palavras-chave: descarga elétrica de cátodo oco, sinterização por plasma, "sputtering".

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo apresentar o estudo preliminar da caracterização do processo de aquecimento de amostras cilíndricas de ferro (cátodo central), situadas concentricamente no interior de um cátodo externo de aço ABNT 310. O efeito de uma descarga luminescente anormal anular é usado para sinterizar compactados de ferro puro. Propriedades da descarga elétrica de cátodo oco, como a alta taxa de ionização aliada ao mecanismo de "sputtering", resultam na realização simultânea da sinterização do compactado com a incorporação superficial de elementos de liga provenientes do cátodo externo (Cr e Ni no presente caso). As curvas de aquecimento foram obtidas para espaços radiais entre cátodos da ordem de 3, 6 e 9 mm e pressões variando de 0,6 a 6 Torr, em função da potência de uma fonte de tensão pulsada, com temperaturas variando entre 20 e 1300 °C. A descarga de cátodo oco é mantida em uma mistura de 80% Ar + 20% H_2, em fluxo de 2 cm^3/s. O resultado da sinterização de um compactado de ferro durante 2 horas, a 1150 °C e para um espaço entre cátodos de 5,8 mm, permitiu verificar, por meio de análise em microssonda, o enriquecimento superficial da amostra apresentando cerca de 2,50 ± 0,11% Cr e 0,95 ± 0,10% Ni, em átomos.

ABSTRACT

This paper deals with the heating process characterization of cylindrical iron samples (central cathode), concentrically placed in the AISI 310 steel external cathode. The annular abnormal glow discharge effect is employed in order to sinter pure iron compacted samples. Hollow cathode discharge properties like high ionization rate associated to sputtering mechanism are used to process the sintering deposition and diffusion of alloy elements in a superficial layer of the sample. The heating curves were obtained to inter-cathodes radial space of approximately 3, 6 and 9 mm and pressures ranging from 0.6 to 6 Torr, as a function of the voltage of the pulsed power supply, and temperature varying from 20 to 1300 °C. The hollow cathode discharge was maintained in a 80% Ar − 20% H_2, gas mixture. The gas mixture flow was of 2 cm^3/s. The sintering was carried out during 2 hours at 1150 °C, in the 5.8 mm inter-cathode space configuration. The results showed a superficial layer of the sample containing 2.50 ± 0.11% of Cr and 0.95 ± 0.10% Ni, in atoms.

1. INTRODUÇÃO

O interesse no uso de técnicas assistidas por plasma no processamento de materiais metálicos vem crescendo significativamente nos últimos anos. A possibilidade de modificação das características superficiais de um material, resultante do bombardeamento das superfícies expostas pelas espécies do plasma, alavancam o desenvolvimento de pesquisas na busca de novas técnicas e processos.

Dentro deste contexto, merecem destaque as aplicações da descarga elétrica de cátodo oco. Coube a Paschen, em 1916, um dos primeiros trabalhos publicados sobre este tipo de descarga [1]. Atualmente, descargas elétricas de cátodo oco apresentam grande interesse tecnológico em diferentes tipos de aplicações, tais como em fontes de luz, tratamentos superficiais [2, 3], espectroscopia atômica, química de plasma ("plasmochemistry"), lasers e vaporização de cátodos e amostras [1, 4] e na sinterização de material cerâmico [5]. A fenomenologia envolvida no plasma [6] e, em especial, em descargas elétricas de cátodo oco [7], têm sido motivo de estudo em diversos trabalhos de fundamentação, onde são enfatizadas as características das descargas luminescentes em cavidades de cátodos anulares (relações entre pressão, diâmetro do cátodo central, espaço radial entre cátodos, espessuras de bainhas catódicas, correntes e densidades de correntes) [2, 8] e em cavidades de cátodo cilíndricas (influência de transformações alotrópicas no material do cátodo sobre as características da descarga [1], estudos de sistemas de excitação de átomos e moléculas em descargas DC e pulsadas [4], evolução da densidade de átomos metálicos na descarga causada por "sputtering" e vaporização [9] e estudos de alterações na geometria de cátodos decorrentes do "sputtering" [10]).

Em função de alguns aspectos básicos da descarga elétrica e do processamento de materiais por plasma, tais como:

- características inerentes à descarga elétrica em regime anormal, que permitem o ajuste da corrente (e, portanto, da temperatura do material em processamento) controlando-se o potencial aplicado nos eletrodos [6];
- propriedades da descarga elétrica de cátodo oco [7], como a alta taxa de ionização (que permite a obtenção de elevadas densidades de corrente, mesmo à baixas pressões) aliada ao mecanismo de "sputtering" [3, 9];
- características peculiares ao processamento de materiais por plasma, destacando-se a ausência de poluentes resi-

duais, a qualidade da atmosfera e a repetibilidade nas condições de tratamento, como mostrado na sinterização de aço inoxidável por plasma [11];

é aqui apresentado um processo de sinterização de materiais metálicos em descarga de cátodo oco DC pulsada.

Partindo dos fenômenos envolvidos na descarga elétrica de cátodo oco, foi verificada a viabilidade de (a) **sinterizar** e (b) **alterar superficialmente a composição química** de amostras de ferro posicionadas como o cátodo central em um sistema de cátodo oco.

O desenvolvimento deste processo tende a ser estratégico uma vez que o mesmo permite:

- a obtenção de temperaturas elevadas - o aquecimento é realizado pelo bombardeamento da superfície da amostra pelas espécies ionizadas e neutras do plasma;
- a modificação da composição química da superfície do material em processamento - o que infere em alterações que possam otimizar propriedades como desgaste, corrosão ou fadiga, bem como preparar convenientemente a superfície do material para tratamentos ulteriores;
- e, por fim, a realização de um tratamento adicional na mesma planta (nitretação por plasma, por exemplo), elevando significativamente a qualidade do produto e reduzindo os custos de fabricação.

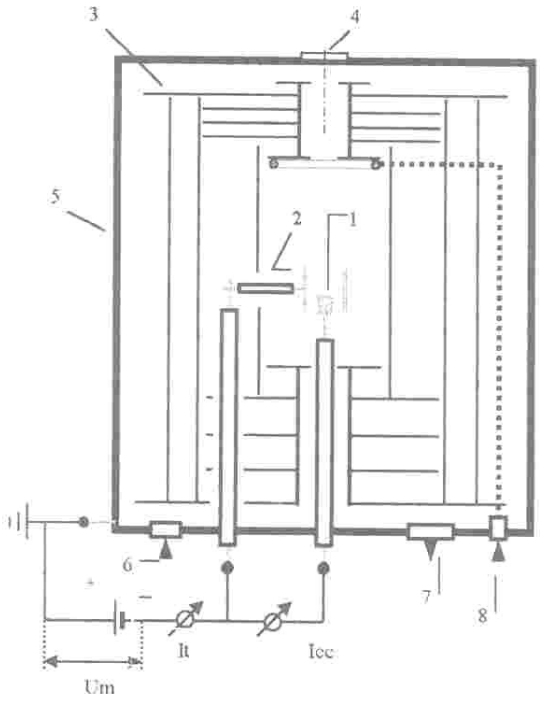
Este trabalho tem por objetivo apresentar o estudo preliminar da caracterização do processo de aquecimento de amostras cilíndricas de ferro (cátodo central), situadas concentricamente no interior de um cátodo externo de aço ABNT 310, visando o mapeamento das condições de processo que permitam realizar posteriormente a sinterização de compactados de ferro. Neste estudo, procurou-se verificar a influência dos principais parâmetros da descarga elétrica de cátodo oco, em função da potência de uma fonte de tensão pulsada, com ênfase especial sendo dada para o espaçamento radial entre cátodos, pressão e tensão de pico.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na figura 1 encontra-se representado, de forma esquemática, o aparato experimental construído para o desenvolvimento do presente trabalho.

A escolha do aço ABNT 310 como material do cátodo externo visou garantir a presença de uma grande quantidade de elementos de liga, disponibilidade de fornecimento e facilidade para a manufatura dos cátodos.

No estudo deste processo, o cátodo externo atua como confinador geométrico do plasma além de servir como alvo ou fonte de elementos de liga para a descarga elétrica, por um mecanismo de "sputtering" de átomos metálicos causado pelo bombardeamento das espécies ionizadas e neutras do plasma.
Na concepção do projeto do reator procurou-se garantir a possibilidade de uma montagem independente entre os cátodos central e externo, com ausência de contato elétrico, a



Suporte da amostra (cátodo central) ∅ 9,7 x 12 mm, com termopar tipo K. Previsto para amostras cilíndricas de até ∅ 9,6 mm;
Cátodo externo cilíndrico (oco) ∅ 21,3 x 25,4 mm. Centro posicionado a 190 mm da base;
Anteparos térmicos constituídos de chapas planas e cilíndricas (ânodo). O primeiro anteparo cilíndrico envolvendo os cátodos apresenta ∅ 105 x 205 x 1 mm (chapa de aço inoxidável);
Janela para observação;
Carcaça do reator: ∅ 350 x 380 mm, em aço inoxidável ABNT 316 (aterrada, constituindo-se no ânodo);
Tomada para medida de pressão da câmara de processamento: Baratron, faixa de 0-10 Torr;
Saída para a bomba de vácuo;
Entrada de alimentação da mistura gasosa. Condutor e distribuidor de gás tubular com ∅ 9,5 mm: extremidade dobrada na forma de anel com ∅ 80 mm, apresentando 10 furos de ∅ 1,0 mm equidistantes e posicionada a uma altura de 300 mm da base do reator;

Um = medição da tensão média;
Icc = medição da corrente no cátodo central;
It = medição da corrente total.

Figura 1 – Representação esquemática do aparato experimental

fim de se poder medir individualmente as correntes elétricas em cada um dos cátodos.

A estrutura de sustentação do cátodo externo foi posicionada a 70 mm do centro, junto à base do reator. O cátodo externo apresenta uma união soldada com a haste horizontal. O processo utilizado foi TIG e o metal de adição aço ABNT 309, de modo a manter a estrutura austenítica do metal base.

A montagem dos cátodos procurou prever uma possível compensação de posicionamento relativo dos mesmos, de modo a garantir a concentricidade durante a sinterização. Esta precaução é necessária devido à dilatação linear da haste horizontal, que fixa o cátodo externo junto à sua estrutura de sustentação, e devido a uma eventual acomodação de componentes sujeitos a tensões elásticas, sob vácuo e em temperaturas elevadas.

O sistema elétrico (figura 1) é formado por três eletrodos, sendo dois cátodos e um ânodo. O ânodo, aterrado e ligado ao positivo da fonte, é constituído pela carcaça do reator juntamente com a estrutura de chapas que envolve ambos os cátodos. Essa estrutura tem a finalidade de atuar também como anteparo térmico, refletindo a radiação emitida pelas regiões luminescentes e pelas superfícies aquecidas, exercendo, assim, influência no resultado da medição de temperatura.

A fonte utilizada é de tensão pulsada apresentando um período de pulso de tensão de 200 μs (tempo de pulso ligado + tempo de pulso desligado). Essa forma de alimentação do plasma tem a vantagem de diminuir a possibilidade da descarga entrar em regime de arco, o qual é altamente prejudicial ao processo devido às elevadas temperaturas (T>3000°C) resultando, geralmente, em danos na amostra. Uma proteção suplementar de interrupção da descarga elétrica baseada na medida da variação de corrente foi instalada na fonte de alta tensão, interrompendo a descarga pelo corte da corrente quando da existência de micro arcos, uma vez que os mesmos podem levar a descarga para o regime de arco.

O cátodo central é constituído por um suporte de aço ABNT 1020, com ∅ 9,7 x 12 mm, onde é apoiada a amostra a ser sinterizada. Para a obtenção das curvas de aquecimento, o cátodo central foi carregado com uma amostra de ferro sinterizada. Em cima dessa amostra sinterizada foi colocada uma amostra de sacrifício de aço ABNT 1020, com ∅ 9,7 x 4,0 mm, com o objetivo de completar o preenchimento do cátodo central em um comprimento no mínimo idêntico ao do cátodo externo (da ordem de 26,0 ± 0,5 mm). Esta medida foi adotada de modo a garantir uma descarga luminescente anular [8] homogênea, gerando um bombardeamento mais uniforme em toda a superfície lateral do cátodo central, envolvido pelo cátodo externo. As temperaturas, variando entre 20 e 1300 °C, foram medidas por meio de um termopar cromel - alumel, do tipo K, de diâmetro 1,5 mm, posicionado a uma profundidade de 8 mm no interior do suporte das amostras (ver figura 1).

Os cátodos externos foram usinados a partir de tubos de aço ABNT 310 (em átomos: 24,50% Cr, 16,20% Ni, 1,50% Mn, 1,50% Si, traços de C, balanço em Fe) com diâmetros internos especificados de 15,95 , 21,25 e 27,95 (± 0,05) mm, comprimento de 25,4 mm e parede de 2,0 mm, resultando em espaços radiais entre cátodos teóricos de 3,2 , 5,8 e 9,2 mm, respectivamente. O acabamento da superfície lateral interna dos cátodos foi obtido por meio de lixamento em torno mecânico, com aplicação sucessiva de lixas 320, 400, 600 e 1000.

Em função de todo o estudo ter sido realizado com uma fonte sem estabilização de tensão na entrada da mesma, os experimentos foram realizados sujeitos às flutuações de tensão da rede elétrica (flutuações máximas da ordem de 380 V ± 5% foram observadas). Em decorrência deste fato e considerando-se também a dificuldade de se obter a condição de regime térmico para determinadas situações, devido a particularidades inerentes ao processo, optou-se por estabelecer como condição de equilíbrio taxas de aquecimento de até 2.5 °C / min, ou inferiores a isso.

Além do estudo com diferentes espaços entre cátodos, procurou-se determinar também as condições de aquecimento variando-se as pressões entre 0,6 e 6 Torr e utilizando-se tensões de pico de: 460 ± 15 V, 510 ± 15 V, 560 ± 15 V e 720 ± 20 V.

A potência fornecida ao processo foi controlada pelo tempo de pulso ligado. Foram utilizados, para um período de 200 μs, os tempos de 8, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 160 e 180 μs, de acordo com os indicados nos resultados. Deve-se enfatizar, ainda, que ambos os cátodos foram submetidos a uma mesma diferença de potencial, através de uma ligação elétrica em paralelo.

O procedimento de limpeza do reator após abertura do mesmo para a montagem experimental dos cátodos, previamente à determinação das curvas de aquecimento, foi dividido em três etapas:

- limpeza dos cátodos, dos componentes refratários e das amostras de ferro, em éter de petróleo sob ultra-som durante 15 minutos;
- obtenção de vácuo limite de 10^{-2} Torr, com lavagens (no mínimo duas) sob fluxo de argônio e hidrogênio (gases com pureza de 99,999%);
- e uma pré - descarga elétrica, em alto fluxo, com aquecimento do cátodo central nas temperaturas de 450 °C (antecedendo à obtenção de medidas sem cátodo externo) e de 950 °C (antecedendo à obtenção de medidas com cátodo externo).

Todas as curvas de aquecimento foram obtidas com fluxo de 2 cm^3/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H_2 (mistura que otimiza o efeito de aquecimento por plasma [11]). Para a realização das medições procurou-se manter no cátodo central uma temperatura inicial nunca superior a 50 °C. Com o objetivo de verificar o efeito de cátodo oco, as curvas de aquecimento foram comparadas com as medições de temperaturas obtidas em descarga linear, realizadas com a retirada do cátodo externo, em condições experimentais similares àquelas obtidas em descarga luminescente anular.

É importante ressaltar que, devido às características da descarga elétrica de cátodo oco, o presente processo apresenta grande sensibilidade a pequenas variações de parâmetros, com ênfase para o espaço radial entre cátodos, a pressão, a potência fornecida ao sistema e a limpeza do processo

(impurezas na descarga). Neste sentido, pode-se prever, em termos de repetibilidade de resultados, variações nas medidas de temperaturas consideravelmente elevadas, podendo chegar a diferenças da ordem de 10%, caso condições idênticas de processamento não sejam garantidas.

Com o objetivo de realizar o processo de sinterização em descarga elétrica de cátodo oco, amostras cilíndricas de ferro (pó Ancorsteel 1000C) foram compactadas com ∅ 9,5 x 10,0 ± 0,5 mm e massa específica a verde de 7,00 ± 0,10 g/cm^3. Em função da lubrificação das paredes da matriz e dos punções, as amostras no estado a verde apresentam traços superficiais de estearato de zinco.

As sinterizações foram realizadas por 2 horas, a 1150 °C, com fluxo de 2 cm^3/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H_2. Como parâmetros de processo foram utilizados um espaço radial entre cátodos de 5,8 mm, pressão de 3 Torr e tensão de pico da ordem de 460 V. Na montagem dos cátodos também foi utilizada uma amostra de sacrifício posicionada sobre o compactado de ferro, conforme explicado anteriormente.

O procedimento adotado na sinterização do compactado de ferro foi dividido em quatro etapas:

- realização de pré - descarga a 450 °C, durante 30 minutos, na pressão de 1 Torr;
- ajuste da pressão para 3 Torr, com o aquecimento até o patamar de sinterização a uma taxa de 25 ± 5 °C / min;
- sinterização com subseqüente resfriamento realizado sob fluxo, na mistura gasosa de tratamento.

A caracterização da amostra sinterizada foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura e por análise em microssonda. Procurou-se observar os aspectos metalográficos relacionados com a evolução da sinterização do compactado, com ênfase à morfologia da porosidade residual, e quantificar a composição química superficial do material sinterizado, modificada pela deposição de elementos de liga (cromo e níquel) arrancados do cátodo externo, pelo mecanismo de "sputtering".

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 tem-se representado o estudo do aquecimento do cátodo central em função da pressão de trabalho e do espaço radial entre cátodos (a). Estes resultados foram obtidos para um tempo de pulso ligado fixo de 40 μs e tensão de pico (Up) de 470 ± 5 V. As temperaturas observadas para as quatro condições distintas de processo (aquecimentos em descarga linear, sem cátodo externo (C.E.), e para a = 3,2; 5,8 e 9,2 mm) são apresentadas na Figura 2a. Os incrementos de temperatura, obtidos pelo efeito de cátodo oco (ΔT) em relação à descarga elétrica linear, podem ser observados na Figura 2b.

Da análise destes resultados pode-se constatar a existência de uma faixa de pressão que tende a otimizar o efeito de cátodo oco em termos de aquecimento do cátodo central, ocorrendo entre 1 e 2 Torr, a qual é uma função da potência fornecida ao processo (ver Figura 3). À medida que o espaço entre cátodos é diminuído, a faixa de pressão na qual este efeito é otimizado muda para valores de pressões maiores. Este mesmo comportamento também é verificado com relação à estabilidade da descarga elétrica, conforme será visto adiante. Cabe ressaltar que a medida realizada com os parâmetros de 1 Torr e com a = 3,2 mm leva a uma condição de instabilidade da descarga elétrica, o que pode explicar a ocorrência da grande variação na medida de temperatura observada para este ponto, em particular, e que foi de ± 15%.

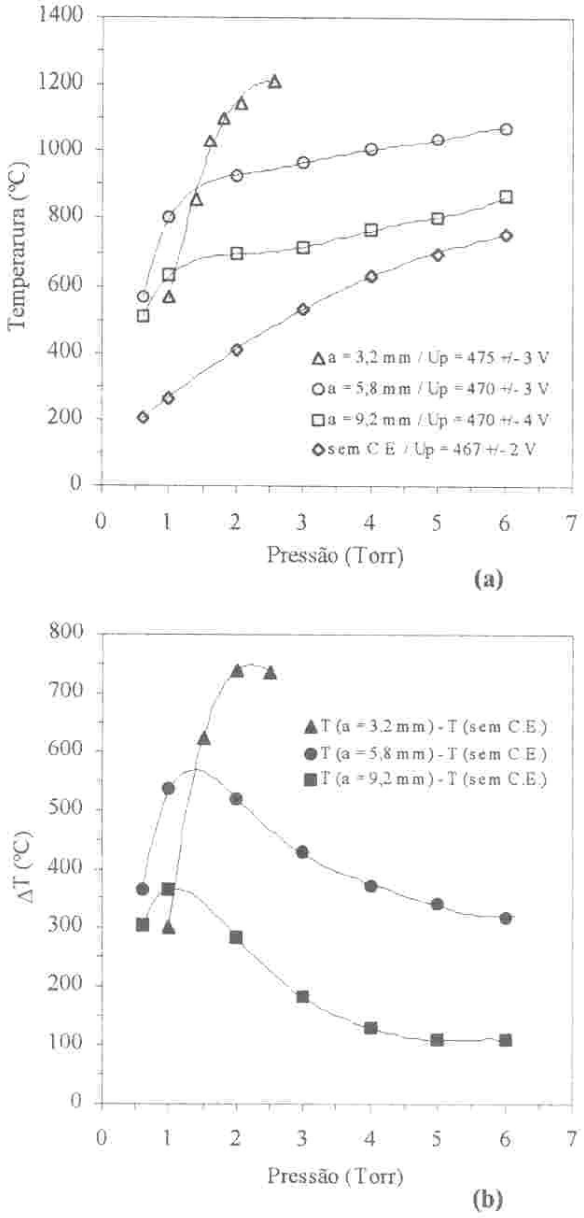


Figura 2 – Curvas de aquecimento em função da pressão, para as 4 condições de processamento (a = 3,2; 5,8 e 9,2 mm e sem cátodo externo), Up = 470 V e ton = 40 μs: (a) Temperatura do cátodo central; (b) Incremento de temperatura pelo efeito de cátodo oco [ΔT = T(a) - T(sem C.E.)].

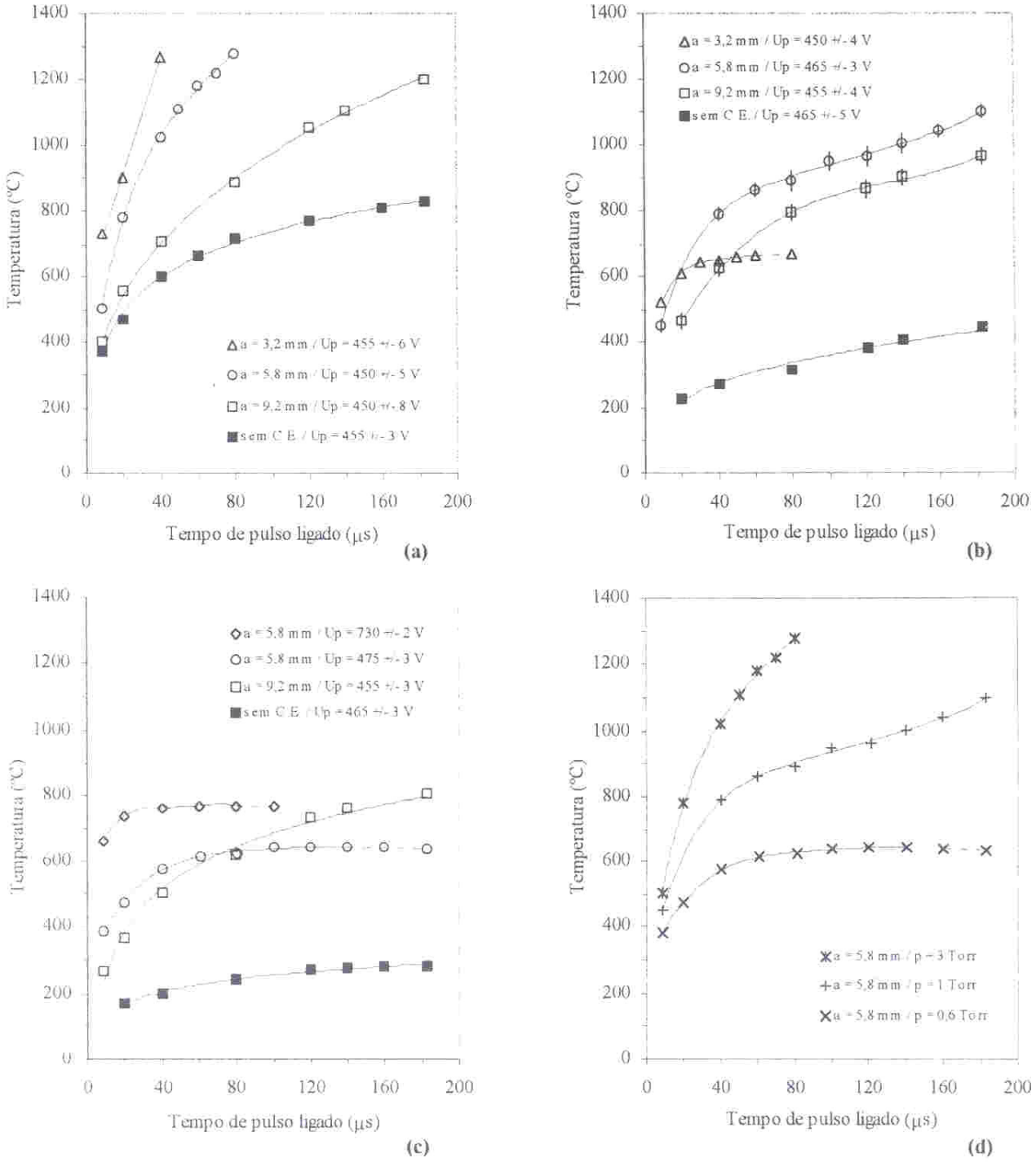


Figura 3 - Curvas de aquecimento em função do tempo de pulso ligado para tensão de pico (Up) de 460 V: (a) para a pressão de 3 Torr; (b) para a pressão de 1 Torr; (c) para a pressão de 0,6 Torr; (d) comparativo entre as pressões para a = 5,8 mm.

Apesar de antiga (data de 1930 - ref. 167) [7], a explicação do fenômeno de catodo oco consiste na coalescência das regiões luminescentes à medida que o espaço entre cátodos é reduzido, dando origem a uma intensa luminosidade e a densidades de correntes muito elevadas, quando comparadas a uma descarga linear. Esse efeito é resultante da emissão de elétrons secundários (induzida pela emissão de quantum de ultravioleta da descarga e pelo bombardeamento dos cátodos) que são acelerados em direção à região luminescente, em um movimento oscilatório causado pelos campos repelidores presentes nas bainhas catódicas, desencadeando um

intenso mecanismo de ionização e de excitação. Estes aspectos facilitam a compreensão da maior intensidade de aquecimento verificada para as condições que levam a um menor valor para o produto "p.a" (pressão vezes distância entre cátodos), que é diretamente relacionada com a densidade de corrente e, portanto, com a intensidade dos mecanismos de manutenção da descarga elétrica.

Para pressões elevadas (p > 2 Torr), a eficiência do aquecimento pelo efeito de cátodo oco diminui consideravelmente em relação à faixa de pressão considerada ideal (Figura 2b). Constatou-se, ainda, uma tendência de diminuição da diferença de temperatura para um valor constante, o qual é maior à medida em que se diminui o espaço entre cátodos. É provável que, com o aumento da pressão, a interação entre as regiões luminescentes seja amenizada. Com o aumento da pressão, através das colisões com átomos ou moléculas, a energia cinética dos elétrons diminui. Desta forma, para uma mesma potência fornecida à descarga elétrica, a espessura da região luminescente diminui, bem como o efeito de cátodo oco. Esta hipótese é suportada pela afirmação recente [8] de que, em pressões elevadas, as regiões luminescentes negativas junto às superfícies dos cátodos em uma descarga anular tornam-se independentes, com as duas descargas operando em paralelo e independentemente.

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de aquecimento para as 4 condições de processamento em função do tempo de pulso ligado (ton). Essas curvas foram obtidas utilizando - se tensão de pico da ordem de 460 V e pressões de 3, 1 e 0,6 Torr (Figuras 3a, 3b e 3c, respectivamente). Na Figura 3d foram posicionadas juntamente, para comparação, as curvas de aquecimento obtidas para a = 5,8 mm e para as três pressões de estudo.

As condições de aquecimento que levam a temperaturas elevadas, indicadas para o processo de sinterização, são praticamente observadas para a pressão de 3 Torr (Figura 3a). A condição de menor espaço entre cátodos (a = 3,2 mm) com efeito de cátodo oco muito acentuado, resulta na dificuldade de controle do processo e leva a temperaturas muito elevadas, mesmo para tempos de pulso ligado pequenos (ton = 40 μs). A condição considerada ideal para processamento (no presente estudo) ocorre para a = 5,8 mm, uma vez que temperaturas elevadas (T > 1200 °C) são obtidas para tempos de pulso ligado intermediários da ordem de 80 μs. Para a condição de espaço entre cátodos maior (a = 9,2 mm) temperaturas em torno de 1200 °C podem ser atingidas desde que se utilize o limite de potência da fonte, com tempo de pulso ligado de 183 μs. Uma vez que o mecanismo de sinterização de ferro necessariamente depende da redução adequada de óxidos superficiais presentes nas partículas de pó do compactado, quando da sinterização é esperada uma liberação de átomos de oxigênio para a descarga elétrica o que pode resultar, segundo estudos [12], na diminuição da eficácia do aquecimento e, portanto, da temperatura da amostra. Devido a esta característica e à ocorrência de um reduzido efeito de cátodo oco, conforme verificado na Figura 2, a condição com a = 9,2 mm torna-se menos adequada que as demais para o estudo ora proposto.

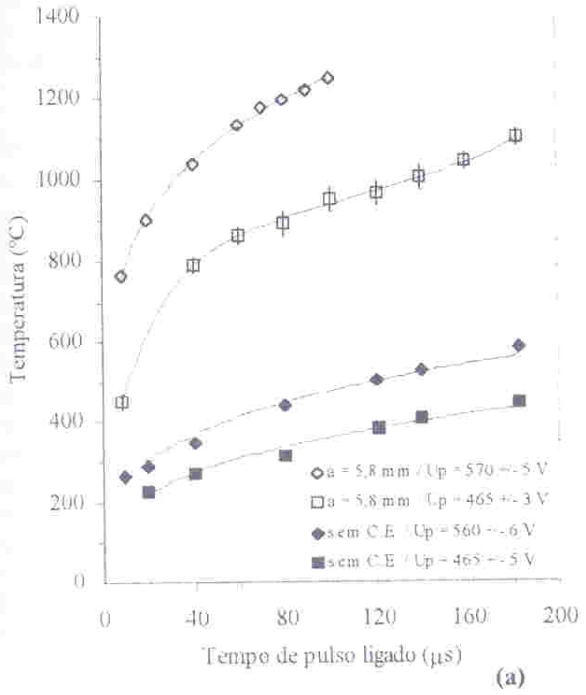
Comparando os resultados das Figuras 3b e 3a, para a = 5,8 mm, pode-se constatar que o incremento de temperatura obtido pelo efeito de cátodo oco depende da potência fornecida pela fonte, uma vez que para o tempo de pulso ligado de 80 μs os incrementos observados tanto para 1 Torr como para 3 Torr são praticamente idênticos (575 e 565 °C, respectivamente). Este comportamento, associado aos resultados da Figura 2, permite prever que o aumento da potência, controlando-se o tempo de pulso ligado, tende a mudar a faixa ótima em que este efeito ocorre, para valores de pressão maiores. Esta tendência, fundamentada na otimização dos mecanismos de ionização da descarga elétrica de cátodo oco, está de acordo com os resultados apresentados em um estudo com cátodos planos e paralelos, onde se evidencia a relação entre densidade de corrente, potencial da bainha catódica, pressão e espaço entre cátodos [7]. Será visto, na seqüência, que a tensão de pico de pulso age no mesmo sentido que o tempo de pulso ligado, confirmando a dependência entre a potência fornecida pela fonte e a intensidade do efeito de cátodo oco (Figura 4).

Com relação à estabilidade da descarga elétrica, à medida que o espaço entre cátodos é diminuído verifica-se a necessidade de pressões mais elevadas para manter a descarga estável. Isto pode ser evidenciado pela análise das Figuras 3b e 3c, onde para as condições de 1 Torr com a = 3,2 mm e de 0,6 Torr com a = 5,8 mm (o mesmo ocorrendo para 0,6 Torr com a = 5,8 mm e tensão de pico de pulso de 720 V), respectivamente, a descarga elétrica deixa de ser estável com o aumento do tempo de pulso ligado (representado pelas linhas tracejadas). O argumento baseado no fato de que a utilização de pressão mais baixa dá origem a bainhas catódicas mais espessas, diminuindo-se assim o espaço útil para a interação das regiões luminescentes, por si só não é suficiente para explicar o porquê da entrada da descarga elétrica em colapso. Esta afirmação decorre simplesmente da observação de que, para os tempos de pulso ligado pequenos (ton < 40 μs), a descarga tende a se apresentar estável.

Para ser devidamente explicado, este ponto carece de um estudo mais aprofundado de fundamentação em descargas elétricas de cátodo oco, em cavidades anulares, fugindo assim do objetivo principal do presente trabalho. Resultados similares, relacionando a pressão e a estabilidade, podem ser encontrados em um estudo de caracterização de uma descarga elétrica de cátodo oco contendo íons negativos de O_2, no qual foram utilizados cátodos ocos cilíndricos com diâmetros internos de 4 e 8 mm [13].

Complementando o estudo da caracterização do processo de aquecimento são apresentados, na Figura 4, os resultados obtidos para diferentes valores de tensão de pico de pulso. Procurou-se nesta etapa delinear o mapeamento das condições limites de aquecimento para as pressões de 0,6 e 1 Torr. Foram utilizadas tensões da ordem de 460 e 560 V para 1 Torr com a = 5,8 mm (Figura 4a) e de 460 e 720 V para 0,6 Torr com a = 9,2 mm (Figura 4b).

Da análise da Figura 4, pode-se verificar que o incremento de temperatura obtido pelo efeito de cátodo oco (em relação



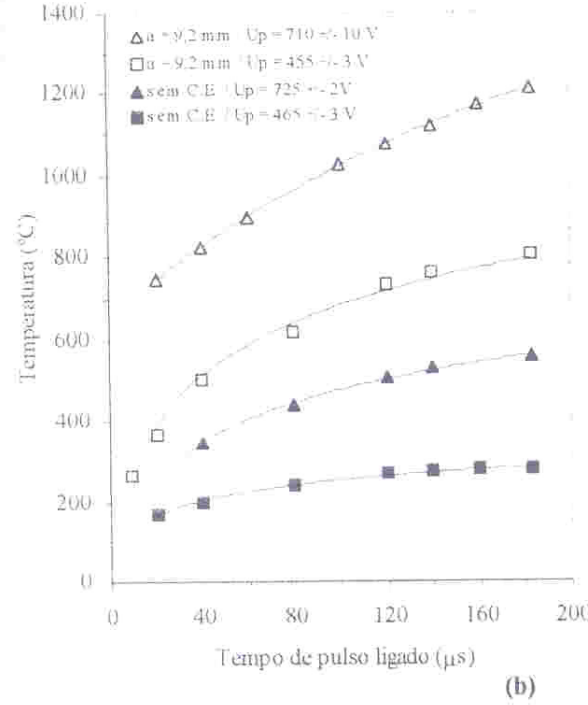


Figura 4 – Curvas de aquecimento em função do tempo de pulso ligado, para diferentes tensões de pico de pulso: (a) tensões de 460 e 560 V, para 1 Torr com a = 5,8 mm; (b) tensões de 460 e 720 V, para 0,6 Torr com a = 9,2 mm.

a descarga linear, cujas medidas são obtidas sem o cátodo externo) é também dependente da tensão de pico de pulso. A título de exemplo, na Figura 4a, para as tensões de 560 V e 460 V com um tempo de pulso ligado de 80 μs, os incrementos foram de 755 °C e 580 °C, respectivamente. Para o caso da Figura 4b, com o uso de tensões de 720 V e 460 V e tempo de pulso ligado de 120 μs, os incrementos foram de 570 °C e 465 °C, respectivamente.

Com relação à utilização destas condições visando a realização de sinterização, o uso de tensões muito elevadas (Up > 510 V, por exemplo) tende a causar um "sputtering" muito rigoroso, podendo comprometer a qualidade do componente sinterizado. A condição de aquecimento verificada para 1 Torr com a = 5,8 mm e tensão de pico de pulso da ordem de 560 V tende a ser uma boa opção em termos de controle de processo e capacidade de aquecimento adicional.

Na figura 5 são apresentadas as densidades de corrente calculadas para as temperaturas medidas no cátodo central. Esses resultados foram obtidos para uma tensão de pico de pulso de 460 ± 15V, para pressões de 0,6; 1 e 3 Torr e espaços entre cátodos de 3,2; 5,8 e 9,2 mm, de acordo com os resultados apresentados na Figura 3. Cabe observar que os valores de densidade de corrente são apenas aproximados, uma vez que para o cálculo da área foram consideradas apenas as superfícies submetidas à descarga elétrica anular. As superfícies do cátodo central expostas à descarga elétrica linear, cuja taxa de ionização é menor, não foram consideradas nesse cálculo. Da análise desta figura pode-se constatar que, para temperaturas variando entre 1050 e 1280 °C, são observadas densidades de corrente variando entre 17 e 30 mA/cm^2 e que as densidades de corrente são proporcionais às temperaturas, não dependendo da geometria do cátodo externo (ou do espaço radial entre cátodos).

Com a finalidade de verificar a evolução do aquecimento do cátodo central para diferentes configurações de ligação elétrica do cátodo externo (C.E.), foram realizadas para a condição de 3 Torr com a = 9,2 mm, medidas com o cátodo externo aterrado (levando-o à condição de ânodo) e submetido a um potencial flutuante. Esses resultados são apresentados na Figura 6. Para a condição de aterramento deve-se ter em mente que o plasma isolará o eletrodo formando uma bainha com uma diferença ou queda de potencial igual ao potencial de plasma (Vp - 0 V), em função de um determinado fluxo de elétrons ser descarregado no terra. Por outro lado, quando o cátodo externo é isolado, passando a apresentar um potencial flutuante (Vf), formar-se-á uma bainha com uma queda de potencial de (Vp - Vf) [6], podendo-se esperar um aquecimento do cátodo externo ligeiramente superior para este último caso.

A similaridade dos resultados obtidos para as medidas obtidas sem o cátodo externo, cátodo externo aterrado e cátodo externo sob um potencial flutuante, dão indicativo de que o cátodo externo não atua como um anteparo térmico eficiente, ao contrário do que poderia se supor. Isto provavelmente deve-se à ausência de isolamentos térmicos no sentido axial junto ao sistema de cátodos, bem como na superfície lateral externa do cátodo externo, o que permite uma considerável perda de calor por radiação da fonte de luz presente na descarga luminescente anular e nas superfícies aquecidas dos cátodos. Não se pode desprezar também possíveis trocas de

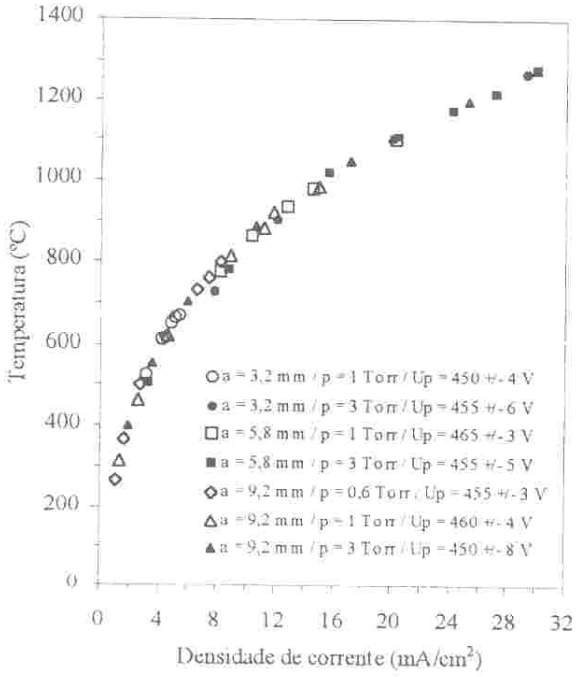


Figura 5 – Medidas de temperatura do cátodo central com as respectivas densidades de corrente.

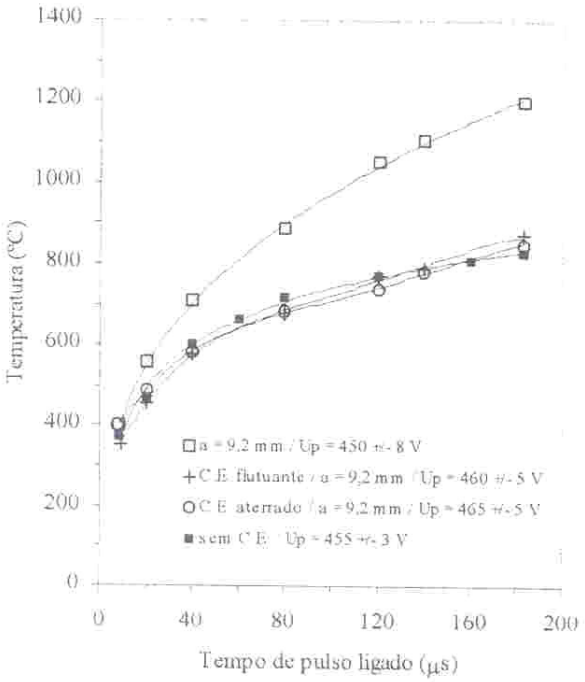


Figura 6 – Estudo comparativo do aquecimento do cátodo central para diferentes configurações de ligação elétrica do cátodo externo (C.E.), para a condição de 3 Torr e a = 9,2 mm.

calor por meio de convecção, apesar de que na faixa de pressão utilizada no processo (vácuo primário) esse mecanismo tende a ser pequeno. Neste sentido, a maior proximidade com uma parede fria (espaços entre cátodos menores) resultaria numa perda de calor adicional do cátodo central e, conseqüentemente, na diminuição da eficiência do aquecimento para uma mesma potência.

Cabe observar, por fim que, no presente trabalho não foi estudada a influência da transformação alotrópica (Fe-$\alpha \rightarrow$ Fe-γ, em torno de 910 °C) no cátodo central, sobre a característica da descarga bem como sua influência no processo de aquecimento da amostra. Porém, deve ser ressaltado que foi observada, no decorrer das experiências de aquecimento, uma diminuição da corrente acompanhada pela temperatura quando o cátodo central atinge temperaturas variando entre 850 e 900 °C. Esse comportamento pode estar relacionado com modificações no coeficiente de emissão de elétrons secundários quando da transformação alotrópica dos materiais do cátodo central. Uma segunda hipótese estaria relacionada à redução de óxidos estáveis (de cromo) presentes na superfície do cátodo externo e decorrentes de uma eventual contaminação superficial do mesmo pós sucessivas experiências. A redução de fases óxidas liberaria oxigênio na descarga elétrica promovendo um efeito similar de diminuição da corrente e da temperatura [12].

Objetivando a aplicação deste estudo para o processamento de materiais sinterizados, dentre as diversas possibilidades verificadas na caracterização do processo de aquecimento, a condição formada por um espaço radial entre cátodos (a) de 5,8 mm, pressão (p) de 3 Torr e tensão de pico de pulso (Up) de 460 V foi considerada adequada para se realizar o processo de sinterização (ver Figura 7). Os critérios utilizados para essa escolha, de caráter tecnológico, procuraram garantir a facilidade de controle de processo e uma elevada capacidade de aquecimento com o uso de tensões não excessivamente altas. Procurou-se respeitar uma faixa de pressão em que o efeito de cátodo oco fosse significativo, dado que, para pressões elevadas, há uma tendência desse efeito ser minimizado, de acordo com os resultados da Figura 2b.
Na Figura 7 são apresentados os resultados da sinterização de uma amostra de ferro puro para a condição de aquecimento acima escolhida. Pode-se verificar, na Figura 7a, a evolução da sinterização do compactado de ferro ao estágio final do mecanismo de sinterização [14], caracterizado pelo arredondamento e isolamento dos poros. Na Figura 7b é apresentado um espectro de análise química da superfície lateral da amostra sinterizada obtido por microssonda. Foi constatado um enriquecimento superficial da amostra apresentando cerca de 2,50 ± 0,11% Cr e 0,95 ± 0,10% Ni, em átomos. Estes valores são resultados da média de um total de 9 análises realizadas em 3 geratrizes distintas da amostra cilíndrica.

A pequena dispersão das medidas tomadas ao longo da amostra permite verificar que o confinamento geométrico imposto pelo cátodo externo, resultando na descarga anular, possibilita uma distribuição de elementos de liga relativamente uniforme ao longo da amostra. A deposição superficial de elementos de liga e conseqüente difusão para o interior da amostra de ferro são decorrentes do enriquecimento de átomos metálicos (Fe, Cr e Ni) na descarga elétrica, o qual é responsável pela formação de um gradiente de concentração

de elementos de liga na superfície da amostra. O enriquecimento do plasma com átomos metálicos na fase vapor é atribuído ao mecanismo de "sputtering", sendo que os átomos de elementos de liga são inicialmente provenientes do bombardeamento do cátodo externo pelas espécies neutras e ionizadas presentes na descarga elétrica de cátodo oco. Devido à elevada temperatura da amostra (1150 °C), foi observada também a formação de uma camada de difusão de Cr e Ni. Teores de 1% Cr, em átomos, foram medidos na profundidade de cerca de 20 μm. Estudos em fase adiantada indicam que a quantidade de elementos de liga depositados na amostra depende fortemente da pureza da atmosfera presente na descarga elétrica, o que pode ser otimizado com a eliminação prévia dos traços superficiais de estearato de zinco e com a adequada escolha do fluxo de mistura gasosa.

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi apresentado o estudo da caracterização do processo de aquecimento de amostras cilíndricas de ferro, como cátodo central, posicionadas concentricamente no interior de um cátodo externo, utilizando-se das propriedades de uma descarga elétrica luminescente anular. Procurou-se discutir os resultados obtidos, tendo sido verificada a influência dos parâmetros espaço radial entre cátodos, pressão e potência fornecida pela fonte.

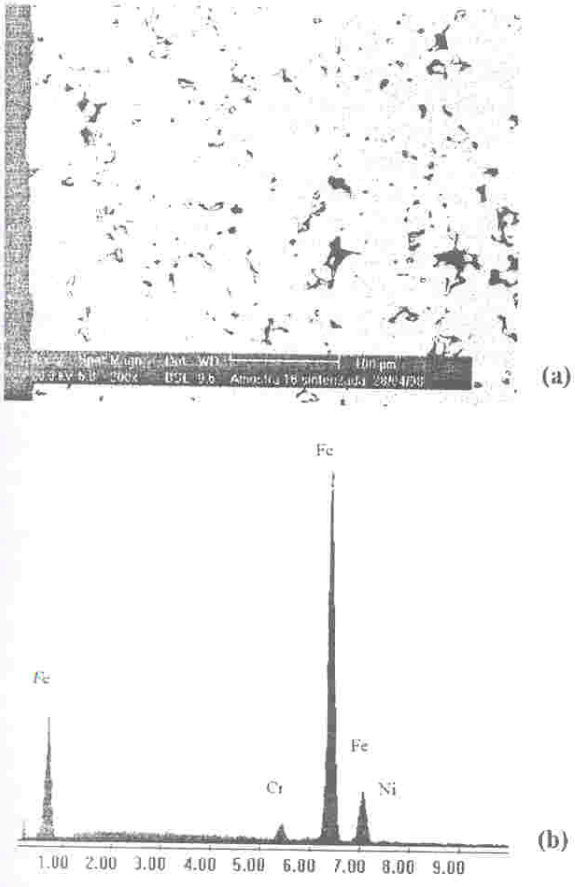


Figura 7 – Caracterização de uma amostra de ferro sinterizada em descarga elétrica de cátodo oco: (a) Micrografia da seção transversal polida; (b) Espectro de análise química obtido por microssonda (ambos junto à superfície lateral da amostra). Condição de processo: a = 5,8 mm, p = 3 Torr e Up = 454 ± 3V, 2 horas a 1150 °C e fluxo de 2 cm^3/s (ton = 57 ± 3 μs, para os 60 min finais).

Constatou-se que as propriedades da descarga elétrica de cátodo oco, em uma cavidade anular, permitem a obtenção de temperaturas elevadas no cátodo central, aos níveis térmicos necessários para a realização do processo de sinterização de materiais ferrosos.

Para um espaço entre cátodos da ordem de 6 mm em uma mistura gasosa de 80% Ar + 20% H_2 verificou-se a obtenção de temperaturas elevadas de até 1300 °C, para pressões de 1 e 3 Torr, com o uso de tensões de pico de pulso de 560 e 460 V, respectivamente. Visando a aplicação do processo de sinterização em descarga de cátodo oco, estas condições são consideradas adequadas em termos de controle de proceso.

Foi constatada a viabilidade de se realizar simultaneamente a sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial de elementos de liga, com quantidades significativas de cromo e níquel sendo depositadas na amostra.

5. BIBLIOGRAFIA

1. C. Simon, S. Heuraux, H. Michel, J. Bougdira and M. Fabry. J. Phys. D: Appl. Phys., 24, 672 – 676 (1991).
2. K. Terakado, et al. Metallurgical and Materials Transactions A, 27A, 401 – 405 (1996).
3. M. Benda, J. Vlcek, V. Cibulka, J. Musil. J. Vac. Sci. Technol. A, 15 (5), 2636 – 2643 (1997).
4. I. Iova, I. Chera and M. Ganciu-Petcu. Rev. Roum. Phys., 29 (6), 519 – 524 (1984).
5. M. Bengisu and T. Inal. Journal of Materials Science, 29, 5475 – 5480 (1994).
6. B. Chapman. Glow Discharge Processes. John Wiley & Sons, New York, USA (1980).
7. A. Von. Engel. Ionized Gases. American Institute of Physics. New York, USA (1994).
8. V. A. Timanyuk and V. M. Tkachenko. Sov. Phys. Tech. Phys. 34 (7), 832 – 834 (1989)
9. V. V. Dunaev, A. G. Zhiglinskii, V. S. Sukhomlinov and É. N. Fafurina. Sov. Phys. Tech. Phys. 37 (1), 34 – 37 (1992)
10. J. Hamisch and J. de la Rosa. Appl. Phys. B, 43, 189 – 195 (1987).
11. J. L. R. Muzart, V. J. Batista, C. V. Franco, A. N. Klein. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 3, 77 – 84 (1997).
12. A. M. Maliska, P. Egert, A. R. de Souza, C. V. Speller and A. N. Klein. Journal of Materials Science, 32, 6375 – 6382 (1997).
13. H. Amemiya and K. Ogawa. J. Phys. D: Appl. Phys., 30, 879 – 888 (1997).
14. F. Thümmler and R. Oberacker. Introduction to Powder Metallurgy. The Institute of Materials. London, GB (1993).