

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE LIGANTES E DA SINTERIZAÇÃO ASSISTIDAS**  
**POR PLASMA DE PEÇAS PRODUZIDAS POR MOLDAGEM DE PÓS POR**  
**INJEÇÃO**

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

**DAVI FUSÃO**

ORIENTADOR: Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.

Florianópolis,  
fevereiro de 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE LIGANTES E DA SINTERIZAÇÃO ASSISTIDAS POR  
PLASMA DE PEÇAS PRODUZIDAS POR MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

*DAVI FUSÃO*

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA  
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

---

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing. – Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Maria Maliska, Dr. Eng. – Coordenadora

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Maria Maliska, Dr. Eng., EMC/UFSC – Presidente

---

Prof. Luis César Fontana, Dr. Eng., UDESC – Relator

---

Prof. José Biasoli de Mello, Dr., LTM/UFU – Membro

---

Prof. Rubens Maribondo do Nascimento, Dr. Eng., UFRN – Membro

---

Prof. Antônio Rogério de Souza, Dr. D'Etat, CERTI/UFSC - Membro

*“Ao que está sentado no trono e ao Cordeiro,  
o louvor e a honra, a glória e o poder para sempre”.*

Ap. 5,13

Dedico este trabalho a Deus.  
A meus pais Eugênio (in memoriam) e Olívia.  
A meus irmãos Antônio, Maria Domingas,  
Inês, Ilone, José Geraldo e Maria Luiza.

Dedico também ao Bruno,  
*filho* compreensivo.

Homenagem em memória do Prof. Joel Louis René Muzart,  
Co-orientador deste trabalho até seu falecimento em 9/10/2005.

Grande professor, amigo e entusiasta.

Com certeza a ele se deve muito do que foi desenvolvido  
nas pesquisas com plasma no Laboratório de Materiais  
da Universidade Federal de Santa Catarina  
e particularmente neste trabalho

Obrigado Professor Joel pelo que fez por nós.

Obrigado pelo que fez pelo Brasil.

## AGRADECIMENTOS

A DEUS por todas as coisas.

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein pela confiança, pelo apoio e companheirismo incondicionais.

Ao Prof. Joel Muzart (in memorian) pela dedicação, apoio e pelos ensinamentos, com muitas saudades.

Ao Prof. Paulo Wendhausen pela participação nas discussões técnicas e contribuições.

Aos professores do PG-Mat e EMC e outros pela dedicação: Fredel, Orestes, Inge, Cabral, Dachamir, Ana Maliska, Carlos Augusto, Speller, Lago, Berend, Hazim; Júlio Passos, Amir, Pasa, Jair, Rolf, Weingartner, Albertazzi, Abelardo, Roberto, Magda e ao Prof. Padilha.

Ao Prof. Stemmer pelo grande estímulo dado na graduação em Engenharia Mecânica.

Ao Prof. Sandro Tomaz Martins, incentivador do início desta jornada.

Ao Prof. João Luiz Kovaleski e demais professores e funcionários do Campus Ponta Grossa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo apoio.

Ao Eng. Ricardo Machado por todas as competentes contribuições, dedicação e amizade.

Ao Prof. Luciano Mendes pela contribuição inestimável e amizade.

Ao Eng. Nilton (CEBRA) também pela contribuição inestimável e amizade.

Ao Waldyr Ristow (Steelinject) pelo apoio.

Ao Sr. Perini (Lupatech) pela confiança.

Ao Prof. Maurício Koubay Amaral pela importante contribuição

Ao Eng. Paulo Alba e equipe da Steelinject.

Aos colaboradores Hilário, Carrara, Jailon e Matheus

Ao Sr. Joaquim.

A Tânia pelo apoio e incentivo de sempre.

Ao Valdir, a Bernadete, ao Edemundo e ao Charles

A todos os meus sobrinhos e sobrinhas pelo carinho de sempre.

A todos os meus tios e primos, referências de vida e alegria.

A Sônia e a Sabrina pelo grande carinho.

A tantos amigos, companheiros que tornaram esta luta suportável: Fábio Pinheiro, Cynthia, Luiz, Marina, Pavanati, Kely, Roberto, Adriana, Galiotto, Priscila, Jorge, Cristiano, Gisele, Perito, Cesarino, Mafra, Reimbrecht, Suzy, Tatiana, Misleine, Collares, Rubens Hasse, Rubens Maribondo, Eduardo, Elvis, Jairo, Ricardo Oliveira, Alice, Paula, Nely, Andréa, Ana Cristina, Ana Azilda, Gabriele, Rosi, Carmen, Ana, Dieter, Amilton, Allan Seeber, Alan Zeppo, Lucianeti, Zambonetti, Matheus Amorim, Eiji, Rambo, Oliver, Patrícia, Wilson, Armando, Alexandre, Cobos, Giassi, Vivian, Kátia Kniess, Fábio Edenei, Irapuan, Péricles, Sandra, J. R. Okida, Gilberto, Anderson, Oscar, Magda, Heliety, Ivanir, João, Aldo, Tárik, Francisco, Luis Mauricio, Antonio Carlos, Jéferson, Josmar, Claudinor, Hélio, Maia, Salgado, Kaster, Casaro, Parangaba, Flávio, Simão Staszczak, Ronaldo, Adriana, Rogério, Ismar, Marcos e A. Dias.

Ao Sr. Ângelo, D<sup>a</sup>. Estela e toda a sua família pelo acolhimento e amizade.

A todas as pessoas que algum dia se dedicaram a mim.

A Universidade Federal de Santa Catarina

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

A Coordenação de Mecânica - COMEC (UTFPR – PG)

A Lupathec pelo apoio e confiança.

A CEBRA Conversores Estáticos.

A CAPES pela bolsa de mestrado, no início deste trabalho.

A FINEP, financiadora do projeto.

Ao Sr. Jair, ao Sr. Rogério (PGMat), ao Sr. Tadeu

Ao Labsolda/UFSC

Ao USICON/UFSC

Ao LABCET/UFSC

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS. ....	iv
LISTA DE TABELAS. ....	x
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS. ....	xi
RESUMO. ....	xiii
ABSTRACT. ....	xiv
<b>1 - INTRODUÇÃO. ....</b>	<b>1</b>
1.1 - CONTEXTUALIZAÇÃO. ....	1
1.2 - OBJETIVOS.....	3
1.3 - ESTRUTURA DO TRABALHO. ....	3
<b>2 - REVISÃO DA LITERATURA. ....</b>	<b>5</b>
2.1 - PLASMA. ....	5
<b>2.1.1 - Descargas elétricas em gases. ....</b>	<b>6</b>
2.1.1.1 - Ionização. ....	10
2.1.1.2 - Recombinação. ....	10
2.1.1.3 - Excitação. ....	11
2.1.1.4 - Relaxação. ....	11
2.1.1.5 - Dissociação. ....	11
2.1.1.6 - Colisão íon – átomo (ou íon – molécula). ....	12
<b>2.1.2 - Interações do plasma com as superfícies do cátodo e do anodo. ....</b>	<b>12</b>
2.2 - MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI). ....	14
<b>2.2.1 - A massa de injeção. ....</b>	<b>15</b>
2.2.1.1 - Características dos pós. ....	16
2.2.1.2 - Características do ligante. ....	17
2.2.1.3 - Proporção entre pó e ligante. ....	19
2.2.1.4 - Método de mistura. ....	20
2.2.1.5 - Método de granulação. ....	21
<b>2.2.2 - A moldagem. ....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.3 - A extração do ligante. ....</b>	<b>25</b>
2.2.3.1 - Extração térmica. ....	25
2.2.3.2 - Extração por solvente. ....	27
2.2.3.3 - Extração por etapas combinadas. ....	30
2.2.3.4 - Extração supercrítica. ....	32
2.2.3.5 - Extração catalítica. ....	32
2.2.3.6 - Extração à vácuo. ....	33
2.2.3.7 - Extração por fluxo capilar. ....	34
2.2.3.8 - Extração por plasma. ....	36
2.2.3.9 - Requisitos de observância obrigatória. ....	41
<b>2.2.4 - Sinterização. ....</b>	<b>45</b>
2.2.4.1 - Mecanismos básicos de sinterização. ....	46
2.2.4.2 - O fenômeno de sinterização. ....	50
2.2.4.3 - Estágios da sinterização. ....	52
2.2.4.4 - Influência dos parâmetros de sinterização. ....	53
2.2.4.5 - Sinterização assistida por plasma. ....	55
<b>2.2.5 - Otimização dos parâmetros nos processos de Moldagem de Pós por Injeção. ....</b>	<b>57</b>

<b>3 - PROJETO E CONSTRUÇÃO DE REATOR PLASMA-RESISTIVO.</b>	<b>58</b>
3.1 - METODOLOGIA DE PROJETO.	58
<b>3.1.1 - Projeto informacional.</b>	<b>59</b>
<b>3.1.2 - Projeto conceitual.</b>	<b>59</b>
<b>3.1.3 - Projeto preliminar.</b>	<b>60</b>
<b>3.1.4 - Projeto detalhado.</b>	<b>60</b>
3.2 - O DESENVOLVIMENTO DO PROJETO DO REATOR PILOTO.	60
<b>3.2.1 - Requisitos do usuário.</b>	<b>61</b>
<b>3.2.2 - Requisitos de projeto.</b>	<b>62</b>
<b>3.2.3 - Soluções adotadas no projeto.</b>	<b>64</b>
3.2.3.1 - Câmara de processo.	68
3.2.3.2 - Sistema de atmosfera.	71
3.2.3.3 - Sistema de Plasma.	73
3.2.3.4 - Sistema de aquecimento resistivo.	77
3.2.3.5 - Sistema de resfriamento externo.	81
3.2.3.6 - Estrutura.	81
3.2.3.7 - Sistema de controle de processo.	82
3.3. TESTES DE FUNCIONAMENTO/HOMOLOGAÇÃO DO REATOR.	83
<b>3.3.1 - Caracterização do desempenho do sistema de aquecimento resistivo (aquecimento sem plasma).</b>	<b>83</b>
<b>3.3.2 - Influência das variáveis da descarga sobre a taxa de aquecimento e temperatura (aquecimento exclusivamente com plasma).</b>	<b>89</b>
<b>3.3.3 - Influência dos parâmetros da descarga sobre a corrente elétrica do plasma (com funcionamento concomitante <i>plasma – resistores</i>).</b>	<b>92</b>
3.3.3.1 - Influência do teor de argônio sobre a corrente elétrica do plasma.	94
3.3.3.2 - Influência da pressão sobre a corrente elétrica do plasma.	95
3.3.3.3 - Influência da razão de tempo ligado sobre a corrente elétrica do plasma.	96
3.3.3.4 - Influência da tensão de pico sobre a corrente elétrica do plasma.	98
3.3.3.5 - Efeito combinado das variáveis da descarga elétrica sobre a corrente elétrica do plasma.	99
<b>3.3.4 - Conclusões acerca do desenvolvimento do reator.</b>	<b>101</b>
<b>4 - ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE LIGANTES E SINTERIZAÇÃO ASSISTIDAS POR PLASMA.</b>	<b>102</b>
4.1 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.	102
4.2 - EQUIPAMENTOS EMPREGADOS.	104
4.3 - METODOLOGIA.	105
<b>4.3.1 - Influência do teor de argônio da mistura gasosa sobre a extração do ligante.</b>	<b>108</b>
<b>4.3.2 - Influência da pressão de trabalho sobre a extração do ligante.</b>	<b>109</b>
<b>4.3.3 - Influência da razão de tempo ligado sobre a extração do ligante.</b>	<b>110</b>
<b>4.3.4 - Influência da tensão de pico sobre a extração do ligante.</b>	<b>111</b>
<b>4.3.5 - Influência do carregamento do reator.</b>	<b>111</b>
<b>4.3.6 - Influência da taxa de aquecimento na extração do ligante.</b>	<b>112</b>
4.4 - SINTERIZAÇÃO.	113
4.5 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DO LIGANTE E DISCUSSÕES.	114
<b>4.5.1 - Influência do teor de argônio da mistura gasosa.</b>	<b>117</b>
<b>4.5.2 - Influência da pressão.</b>	<b>119</b>
<b>4.5.3 - Influência da razão de tempo ligado.</b>	<b>122</b>
<b>4.5.4 - Influência da tensão de pico.</b>	<b>125</b>

<b>4.5.5 - Influência do efeito combinado do teor de argônio e da tensão de pico. ....</b>	<b>128</b>
<b>4.5.6 - Influência do carregamento do reator. ....</b>	<b>132</b>
<b>4.5.7 - Influência da taxa de aquecimento. ....</b>	<b>136</b>
<b>4.5.8 - Influência da combinação de razão do tempo ligado e da taxa de aquecimento. ....</b>	<b>140</b>
<b>4.5.9 - efeito geral das variáveis e combinações. ....</b>	<b>144</b>
<b>4.6 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO E DISCUSSÃO. ....</b>	<b>152</b>
<b>4.7 - CONCLUSÕES. ....</b>	<b>157</b>
<b>4.7.1 - Etapa de remoção de ligantes. ....</b>	<b>157</b>
<b>4.4.2 - Etapa de sinterização. ....</b>	<b>158</b>
<b>5 - DISCUSSÃO GERAL E SÍNTESE DOS RESULTADOS. ....</b>	<b>160</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS. ....</b>	<b>162</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....</b>	<b>163</b>
<b>APÊNDICES. ....</b>	<b>171</b>
<b>APÊNDICE 1 - TABELA COMPLETA DOS VALORES DA CORRENTE ELÉTRICA DO PLASMA ADQUIRIDOS DURANTE A CARACTERIZAÇÃO DA DESCARGA ELÉTRICA DO REATOR. ..</b>	<b>172</b>
<b>APÊNDICE 2 - CURVAS CARACTERÍSTICAS DA DESCARGA ELÉTRICA DO REATOR DE PLASMA. ....</b>	<b>179</b>
<b>APÊNDICE 3 - PROGRAMA PARA ANÁLISE MULTIVARIADA. ....</b>	<b>201</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curva característica <i>tensão x corrente</i> das descargas elétricas. ....	7
Figura 2.2 - Representação esquemática da distribuição de potencial e da região luminescente. ....	8
Figura 2.3 - Uma sonda de Langmuir imersa numa região de descarga luminescente anormal. ....	9
Figura 2.4 - Esquema das interações entre as espécies do plasma e o cátodo. ....	13
Figura 2.5 - Roteiro do processo de fabricação MPI. ....	14
Figura 2.6 - Campo de aplicação do processo MPI. ....	15
Figura 2.7 - Peças produzidas pelo processo MPI. ....	15
Figura 2.8 - Pó tipicamente empregado em MPI. ....	17
Figura 2.9 - Misturador planetário duplo de laboratório. ....	20
Figura 2.10 - Injetora empregada em MPI. ....	21
Figura 2.11 - Representação esquemática do processo de moldagem por injeção. ....	22
Figura 2.12 - Falha em componente moldado por injeção (peça já sinterizada). ....	23
Figura 2.13 - Ilustração do processo de extração por solvente. ....	28
Figura 2.14 - Arranjo esquemático da extração em vapor seguida da imersão em solvente líquido. ....	28
Figura 2.15 - Representação do processo catalítico. ....	33
Figura 2.16 - Esquema da extração por fluxo capilar. ....	34
Figura 2.17 - Esquema da configuração <i>Potencial Flutuante</i> . ....	38
Figura 2.18 - Diagrama esquemático da distribuição do potencial na configuração <i>Potencial Flutuante</i> . ....	38
Figura 2.19 - Dissociação das moléculas pelos elétrons e ocupação dos radicais livres pelo $H^+$ . ....	39
Figura 2.20 - Evolução da remoção de ligante com a temperatura. ....	40
Figura 2.21 - Evolução da remoção de ligante para diferentes configurações de descarga. ....	40

Figura 2.22 - Raios principais de curvatura numa pequena região de uma superfície curva, $R_1$ e $R_2$ . .....	48
Figura 2.23 - Representação esquemática dos mecanismos de difusão. ....	50
Figura 2.24 - Tensões de Laplace no material. ....	51
Figura 2.25 - Desenho esquemático representando os estágios de sinterização. ....	53
Figura 2.26 - Micrografia mostrando poros abertos para a superfície em uma peça produzida por MPI. ....	54
Figura 2.27 - Micrografias das superfícies sinterizadas por plasma por Pavanati. ....	56
Figura 3.1 - Corte esquemático simplificado da proposta inicial do reator de plasma com aquecimento auxiliar resistivo. ....	65
Figura 3.2 - Desenho em corte do reator plasma-resistivo. ....	66
Figura 3.3 - Posição relativa do conjunto catodo-anodo circundado pelos resistores. ....	66
Figura 3.4 - Aspectos construtivos do projeto. ....	67
Figura 3.5 - Avaliação preliminar das temperaturas na câmara de processo. ....	69
Figura 3.6 - Câmara de processo. ....	70
Figura 3.7 - Representação esquemática do sistema de controle da atmosfera. ....	71
Figura 3.8 - Desenho esquemático do sistema de plasma. ....	73
Figura 3.9 - O Conjunto catodo – anodo posicionado no reator. ....	74
Figura 3.10 - A fonte de plasma, destacando-se o painel de controle. ....	76
Figura 3.11 - Representação esquemática do ciclo característico da fonte de plasma. ....	76
Figura 3.12 - Painel de controle do aquecimento resistivo. ....	78
Figura 3.13 - Esquema do circuito de aquecimento resistivo. ....	79
Figura 3.14 - Controle de potência pelo sistema ângulo de fase. ....	79
Figura 3.15 - Ilustração do sistema de controle de potência por trem de pulsos. ....	79
Figura 3.16 - Esquema geral do sistema de controle do aquecimento resistivo. ....	80
Figura 3.17 - Resfriamento dos conectores de energia dos resistores. ....	81
Figura 3.18 - Telas do <i>Software</i> de controle. ....	82

Figura 3.19 - Gráfico temporal mostrando a curva de temperatura e as temperaturas de equilíbrio para diversos níveis de potência dissipada nos resistores. ....	84
Figura 3.20 - Curva característica <i>Temperatura x Potência nos resistores</i> . ....	84
Figura 3.21 - Registros, durante um ciclo, da temperatura e da potência consumida. .	85
Figura 3.22 - TZ2 de ciclos realizados com o reator após o novo projeto. ....	86
Figura 3.23 - Descargas em diferentes combinações de níveis das variáveis. ....	87
Figura 3.24 - Fotografias obtidas através do visor do reator durante etapas distintas de processamento de amostras de aço ABNT 316L. ....	87
Figura 3.25 - Equilíbrio térmico do reator para diferentes níveis de pressão e de razão de tempo ligado. Atmosfera de 1% Ar e 99% H <sub>2</sub> . O plasma como única fonte de calor. ....	90
Figura 3.26 - Curvas características da temperatura em função da razão de tempo ligado para diferentes níveis de pressão. Atmosfera de 1% Ar e 99% H <sub>2</sub> . Plasma como única fonte de calor. ....	91
Figura 3.27 - O planejamento dos ciclos em seus níveis. ....	94
Figura 3.28 - Curvas características <i>Corrente do plasma x Teor de argônio</i> obtidas a 440 V – RTL=70%; pressão em quatro níveis e temperatura de 970 °C. ....	94
Figura 3.29 - A pressão da mistura gasosa e a estabilidade funcional do sistema. .	95
Figura 3.30 - Curvas características <i>Corrente do Plasma x Pressão</i> obtidas a 760 V, RTL = 80%; teor de argônio em quatro níveis e temperatura de 970 °C. ....	96
Figura 3.31 - Curvas características <i>Corrente x Razão de tempo ligado</i> obtidas a 540 V, 1,9 Torr, teor de argônio em quatro níveis e temperatura de 970 °C. ....	97
Figura 3.32 - A tensão eficaz, $T_e$ , para corrente contínua pulsada comparada com a tensão de pico, $T_p$ . (a) $t_l > t_d$ ; (b) $t_l < t_d$ ; (c) $t_l = t_d$ . ....	98
Figura 3.33 - Curvas características <i>corrente x tensão de pico</i> obtidas sob pressão de 1,5 Torr; 70% de RTL, teor de argônio em quatro níveis e temperatura de 970 °C. ....	99
Figura 4.1 - Dimensões básicas do corpo de prova <i>Small MIM Tensile (MPIF Standard 50)</i> . ....	103
Figura 4.2 - Partição do corpo de prova de tração. ....	103
Figura 4.3 - Desenho das amostras nos formatos <i>esfera e meia esfera</i> . ....	104

Figura 4.4 - Esquema simplificado do arranjo experimental. ....	107
Figura 4.5 - Mostra os dados de temperatura, pressão e corrente de plasma para um ciclo de remoção de ligante. ....	115
Figura 4.6 - Corrente elétrica do plasma em função da temperatura para três valores de teor de argônio. ....	118
Figura 4.7 - <i>Corrente elétrica do plasma versus teor de argônio</i> medida em diversas temperaturas. ....	119
Figura 4.8 - Corrente versus temperatura para três pressões diferentes. ....	120
Figura 4.9 - Curvas características da corrente como função da pressão. ....	120
Figura 4.10 - Perda de massa de ligante em função da pressão. (Ensaio realizado com haste cilíndrica). ....	121
Figura 4.11 - Aspecto da deposição de resíduos na válvula de controle de pressão em ciclo com menor razão de tempo ligado. ....	123
Figura 4.12 - Curvas <i>Corrente x Temperatura</i> para três diferentes razões de tempo ligado (Ciclo a 2 °C/min). ....	124
Figura 4.13 - Perda de massa do ligante em função da razão de tempo ligado para ciclos com taxa de aquecimento de 2 °C/min. ....	124
Figura 4.14 - <i>Corrente do plasma em função da temperatura da câmara</i> em três valores de tensão do plasma. ....	126
Figura 4.15 - A corrente em função da tensão de pico em diversas temperaturas. ....	126
Figura 4.16 - Perda de massa, até 425 °C, para três níveis de tensão. ....	127
Figura 4.17 - Curvas de corrente em função da temperatura para ciclos com 16% de argônio em três tensões de pico. ....	128
Figura 4.18 - Curvas características da corrente do plasma em função da tensão de pico com 16% de argônio na atmosfera inicial. ....	129
Figura 4.19 - Perda de massa em função da tensão de pico com 16% de Ar. ....	130
Figura 4.20 – Efeito de limpeza do cátodo pelos íons. ....	131
Figura 4.21 - Comportamento da corrente com a temperatura para 4 carregamentos distintos e para um ciclo em vazio. ....	132
Figura 4.22 - Corrente elétrica do plasma em função do carregamento do reator e em diversas temperaturas. ....	133

Figura 4.23 - Aspecto do cátodo, mais escuro, contrastando com o anodo Após os ciclos com carregamentos maiores. ....	135
Figura 4.24 - Depósito de resíduos na válvula controladora de pressão após os ciclos com carregamentos de 2,0 kg (440 V, 90 RTL, 1% Ar, 0,9 Torr, 5 °C/min). ....	135
Figura 4.25 - Perda de massa das amostras em função do carregamento do reator em cada ciclo. ....	136
Figura 4.26 - Comportamento da corrente do plasma durante o ciclo de extração. ....	137
Figura 4.27 - Mostra a perda de massa de ligante como função da taxa de aquecimento. ....	138
Figura 4.28 - Interior do reator após a realização de ciclos. ....	139
Figura 4.29 - Fuligem depositada no ciclo a 0,5 °C/min. ....	140
Figura 4.30 - Curvas de <i>corrente versus temperatura</i> para três diferentes razões de tempo ligado (taxa de aquecimento de 5 °C/min). ....	141
Figura 4.31 - Curvas <i>corrente versus temperatura</i> para três diferentes razões de tempo ligado (com taxa de aquecimento de 2 °C/min - repetição do gráfico da figura 4.12). ....	141
Figura 4.32 - <i>Perda de massa do ligante em função da razão de tempo ligado</i> para o ciclo de 5 °C/min. ....	142
Figura 4.33 - <i>Perda de massa do ligante em função da razão de tempo ligado</i> para o ciclo de 2 °C/min. (Adaptação do gráfico da figura 4.13). ....	142
Figura 4.34 - Amostras com ligante e sem ligante. ....	143
Figura 4.35 - Desenho do reator industrial híbrido plasma-resistivo projetado para aplicação industrial na Steelinject. Projeto baseado no reator piloto do LABMAT e incorporando os desenvolvimentos obtidos nas pesquisas do LABMAT – UFSC. ....	145
Figura 4.36 - Reator industrial híbrido plasma-resistivo. (a) Desenho em corte do projeto do equipamento. (b) Fotografia do reator após construção e implantação na Steelinject, Caxias do Sul/RS. ....	145
Figura 4.37 - Detalhe da construção do conjunto cátodo-anodo do reator industrial da Steelinject. ....	146
Figura 4.38 - Gráfico <i>Perda de massa versus Temperatura</i> mostrando o resultado de diversos ciclos de extração. ....	147
Figura 4.39 - Aspecto da válvula controladora de pressão após um ciclo sem plasma. ....	149

Figura 4.40 - Aspecto de outros componentes do sistema de vácuo após um único ciclo sem plasma. ....	150
Figura 4.41 - Resíduo obtido pela raspagem do rotor da bomba <i>roots</i> após o ciclo sem plasma. ....	151
Figura 4.42 - As válvulas como se apresentam antes da realização dos ciclos. ....	151
Figura 4.43 - Amostras processadas. (a) pré-sinterizada a 900 °C por 30 minutos. (b) sinterizada a 1350 °C durante 60 minutos. ....	156

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação da produtividade e consumo entre o processo de extração convencional e o assistido por plasma na Steelinject. ....	37
Tabela 3.1 - Itens empregados no controle da atmosfera. ....	72
Tabela 3.2 - Valores adotados para as variáveis no estudo da sua influência sobre a temperatura da câmara de processo. ....	89
Tabela 3.3 - Valores adotados para as variáveis no estudo da sua influência sobre a corrente elétrica do plasma. ....	93
Tabela 3.4 - Valores do vetor B estimado. ....	100
Tabela 4.1 - Conjunto das variáveis e respectivos valores adotados no estudo da sua influência sobre a extração de ligante. ....	105
Tabela 4.2 - Valores do <b>teor de argônio</b> e demais variáveis para o estudo do seu efeito na extração. ....	108
Tabela 4.3 - Valores da <b>pressão</b> e demais variáveis o para estudo do seu efeito na extração. ....	109
Tabela 4.4 - Valores da <b>razão de tempo ligado</b> e demais variáveis para o estudo do seu efeito na extração. ....	110
Tabela 4.5 - Valores da <b>tensão de pico</b> e demais variáveis para o estudo do seu efeito na extração. ....	111
Tabela 4.6 - <b>Carregamento do reator</b> e demais parâmetros para o estudo do efeito desta variável. ....	112
Tabela 4.7 - <b>Taxa de aquecimento</b> e demais variáveis para o estudo do seu efeito na extração do ligante. ....	113
Tabela 4.8 - Dimensões e densidade das esferas de aço AISI 316L sinterizadas. ....	152
Tabela 4.9 - Teor de carbono das amostras sinterizadas obtido por espectroscopia. ....	153
Tabela 4.10 - Resultados de ensaios de teor de carbono, em massa (LECO). ....	153
Tabela 4.11 - Teor de carbono, em massa: resultados obtidos na pré-sinterização. ....	154
Tabela 4.12 - Teor de carbono: resultados obtidos com amostras sinterizadas. ....	154
Tabela 4.13 - Teor de carbono: resultados obtidos com esferas. ....	155
Tabela 4.14 - Teor de carbono: resultados com amostras obtidas dos corpos de prova de tração. ....	155

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

$\eta$ .....	grau de ionização
$A$ .....	átomo
$A^+$ .....	íon positivo
A/D-D/A .....	analógico/digital – digital/analógico (relativo a conversores)
ABNT .....	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF .....	alta frequência
AISI .....	<i>American Iron And Steel Institute</i>
CA .....	corrente alternada
CAD .....	<i>Computer-Aided Design</i> (desenho auxiliado por computador)
CAE .....	<i>Computer-Aided Engineering</i> (engenharia auxiliada por computador)
CAM .....	<i>Computer-Aided Manufacturing</i> (manufatura auxiliada por computador)
CC .....	corrente continua
$CH_2Cl_2$ .....	diclorometano
$CH_4$ .....	metano
$Cl_2CF_2$ .....	diclorodifluormetano
CLP .....	Controlador Lógico Programável
CP .....	corrente pulsada
$CxHy$ .....	molécula genérica de hidrocarboneto
$e^-$ .....	elétron
$E$ .....	energia específica
eV.....	eletronvolt
EVA .....	copolímero de etileno e acetato de vinila
$F$ .....	( <i>Teste F</i> ) método empregado em cálculos estatísticos
Fe-7Ni-P.....	liga metálica a base de ferro, níquel e fósforo
FINEP.....	Financiadora de Estudos e Projetos
$h$ .....	constante de Plank
$H^+$ .....	íon de hidrogênio
HRA .....	escala de medida de dureza em materiais
IGBT.....	<i>Insulated Gate Bipolar Transistor</i> (Transistor Bipolar de Porta Isolada)
ISO.....	<i>International Standard Organisation</i>

LABCET.....	Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC)
LASER.....	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> (Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação)
<i>M</i> .....	molécula
<i>M</i> <sup>+</sup> .....	molécula positivamente carregada
MEV .....	Microscópio Eletrônico de Varredura
MMCS.....	Módulo de Multiplexação e Condicionamento de Sinais
MO .....	microondas
MPa .....	mega Pascal (10 <sup>6</sup> Pa)
MPI .....	Moldagem de Pós por Injeção
<i>MPIF</i> .....	<i>Metal Powder Industries Federation</i>
mTorr.....	miliTorr
Pa .....	Pascal (1N/m <sup>2</sup> )
PE.....	polietileno
PEG.....	poli(etileno glicol)
PIB.....	poliisobutileno
PMMA.....	poli(metacrilato de metila)
PP.....	polipropileno
ppm .....	partes por milhão
RS-232.....	placa de interfaceamento serial
RTL.....	razão de tempo ligado (razão cíclica da fonte de plasma)
sccm.....	<i>standard cubic centimeters per minute</i> (normais centímetros cúbicos por minuto)
SISREAT.....	programa de controle do reator de plasma (neste trabalho)
SPDT .....	micro chaves elétricas
Ti – 6Al – 4V...	liga metálica a base de titânio, alumínio e vanádio
TiC.....	carbeto de titânio
<i>t<sub>l</sub></i> .....	tempo ligado
<i>t<sub>d</sub></i> .....	tempo desligado
Torr.....	1 mmHg - unidade de pressão (133,322 Pa)
<i>ν</i> .....	freqüência (do fóton)
V .....	potencial elétrico (ou tensão)
WC .....	carbeto de tungstênio

## RESUMO

Este trabalho é um estudo da remoção de ligantes poliméricos seguida pela sinterização em ciclo único, via plasma, de componentes produzidos pelo processo de moldagem de pós por injeção, MPI. Foi realizado o projeto de um reator em escala piloto capaz de variar todos os parâmetros da descarga individualmente ou combinados, sem interferência no ciclo térmico. As variáveis adotadas para a descarga foram: tensão de pico, razão de tempo ligado, pressão da atmosfera e composição da atmosfera. Para obtenção de um ciclo térmico estável foi introduzido no projeto um sistema resistivo o qual foi dimensionado de forma a atender às rigorosas exigências do ciclo de remoção e em seguida o de sinterização. As taxas de aquecimento podem variar de 0,15 °C/min a 30 °C/min. A temperatura máxima pode alcançar 1400 °C e o carregamento pode atingir 5 kg. O equipamento foi caracterizado em relação às descargas elétricas e em relação ao aquecimento auxiliar resistivo. O desenvolvimento do reator resultou em uma patente internacional do mesmo. Para a realização dos experimentos foram produzidas amostras por injeção de pós de aço inoxidável ABNT 316L (*AISI 316L*). Para estudar a remoção de ligantes foram realizados ciclos combinando os níveis das variáveis de processo: tensão de pico (440, 540 e 640 V), razão de tempo ligado (50, 70 e 90% de tempo ligado), pressão (0,5 – 0,9 e 1,3 Torr), teor de argônio na atmosfera Ar – H<sub>2</sub> (1%, 8% e 16% de Ar), carregamento do reator (0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 kg) e a taxa de aquecimento durante a extração (0,5 – 2,0 – 3,5 e 5,0 °C/min). Os ensaios avaliaram a perda de massa de ligante, a corrente elétrica do plasma e as condições internas do reator como depósito de resíduos ou formação de fuligem. A sinterização (efetivamente remoção de ligante conforme ciclo específico seguida de sinterização) foi realizada a 1350 °C por uma hora sob atmosfera inicial de 99% H<sub>2</sub> + 1% Ar e 0,9 Torr, 5% de RTL (razão de tempo ligado) e 440 V. Após a sinterização foi avaliada a densificação das amostras e o teor de carbono residual. O equipamento desenvolvido mostrou-se adequado para a realização das pesquisas tendo apresentado excelente controle de todas as variáveis e robustez frente às rigorosas exigências do ciclo de remoção do ligante e às severas condições da etapa de sinterização. Os experimentos mostraram que para os níveis testados e em tensões mais baixas o teor de argônio não apresenta influência significativa sobre o processo de remoção, mas sob tensões mais elevadas intensifica a extração do ligante. Pressões mais altas aumentam a remoção e reduzem os resíduos no reator, mas tendem à formação de fuligem. O aumento da razão de tempo ligado conduz à redução da quantidade de resíduos no reator. O aumento da tensão de pico melhora o processo de extração. De um modo geral, condições que geram aumento da corrente elétrica do plasma tendem a intensificar o processo de remoção e reduzir a quantidade de resíduos. Alguns fatores que aceleram o processo de remoção podem, no entanto, induzir a formação de fuligem. O processo mostrou-se eficiente e rápido. Após a sinterização as amostras apresentaram boa densificação e o teor de carbono residual ficou bastante abaixo do valor máximo permitido para este material.

## ABSTRACT

This work is a study about debinding followed by one-cycle sintering via plasma of components produced by Powder Injection Molding (PIM). It was made a reactor project in pilot scales able to vary all individual or combined parameters of discharge, with no interference in the thermal cycle. The variables for discharge were: biased voltage, duty cycle ( $T_{on}/(T_{on}+T_{off})$ ), pressure and composition of the chamber atmosphere. In order to get a constant thermal cycle, a resistant system was introduced in the project, designed to supply the rigorous demands of the debinding and sintering cycles. The heating rates may vary between 0.15 °C/min and 30 °C/min. The maximum temperature can reach 1,400°C and the loading can weight 5 kg. The characterization of the equipment was carried out considering electrical discharges and auxiliary resistant heating. The building of the reactor resulted in an international patent. Samples were produced by powder injection of stainless steel AISI 316 L (*ABNT 316L*) in order to undertake the research. To study the debinding, cycles were realized combining the following levels of the variables of the process: biased voltage (440, 540 and 640 V), duty cycle (50, 70 and 90%), pressure (0.5 – 0.9 and 1.3 Torr), argon content in the atmosphere Ar - H<sub>2</sub> (1%, 8% and 16% of Ar), loading of the reactor (0.5 – 1.0 – 1.5 and 2.0 kg) and the heating rate during extraction (0.5 – 2.0 – 3.5 and 5.0 °C/min). The assays evaluated the weight loss of binder, the plasma electric current and the internal conditions of the reactor, like residues deposit or soot formation. The sintering (actually the debinding according to a specific cycle followed by sintering) was realized at 1350°C for one hour, under initial atmosphere of 99% H<sub>2</sub> + 1% Ar and 0.9 Torr, 5% of time switched on ratio and 440 V. After the sintering, the densification of the samples and the residual carbon content were evaluated. The developed equipment seemed to be adjusted for the realization of the research, showing excellent control of all variables and resisting the rigorous requirements of the debinding process and the severe conditions of the sintering stage. The research showed that, in those tested levels under lower voltage, the argon content has an insignificant influence on the debinding process, whereas under higher voltages the binder extraction is more intense. Higher pressures increase the debinding and reduce the residues in the reactor, but on the other hand, they tend to the soot formation. The increase of the duty cycle reduces the residues formation. The increase of the biased voltage improves the extraction process. In a general way, any conditions that increase the electric current tend to improve the debinding and reduce the amount of residues. However, some factors that speed up the debinding can induce the soot formation. The process seemed to be fast and efficient. After the sintering the samples showed a good densification and the residual carbon content stayed far below the maximum value allowed for this material.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 – CONTEXTUALIZAÇÃO

A metalurgia do pó é um processo que utiliza pós metálicos para a fabricação de peças. Tem como atrativos a possibilidade de se obter, de maneira econômica, peças de geometria complexa com tolerâncias dimensionais estreitas e propriedades finais excelentes [1,2]. Entre as vantagens da técnica estão a alta produtividade e versatilidade de trabalhar os mais diversos materiais, incluindo a possibilidade da elaboração de aços ligados de alta resistência através do uso de elementos de liga de custo mais baixo como o silício e o manganês [3-6] e de elementos como nióbio e molibdênio [1,7,8]. Isto é possível pelo elevado controle da microestrutura durante a etapa de fabricação [1,9 -11].

Dentre as variantes da metalurgia do pó, a Moldagem de Pós por Injeção – MPI – já se consolidou como uma das mais importantes para a produção de peças em larga escala. É uma tecnologia mais recente e se apresenta em fase de amplo desenvolvimento científico, tecnológico e mercadológico. De fato, a moldagem de pós por injeção teve suas primeiras aplicações por volta de 1920 [12,13] com materiais cerâmicos, mas só recentemente o aperfeiçoamento da técnica foi motivado pelo interesse em obter geometrias muito próximas da forma final da peça e com propriedades também muito próximas daquelas obtidas pela metalurgia do pó convencional.

As etapas básicas do processo são as mesmas da metalurgia do pó tradicional: obtenção dos pós, mistura dos componentes, conformação e sinterização; porém, devido ao método de conformação, que consiste da injeção de uma mistura de pós com um ligante orgânico, este acrescenta uma nova etapa no processo global que é a extração do ligante polimérico. Esta operação adicional, entretanto, apresenta determinadas dificuldades operacionais e do ponto de vista industrial representa um gargalo, pois é uma das etapas mais demoradas e mais delicadas de todos os processos de metalurgia do pó [12]. Apresenta ainda um ônus ambiental, pois algumas modalidades da técnica empregam e/ou geram produtos poluentes ou insalubres. Estes fatores têm justificado crescentes investimentos na pesquisa de novos métodos e materiais que tornem esta operação mais rápida, ambientalmente amigável e que garantam as especificações finais do produto em termos de propriedades físico-químicas e dimensionais.

Desde 1990, o Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina pesquisa a aplicação de plasma pouco ionizado no processamento de materiais [14]. Como resultado importante destas pesquisas, sob a coordenação do Prof. Aloísio N. Klein e a participação de diversos pesquisadores, foi desenvolvida uma técnica revolucionária para a extração de ligantes que se estende também à sinterização. É o emprego do plasma na região de descarga luminescente anormal que inicialmente era chamado de forma simplificada de extração de ligantes via plasma e sinterização via plasma, mas que neste trabalho passa a ser designado como extração de ligantes e sinterização *assistidas* por plasma. Muitos trabalhos realizados por diversos pesquisadores foram publicados neste campo tendo se revelado como uma área muito promissora. Desta maneira, nos últimos dez anos, pesquisas conduzidas em reatores de plasma em escala laboratorial estudaram a influência dos diversos parâmetros das descargas nos processos. Também várias configurações de descarga foram empregadas assim como diferentes composições de atmosfera. Nestas diversas pesquisas foram avaliados também os processos de nitretação de peças, de limpeza, de sinterização e de extração de ligantes. Nesta última tem sido considerada a perda de massa de ligantes orgânicos em moldagem de pós por injeção – MPI – em termos de tempo para sua realização, temperatura ou faixa de temperatura e taxas de aquecimento. Também os produtos gasosos resultantes do processo têm sido analisados e a composição química final das amostras. A relevância destas pesquisas fica demonstrada pelas patentes internacionais geradas pelos seus resultados [15,16].

Todos os estudos realizados antes do presente trabalho empregaram reatores que tinham o plasma como única fonte de calor. Desta maneira, durante os experimentos, ao serem mudados os valores das variáveis da descarga elétrica, alterava-se também o aporte de calor ao processo de tal forma que a temperatura e/ou a taxa de aquecimento eram sempre dependentes destas variáveis. A manutenção da temperatura e/ou da taxa de aquecimento implicava sempre em variar simultaneamente dois ou mais parâmetros resultando em prejuízo da avaliação de cada variável independentemente. Assim, o avanço das pesquisas sobre o emprego de plasma na região de descarga luminescente anormal para a extração de ligante e para a sinterização convergiu para a necessidade de um reator de plasma no qual fosse possível variar os parâmetros das descargas elétricas sem interferir no ciclo térmico. Portanto, a continuidade das pesquisas e a transferência

dos seus resultados pra fins práticos agora passou a depender de um equipamento capaz de realizar, de forma estável e sob condições pré-estabelecidas, ciclos térmicos e de descargas elétricas independentes entre si, porém simultâneos e dentro do mesmo ambiente de processamento. Tal equipamento foi projetado e construído como parte das pesquisas desta tese. O êxito deste empreendimento culminou na terceira patente internacional com privilégios no Brasil, Estados Unidos, Alemanha, Inglaterra e França [17].

A remoção por plasma apresenta muitos aspectos comuns ao processo térmico, particularmente das técnicas a vácuo ou ainda mais especificamente a uma técnica na qual um gás de arraste é aplicado em extração a muito baixas pressões (*Swip gas*). As diferenças, provavelmente, se apresentam principalmente na superfície dos componentes e na atmosfera. Com o novo equipamento estas diferenças possivelmente poderão ser identificadas e na medida do possível explicadas.

## 1.2 - OBJETIVOS

O estudo da extração de ligantes seguida pela sinterização em ciclo único em reator de plasma é o principal escopo deste trabalho no qual é investigada a influencia da velocidade de aquecimento, do carregamento do reator e dos parâmetros da descarga elétrica na extração de polipropileno em peças produzidas via moldagem de pós por injeção. As variáveis da descarga estudadas são: a tensão de pico, a razão de tempo ligado da descarga, a pressão do gás de trabalho e o teor de argônio na mistura gasosa. A viabilidade tecnológica do processo é também avaliada.

## 1.3 - ESTRUTURA DO TRABALHO

Para atingir os objetivos acima descritos, esta pesquisa foi conduzida em diversas etapas as quais estão apresentadas neste trabalho da seguinte forma:

O capítulo 2 traz um estudo da literatura contemplando os fundamentos de plasma e seus principais fenômenos, seguido de uma abordagem sobre a moldagem de pós por injeção – MPI – e as suas etapas principais, com ênfase na extração de ligantes e na sinterização. O capítulo 3 apresenta as etapas de projeto, construção e operacionalização de um reator a plasma, em escala piloto, com aquecimento

auxiliar resistivo. Este equipamento constituiu-se no mais importante aparato para o desenvolvimento das pesquisas, pois nele foram realizadas as etapas experimentais. Ao final do capítulo 3 são apresentadas conclusões específicas sobre o equipamento e a caracterização do seu desempenho.

O capítulo 4 apresenta o procedimento experimental, onde estão descritas as amostras e a metodologia dos ensaios. Neste capítulo está descrita a forma de emprego do reator piloto como equipamento de processo para a realização dos ciclos experimentais de extração de ligante e sinterização das amostras produzidas pelo processo de moldagem de pós por injeção. Neste capítulo também estão descritos os procedimentos para a investigação dos efeitos das variáveis da descarga elétrica durante a extração do ligante. As variáveis estudadas foram a tensão de pico, a razão de tempo ligado, a pressão e o teor de argônio na mistura gasosa. A análise do efeito da taxa de aquecimento e do carregamento do reator também é descrito neste capítulo. Os resultados são apresentados em termos de perda de massa na extração, corrente elétrica da descarga e limpeza do reator após a extração do ligante. Após a sinterização os resultados são expressos em termos da densificação, dimensional, e do teor residual de carbono na amostra. Este mesmo capítulo mostra a discussão dos resultados obtidos nos ensaios de extração de ligante e sinterização e no final apresenta as conclusões da etapa experimental.

O capítulo 5 é uma discussão geral de todo o trabalho e mostra uma síntese da sua implicação no contexto da extração de ligantes e da moldagem de pós por injeção em geral, no cenário nacional e internacional.

No mesmo contexto é apresentado um conjunto de sugestões para a continuidade dos trabalhos no sentido de ampliar o conhecimento da técnica e o seu aperfeiçoamento, visando intensificar e difundir o seu emprego.

Em seguida são apresentadas as referências bibliográficas que foram consultadas e citadas durante a realização desta pesquisa.

O trabalho é finalizado com os apêndices que apresentam a coletânea completa dos dados finais empregados na avaliação dos efeitos das variáveis da descarga sobre a corrente elétrica de plasma no reator e os seus respectivos tratamentos.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 - PLASMA

Plasma é um gás ionizado. É eletricamente neutro por apresentar o mesmo número de cargas positivas (íons positivos) e negativas (elétrons livres e íons negativos) apresentando também uma quantidade variável de átomos e/ou moléculas neutras [18-22]. Um gás pode estar apenas parcialmente ionizado; neste caso a razão entre o número de partículas ionizadas e o de partículas neutras é chamada de grau de ionização  $\eta$  e é uma medida muito importante em plasma.

Assim:

$$\eta = \frac{n_e}{n_e + N} \quad (2.1)$$

Onde:  $n_e$  = número de elétrons (que é igual ao número de íons  $n_i$ )

$N$  = número de partículas neutras (átomos + moléculas)

O plasma é encontrado na natureza em diversos fenômenos, alguns comuns como no fogo, nos raios e relâmpagos, e outros mais raros como nos fenômenos de aurora boreal e austral. Está presente também, ainda que de forma não visível, em determinadas regiões da atmosfera. No cosmo sua importância se manifesta de diversas formas, mas principalmente como fonte geradora de energia das estrelas e, portanto, do próprio Sol, onde as reações de fusão do hidrogênio se realizam num ambiente de plasma altamente ionizado, um plasma quente. Há regiões do espaço cósmico onde o plasma está presente de forma diferente, em densidades extremamente baixas.

Nos laboratórios e processos industriais o plasma é comumente obtido submetendo-se um gás a baixa pressão a um campo elétrico gerado por um par de eletrodos, o cátodo e o ânodo, estando o primeiro carregado negativamente e o segundo aterrado. Desta forma o cátodo assume o potencial da fonte geradora e o ânodo permanece neutro. Com isto obtêm-se graus de ionização  $\eta \approx 10^{-5}$  que, para fins de nomenclatura, é dito um plasma pouco ionizado ou também plasma frio.

Fenomenologicamente, o resultado assim obtido é bastante complexo e a sua descrição envolve inúmeros fatores e variáveis.

Para uma melhor compreensão do processo é conveniente um breve estudo das descargas elétricas em gases, o que será feito logo adiante.

Há diversos tipos de plasma que resultam em diferentes aplicações. Plasmas indutivamente acoplados e plasmas induzidos por microondas são comumente usados em espectrometria.

Plasmas de temperaturas mais elevadas são empregados para corte, solda e deposição de metais. Plasmas de temperaturas mais baixas são empregados em aplicações de filmes finos, limpeza e preparação de superfícies [20,21]. Uma das aplicações mais tradicionais está na fabricação dos vários tipos de lâmpadas fluorescentes e luminosos de *néon*. O emprego de LASER obtido a partir de plasma também já é bastante conhecido no meio industrial e de pesquisa.

Os avanços mais recentes proporcionaram o desenvolvimento dos televisores de plasma, que apresentam vantagens e atratividade significativa se comparados aos tradicionais aparelhos de raios catódicos [20]. O emprego de plasma em tratamentos termoquímicos, como a nitretação [23], também já apresenta ampla aplicação industrial e significativo domínio científico e tecnológico.

### **2.1.1 - Descargas elétricas em gases**

Descargas elétricas em gases são fenômenos observados quando estes se tornam condutores. Sob estas condições e sob a influência de um campo elétrico as cargas elétricas livres presentes podem mover-se através do gás [21,22,24].

O estudo das descargas elétricas em gases representa uma área bastante ampla e muito especializada. Físicos de plasma costumam direcionar seus estudos numa determinada linha de pesquisa, pois, dependendo das variáveis empregadas, os resultados obtidos são os mais diversos.

Entre as variáveis mais importantes deve ser citada a composição do gás, a sua pressão, a tensão aplicada ao cátodo bem como a sua característica (corrente contínua - CC, corrente contínua pulsada - CP, corrente alternada - CA, alta frequência - AF, microondas - MO, etc.); os materiais, geometria, dimensões e posição relativa dos eletrodos também respondem pelo comportamento do sistema.

A combinação dos parâmetros citados irá resultar nos fenômenos de plasma que causam os efeitos de luminosidade, corrente elétrica e aumento de temperatura,

entre outros [18,19,24]. Tais fenômenos podem não ocorrer homoganeamente no volume bem como variar ao longo do tempo.

A figura 2.1 mostra um diagrama básico no estudo de plasma; a curva característica *tensão x corrente* da descarga.

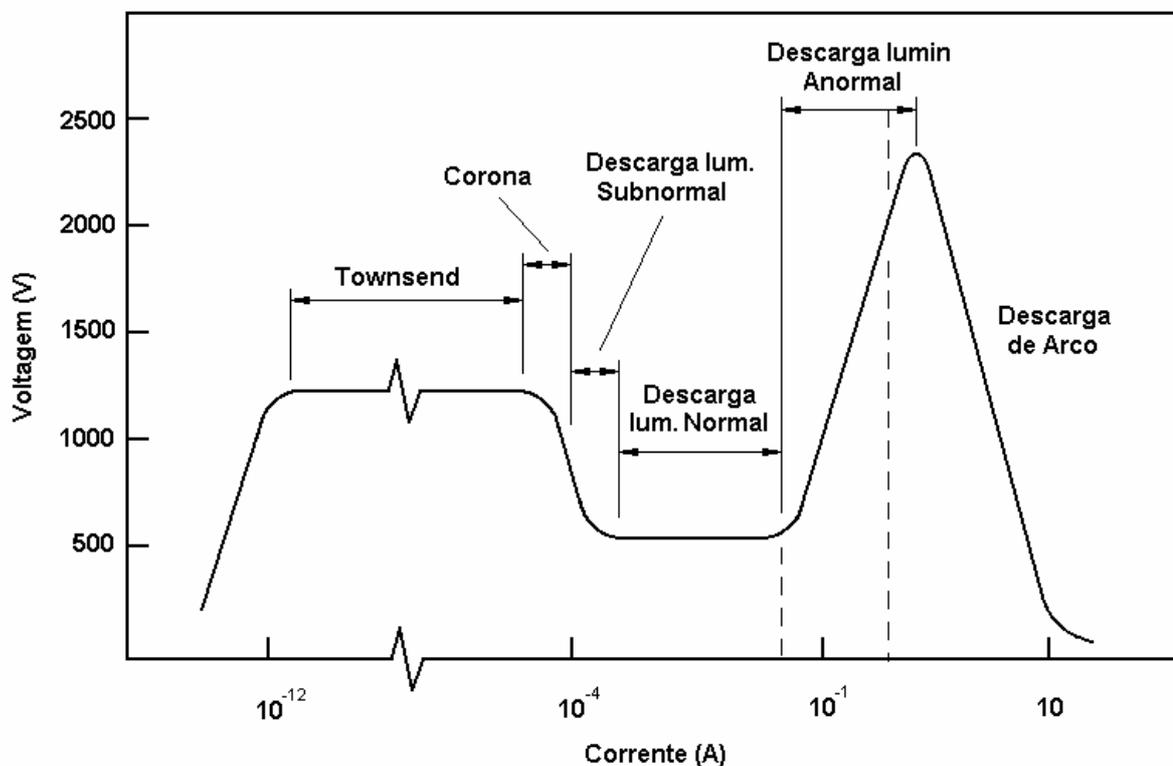


Figura 2.1 - Curva característica *tensão x corrente* das descargas elétricas. Adaptado de Jones, C. K. e outros, citado por Pavanati [29].

Outros gráficos importantes são os que representam a distribuição de potencial na região da descarga e os que mostram a posição da região luminescente, conforme a figura 2.2. Também são úteis os diagramas representativos das seções de choque para diferentes fenômenos envolvendo colisões de partículas em gases ionizados, por facilitarem a interpretação do comportamento dos processos realizados sob plasma. Neste grupo destacam-se os gráficos da seção transversal de choque de ionização em função da energia das partículas, os gráficos da seção de choque de excitação e os gráficos da seção choque de transferência de carga. Os diagramas desta natureza mais encontrados na literatura normalmente consistem de resultados obtidos com gases nobres (He, Ar, Ne, Xe, Kr), sendo também freqüentemente encontrados resultados obtidos com hidrogênio, nitrogênio, assim como mercúrio, devido à importância destes gases (e vapores) em pesquisas científicas e em muitas aplicações industriais [19,24].

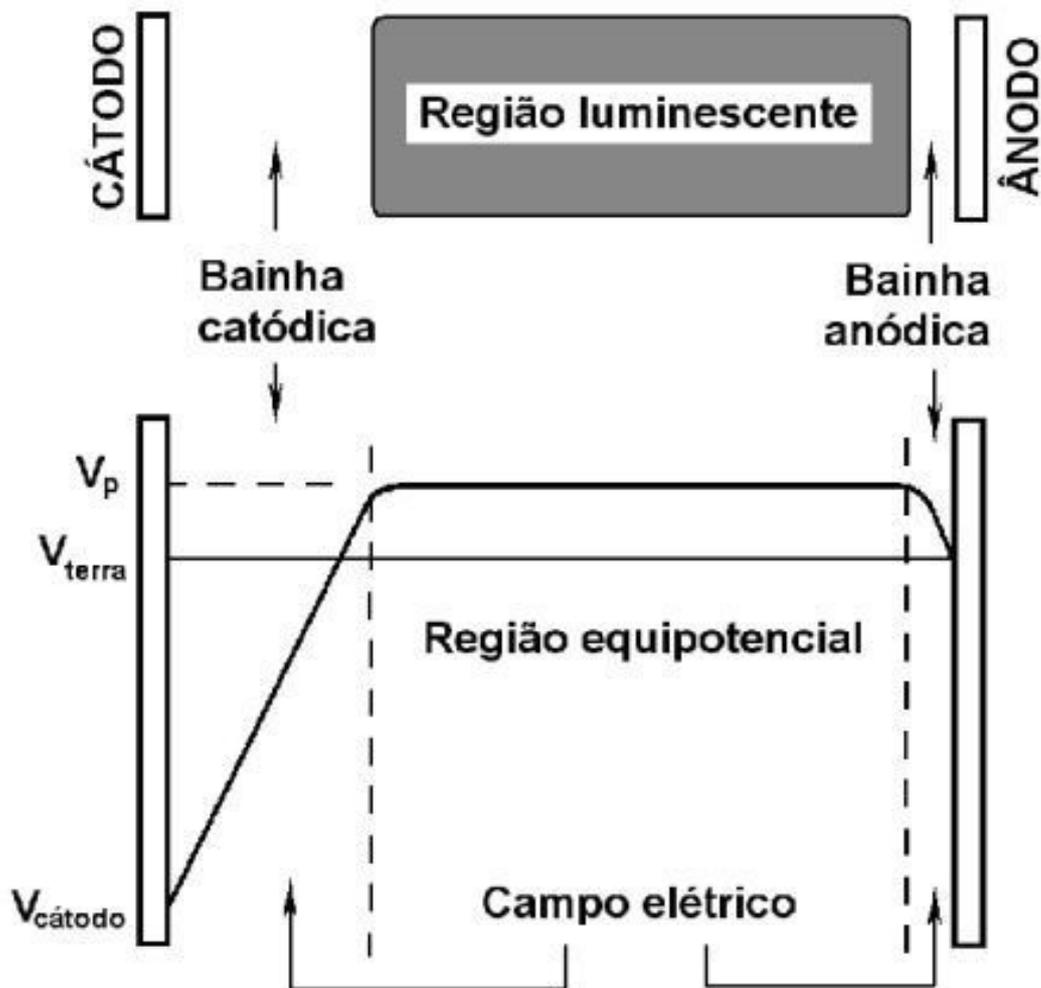


Figura 2.2 - Representação esquemática da distribuição de potencial e da região luminescente. Adaptado de [19] por Pavanati [29].

As características do plasma podem ser medidas de diversas formas, entre elas, destaca-se a sonda eletrostática, bastante conhecida como sonda de Langmuir (Irwig Langmuir e Mott-Smith foram os primeiros a introduzir o método em 1926) [19,24-26]. Esta técnica é uma das mais simples, pois consiste em posicionar um fio condutor dentro do plasma e medir a corrente em diferentes níveis de tensão.

Existem ainda as versões de dois e de três fios, além de outros melhoramentos. Entretanto esta é uma técnica perturbativa, e desta forma a sonda precisa ser cuidadosamente projetada para interferir o mínimo possível no plasma e também para não ser danificada pelo mesmo [25,26]. A figura 2.3 mostra um destes dispositivos em uso durante trabalho realizado por Seeber e Mafra [26] que

empregaram a técnica para determinar a função distribuição de energia dos elétrons e medir o potencial de plasma, temperatura eletrônica e número de elétrons em uma descarga CC em argônio. Espectrometria ótica e espectrometria de massa também constituem formas muito importantes de diagnósticos, pois fornecem informações sobre as espécies encontradas na descarga [27]. A medição da corrente elétrica da descarga através de um “shunt” montado no cabo de alimentação do cátodo oferece uma forma também muito simples de se obter uma avaliação quantitativa da corrente elétrica da descarga. O emprego de medidores de *efeito Hall* é uma alternativa ainda mais simples e de custo menor embora possa aumentar um pouco a incerteza.

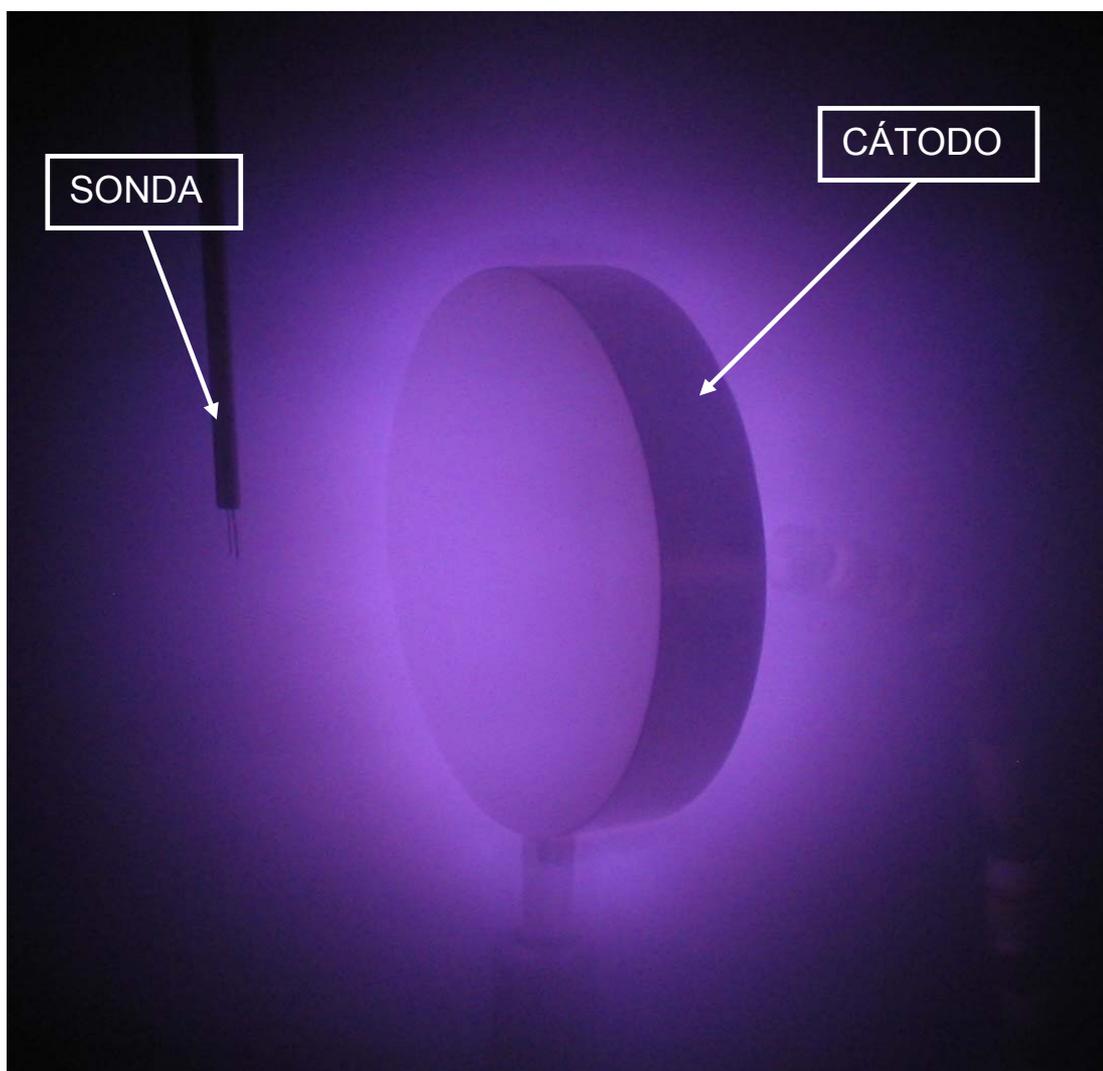


Figura 2.3 - Uma sonda de Langmuir imersa numa região de descarga luminescente anormal. (Cortesia Márcio Mafra e Allan Seeber).

Alguns dos fenômenos mais importantes que ocorrem durante as descargas elétricas são descritos brevemente a seguir.

### 2.1.1.1 - Ionização

Este fenômeno é o principal responsável pela manutenção das descargas elétricas. Entre outras formas, a mais importante para este estudo é a realizada por impacto eletrônico, na qual um elétron livre com energia igual ou superior ao potencial de ionização do átomo ou molécula a ser ionizado, ao colidir com este lhe remove um elétron, resultando em um íon e um par de elétrons [18-21,24].

Esquemáticamente:



onde:  $e^{-}$  é um elétron e  $A$  um átomo qualquer.

Para uma dada molécula diatômica  $A_2$  tem-se:



Os elétrons livres resultantes deste processo podem receber energia através de um campo elétrico gerado por uma fonte externa e assim gerar novos eventos semelhantes.

### 2.1.1.2 - Recombinação

Acontece quando um elétron encontra um íon positivo e une-se a este para formar um átomo neutro. Constitui-se assim no processo inverso ao da ionização. Mas o fenômeno na forma simples como descrito acima tem pouquíssima probabilidade de acontecer, necessitando da participação de um terceiro corpo, que pode ser outro átomo ou molécula do plasma [21,24]. Na maioria das vezes são nas paredes que ocorrem este fenômeno [18,19].

Esquemáticamente fica:



### 2.1.1.3 - Excitação

O processo de colisão entre um elétron e um átomo, onde o elétron não tem energia suficiente para remover outro elétron do átomo, mas que é capaz de deslocá-lo para um nível energético mais elevado é chamado de excitação.



onde  $A^{*}$  representa um átomo excitado.

A quantidade de energia necessária para promover a excitação é denominada potencial de excitação, e é sempre menor que o potencial de ionização do mesmo átomo [18-21,24].

### 2.1.1.4 - Relaxação

É o processo inverso da excitação. Um átomo excitado tende a voltar ao seu nível de energia mais baixo (equilíbrio da configuração eletrônica) porque normalmente os estados excitados são bastante instáveis. Isto é denominado relaxação e é um fenômeno quântico e está associado à emissão de um fóton de energia específica,  $E = h\nu$ , para cada átomo e mudança de nível ocorrido [18,19,21].



Onde:  $h$  é a constante de Plank e  $\nu$  é a frequência do fóton emitido.

### 2.1.1.5 - Dissociação

É a quebra de uma molécula pelo bombardeamento de um elétron que tenha energia suficiente para isto [18,19,21,24]. Normalmente no estado monoatômico as espécies tornam-se mais reativas que constituindo moléculas diatômicas devido ao seu nível energético mais baixo nestas últimas. A representação é:



### 2.1.1.6 - Colisão íon – átomo (ou íon – molécula)

Este fenômeno acontece quando um íon acelerado pelo campo elétrico colide com um átomo ou molécula neutra, estes últimos muito mais lentos que o primeiro. Quando isto ocorre pode haver a transferência de energia cinética ou de carga entre as espécies [18,19,21,24]. Esquemáticamente:



Ou ainda:



### 2.1.2 - Interações do plasma com as superfícies do cátodo e do anodo

Ocorrem interações das espécies presentes no plasma com as superfícies dos eletrodos, cátodo e anodo, e algumas destas são de grande importância nos estudos do emprego de plasma. A figura 2.4 ilustra estas interações com o cátodo. Efeitos que são desejados para algumas aplicações podem ser indesejáveis para outras. Alguns destes muito difíceis, se não impossíveis, de se eliminar totalmente. A dependência entre as variáveis torna difícil o controle destes parâmetros buscando o equilíbrio dos seus efeitos.

As colisões de íons e átomos neutros rápidos (acelerados por colisões com íons) sobre a superfície do cátodo produzem aquecimento. As espécies que colidem são em sua grande maioria refletidos e voltam para o ambiente de plasma. Um processo muito importante é a emissão de elétrons a partir do cátodo [18-21,24], uma vez que estes são acelerados no campo elétrico da bainha catódica em direção à região luminescente onde interagem com outros elétrons transferindo-lhes energia suficiente para a continuação do processo de ionização e desta forma manter a descarga elétrica no meio gasoso. Ainda como resultado das colisões de maior energia ocorre os fenômenos da pulverização catódica e de implantação iônica na superfície do cátodo, empregados em técnicas de análise de superfícies [19,20], vários processos de deposição de filmes finos [20,28], deposição iônica, gravação e limpeza de superfície se baseiam neste fenômeno [20].

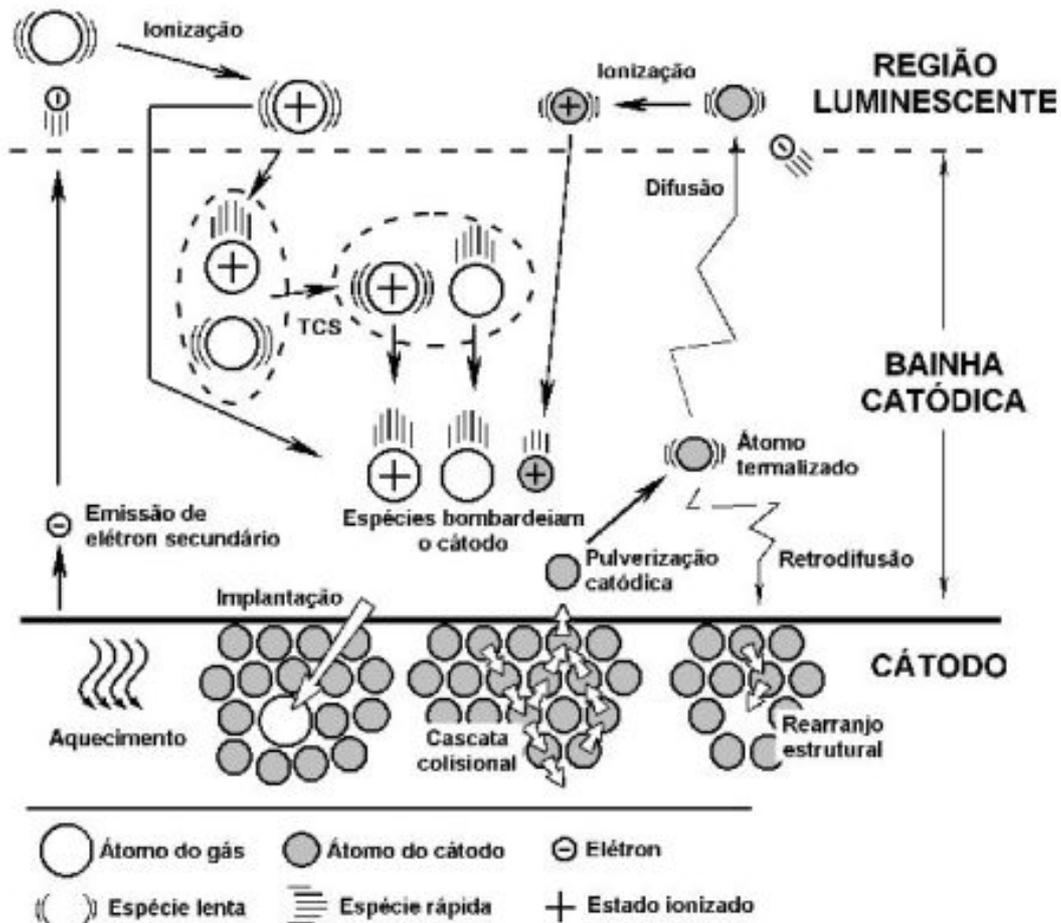


Figura 2.4 - Esquema das interações entre as espécies do plasma e o cátodo [29].

O anodo recebe o bombardeamento de elétrons, que devido à massa muito reduzida destes últimos não chega a produzir aquecimento significativo. Nem mesmo o bombardeamento de certa quantidade de íons resulta em algum efeito prático apreciável para a maioria dos casos. Mesmo nas descargas elétricas em corrente contínua pulsada, em que, no instante do desligamento do pulso, ocorre um bombardeamento de íons no anodo semelhante ao verificado no cátodo durante o período que a descarga permanece ligada ( $t_1$ ) [21]. Este efeito é mais intenso para tensões mais elevadas.

O número de vezes que a descarga é ligada e desligada num intervalo de tempo também influencia na intensidade deste efeito, ou seja, a duração do ciclo característico da descarga ( $t_1+t_d$ ). O número de vezes que a descarga é ligada e desligada por segundo (frequência) não pode ser confundido com a razão cíclica da fonte exceto quando o tempo ligado corresponde a 50% do período.

## 2.2 - MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI)

Basicamente a técnica da MPI parte da seleção adequada de pós com características bem definidas e de um material termoplástico corretamente especificado, que após serem cuidadosamente misturados, homogeneizados e devidamente granulados servirão de material de alimentação da máquina que moldará as peças, a injetora. Em seguida o termoplástico deve ser removido para que o componente possa ser sinterizado [2,12,13]. A figura 2.5 ilustra o roteiro da moldagem de pós por injeção. Das etapas mostradas na figura 2.5 apenas a extração de ligante, onde será concentrada a maior atividade, e a sinterização de pós metálicos fazem parte do objetivo principal deste trabalho e nele receberão especial atenção; as demais serão apresentadas de forma bastante resumida.

A figura 2.6 situa o processo MPI diante de outros processos de fabricação “concorrentes” em relação à quantidade de peças e complexidade geométrica. Uma das principais limitações da técnica está no tamanho máximo das peças que podem ser produzidas, geralmente de apenas alguns gramas, embora tenha havido progressos neste aspecto.

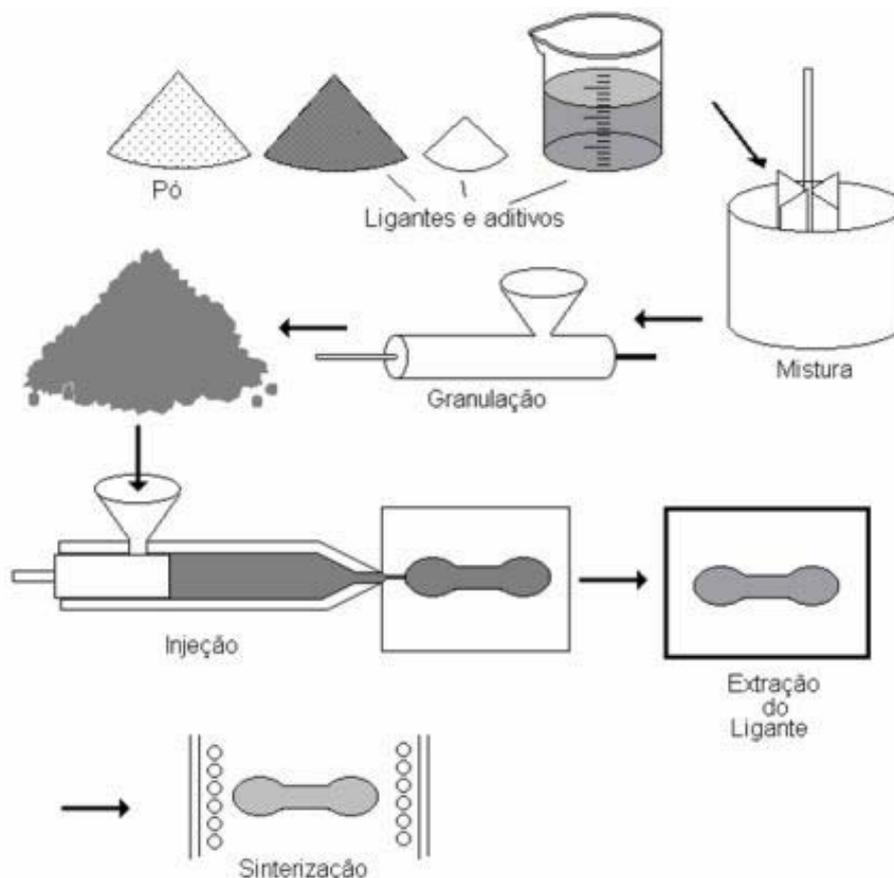


Figura 2.5 - Roteiro do processo de fabricação MPI. Extraído de Martins [14].

Na figura 2.7 estão mostradas peças típicas obtidas pelo processo de moldagem de pós por injeção.

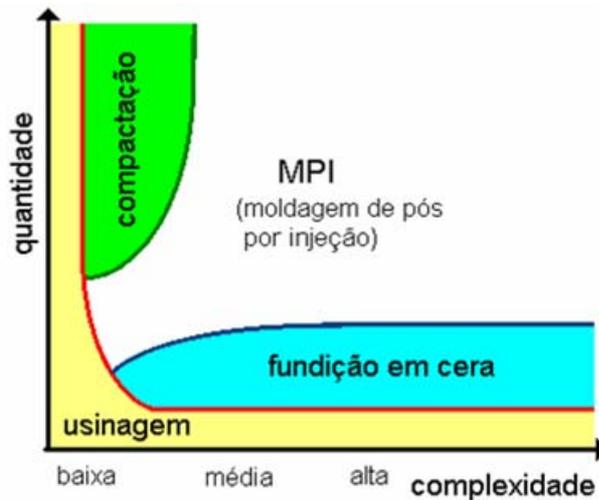


Figura 2.6 - Campo de aplicação do processo MPI.  
Adaptado por Martins [14] de BASF.



Figura 2.7 - Peças produzidas pelo processo MPI (Cortesia Steelinject - Lupatech).

### 2.2.1 - A massa de injeção

A massa de injeção é o resultado da combinação das características do pó com as do ligante e da proporção entre ambos. Também o método de mistura e de granulação contribuem tecnologicamente com o desempenho da massa. Assim, das características da massa de injeção, de uma adequada alimentação da injetora e de um cuidadoso preenchimento do molde combinados com os ciclos químicos e térmicos subsequentes resultarão as características químicas, físicas, microestruturais e dimensionais da peça, bem como a produtividade do processo [12,13]. Isto justifica um breve estudo das variáveis que norteiam o desempenho da mesma.

### 2.2.1.1 - Características dos pós

Os pós empregados em MPI precisam apresentar adequada distribuição de tamanho de partículas, área de superfície específica, composição química e densidade aparente. Os pós são obtidos por diversas técnicas, podendo ser classificadas em mecânicas (moagem, atomização) ou químicas (redução, processo carbonila, hidratação-desidratação e eletroquímica) [2,12,13,30,32]. Para a MPI costuma-se selecionar pós com tamanho de partícula abaixo de 25  $\mu\text{m}$ . A distribuição de tamanho de partículas influencia na fração volumétrica de sólidos, no processo de mistura, na injeção, no tempo para a extração do ligante assim como na sinterização.

Quanto à forma, as partículas geralmente são equiaxiais e arredondadas. Empacotam em densidades entre 30 e 80% da teórica, tipicamente em torno de 60%. Esferas empacotam de 60 a 64%. Partículas irregulares permitem melhor retenção de forma do componente durante a remoção do ligante, todavia dificulta a injeção e a obtenção de densidades mais altas no corpo sinterizado [13,32,33]. Segundo German [13] um pó ideal deve ter as seguintes características:

- Tamanho de partícula entre 0,5 e 20  $\mu\text{m}$  e com  $D_{50}$  entre 4 a 8  $\mu\text{m}$ .
- Curva de distribuição de tamanho de partícula muito estreita ou muito larga;  $S_w = 2$  ou 8 (parâmetro de inclinação da distribuição do tamanho de partículas em torno do tamanho mediano; 2 é uma distribuição estreita enquanto 8 é larga).
- Densidade batida acima de 50% da teórica.
- Não formar aglomeração.
- Ser formado por partículas equiaxiais, aproximadamente esféricas, com uma razão de aspecto levemente maior que a unidade, tipicamente próximo a 1,2.
- Ter um ângulo de repouso acima de 55° (ângulo entre a geratriz e a base do cone formado pelo pó que escoar de um funil).
- Ser formado por partículas densas, livres de vazios internos.
- Apresentar baixos riscos de explosão e de toxicidade.
- Ser constituído por partículas de superfícies limpas.
- Não apresentar segregação.

A figura 2.8 mostra uma micrografia feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós empregados em MPI.

Resende [34] estudou o comportamento da viscosidade da massa de injeção em função das variáveis do pó, particularmente a distribuição do tamanho de partículas e a geometria do pó. O ligante empregado foi constituído à base de polipropileno, EVA, parafina e ácido esteárico. Em seu trabalho afirma que o nível da viscosidade independe da distribuição do tamanho de partículas, mas depende da fração de pó na mistura. Constatou também que para pós esféricos a maximização da área superficial da mistura de pós resulta no aumento da densidade do produto sinterizado, enquanto que para pós irregulares a densidade batida do pó é o que mais influencia na densidade do sinterizado.

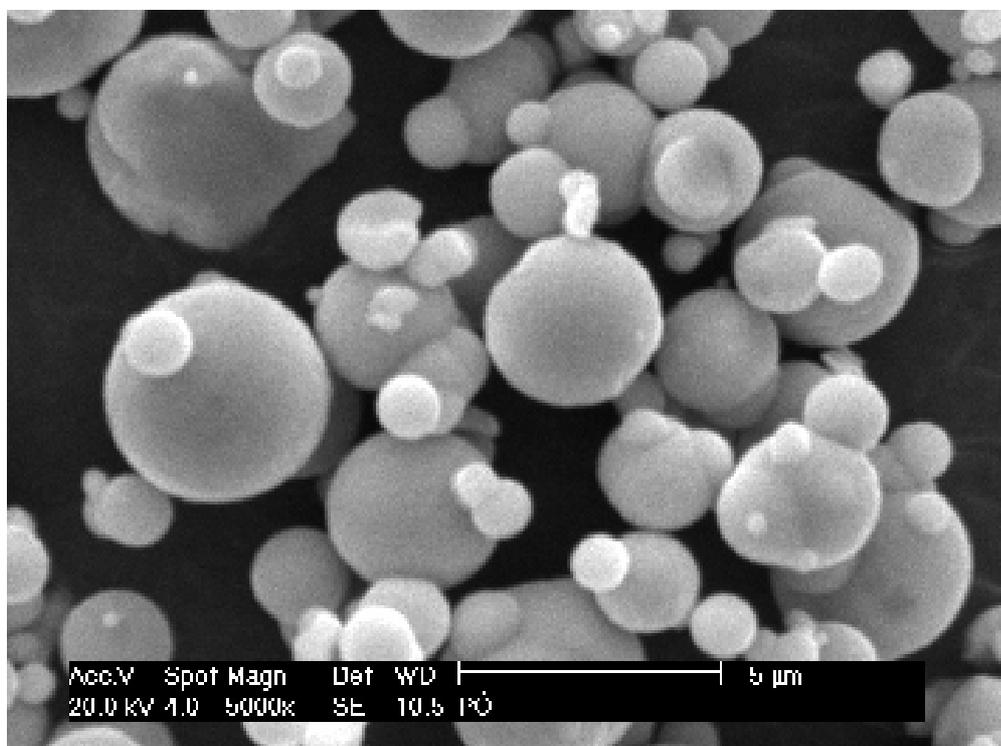


Figura 2.8 - Pó tipicamente empregado em MPI (MEV: 20 kV, 5000 x; a escala corresponde a 5 µm).

### 2.2.1.2 - Características do ligante

O ligante tem a função de transportar o pó durante a moldagem e mantê-lo empacotado homogeneamente na forma desejada até o início da sinterização, mas antes desta deve ser eliminado completamente [13]. Os materiais mais comumente usados como ligantes são termoplásticos e ceras.

Cadeias moleculares mais curtas são desejáveis pelas menores viscosidades e tempos mais curtos de extração. Além destas, outras características são importantes como a molhabilidade, cujo aumento permite maior carga de sólidos no ligante e melhor efeito de capilaridade, facilitando a extração térmica. Expansão térmica semelhante à das partículas e pequena mudança de volume durante a fusão são fatores importantes para a manutenção da integridade dos componentes. Comumente se empregam sistemas multicomponentes com diferentes temperaturas de fusão e de composição o que permite a remoção seletiva [12,13].

Deste modo o componente, ou sistema de componentes de peso molecular mais baixo é removido primeiro por alguma técnica e deixa canais porosos por onde sai o segundo componente que é removido termicamente. Este segundo componente é chamado de polímero esqueleto ou espinha dorsal porque é responsável por preservar a forma da peça. À medida que a temperatura se torna suficientemente elevada, a parcela final deste componente do ligante é substituído pela formação de pescoços de sinterização, que passa então a garantir a forma do componente.

Harima [35] estudou a formulação de ligantes na extração de ligantes em moldados de alumina e constatou a eficácia do ácido esteárico quando usado como surfactante. Em seu trabalho empregou sistemas à base de PP, de EVA e de PE, tendo verificado melhores propriedades reológicas com o primeiro. Hsu e outros pesquisadores [36] estudaram o efeito das ceras na moldagem por injeção usando parafina, cera de polietileno, cera de carnaúba e *acrawax*<sup>®</sup> (lubrificante comercial) tendo o polietileno de baixa densidade como esqueleto. Verificaram que os ligantes à base de *acrawax*<sup>®</sup> e aqueles a base de cera de carnaúba apresentam interações mais fortes com o pó (adsorção), viscosidade mais elevada e maior pseudoplasticidade. No resultado final, as amostras com ligante à base de parafina apresentaram a maior resistência à tração do material sinterizado.

Takekawa [37] estudando o processo de remoção de ligantes com moldados de Fe-8Ni em diversas proporções entre polímero e parafina verificou que as distorções geradas nos processos de remoção foram minimizadas onde a proporção de polipropileno no ligante foi de 35%. Outros estudos demonstraram que maiores flutuações na viscosidade da massa de injeção levam a maiores variações dimensionais na peça a verde [38]; estas resultam em variações dimensionais maiores no produto sinterizado.

### 2.2.1.3 - Proporção entre pó e ligante

A massa de injeção deve ser uma mistura balanceada de pó e ligante. A proporção entre pó e ligante é um fator determinante para o sucesso dos processos subsequentes.

Três situações distintas podem acontecer: excesso de pó, excesso de ligante ou uma condição de carga ótima de pó (carga crítica). O primeiro caso resulta em viscosidades muito elevadas com dificuldades na injeção e ocorrência de vazios pela falta do ligante que causarão defeitos em etapas posteriores. A segunda situação pode causar a separação do ligante na injeção e heterogeneidades na peça. A condição de carga crítica é aquela onde ocorre um empacotamento do pó de forma tão otimizada quanto possível e todos os espaços entre as partículas são preenchidos pelo ligante. Usualmente emprega-se uma mistura contendo uma quantidade de ligante ligeiramente superior aquela da carga crítica [13,32].

Pascoali [32] verificou que a fração volumétrica de sólidos máxima com misturas contendo somente pós atomizados à gás foi 10% maior que quando usado apenas pós atomizados a água. A influência destes aspectos na reologia é tão marcante que se torna fator decisivo para a etapa de injeção [2,12,13,32].

Ferro e aço costumam ser processados com uma carga de sólido de 58 a 62%, em volume, enquanto nas cerâmicas a faixa costuma ser de 50 a 55% [13]. Mas estes números podem ser aumentados sob condições bem controladas de processamento.

Karatas e co-autores [39] estudaram através de um reômetro capilar a escoabilidade de uma massa com ligante contendo 60% de parafina, 55% de polipropileno e 5% de ácido esteárico e constataram também que as propriedades reológicas melhoram conforme a forma das partículas torna-se mais esférica e também conforme estas diminuem de tamanho. Em seu trabalho obtiveram carregamentos de sólidos de 42 a 74% conforme a distribuição de tamanho de partículas.

Num estudo sobre a aplicação de um ligante a base de cera para a moldagem por injeção de pós do metal duro WC-TiC-Co, pesquisadores obtiveram um carregamento crítico de 62,5% e verificaram comportamento de fluxo pseudoplástico da mistura. Os desvios dimensionais ficaram na faixa de 0,2% e as propriedades mecânicas obtidas foram equivalentes ao processo convencional de compactação e sinterização [40].

#### 2.2.1.4 - Método de mistura

A mistura da massa de injeção deve ser feita adequadamente, pois qualquer heterogeneidade poderá persistir nas operações seguintes. Os melhores resultados são obtidos com altas taxas de cisalhamento, desde que não prejudiquem quaisquer dos componentes do ligante. Um material apropriadamente misturado consiste de uma dispersão homogênea do pó no ligante sem porosidades ou aglomerados. As heterogeneidades podem acontecer pela separação do ligante do pó e segregação. O pó pode separar-se devido a diferenças de tamanho, forma ou densidade. As separações das partículas do ligante levam a distorção do produto final. Harima [35] verificou que a homogeneidade da mistura aumenta com a carga de pós em moldados de alumina.

Partículas pequenas ou de forma irregular requerem maior tempo de mistura para atingir a homogeneidade [2,13,32]. Pascoali [32] constatou que pós atomizados a água com fração volumétrica de sólidos máxima apresentam dificuldades para a homogeneização.

Diversos tipos de misturadores são empregados para este fim, entre os quais podem ser citado o de parafusos duplos (o mais eficaz) [12,13], o de parafuso simples, o misturador de pás “Z” e o planetário duplo, como o mostrado na figura 2.9. A homogeneidade da mistura pode ser avaliada pelo monitoramento do torque ou da potência do motor do misturador, porém, para uma avaliação mais rigorosa torna-se necessário um reômetro capilar.



Figura 2.9 - Misturador planetário duplo de laboratório. MARTINS [14].

### 2.2.1.5 - Método de granulação

Após a mistura, a massa é granulada. Isto é feito por extrusão através de uma placa perfurada, ou por moagem mecânica [12,13]. A granulação tem a finalidade de facilitar o abastecimento das injetoras e também a reincorporação de material reciclado no processo de moldagem (canais, peças defeituosas, etc.).

### 2.2.2 - A moldagem

Os termoplásticos formam os sistemas de ligantes mais empregados [2,12,13] e este trabalho deu ênfase ao estudo destes e a técnica de injeção a alta pressão, embora resinas termofixas também possam ser empregadas para esta finalidade [41], assim como processos de moldagem a baixa pressão [42].

Como já foi mencionado, basicamente o processo de injeção consiste em aquecer o material até uma temperatura suficientemente alta para que possa fundir o ligante e forçá-lo para dentro de uma cavidade até preenchê-la. Em seguida o material é resfriado dentro da cavidade e assim permanece com a forma desta, mesmo após a sua abertura. A máquina onde se realiza esta operação é chamada injetora. O molde é um ferramental que contém uma cavidade com o formato que deve ser dado à peça; o molde é devidamente acoplado à injetora. A figura 2.10 mostra uma injetora industrial empregada em MPI e a figura 2.11 mostra esquematicamente o processo de moldagem, durante o qual, a temperatura e a pressão da massa são controladas enquanto esta é levada à cavidade e até o resfriamento e extração da peça [2,12,13].



Figura 2.10 - Injetora empregada em MPI (ARBURG GmbH + Co).

Existem diversos tipos e capacidades de injetoras. Por sua vez os moldes variam ainda mais em sua forma construtiva, pois devem ser projetados de acordo com os componentes que deverão produzir.

A moldabilidade, neste caso injetabilidade, é afetada pelas características dos pós e dos ligantes, assim como pelas condições de processamento. O projeto do molde constitui uma atividade bastante especializada. Para Bilovol [43] a etapa da moldagem é a mais importante no processo MPI e a principal fonte de defeitos desta técnica, pois segundo este, as etapas de remoção de ligantes e de sinterização já estão amplamente estudadas. Assim o emprego de parâmetros inadequados de injeção e o uso de moldes mal projetados introduzem defeitos resultantes do mau preenchimento do molde, segregação do pó, formação de linhas de solda e de gradientes de tensão no moldado.

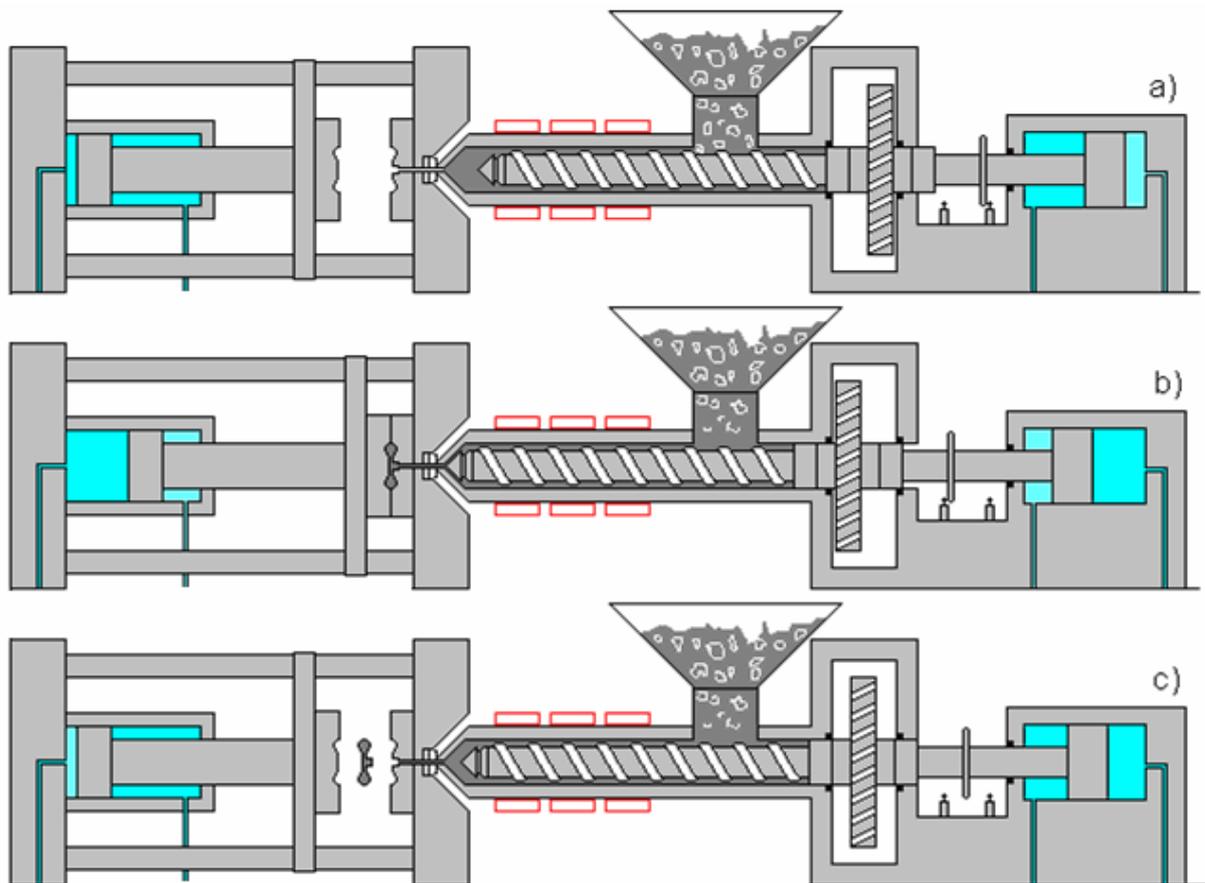


Figura 2.11 - Representação esquemática do processo de moldagem por injeção. Adaptado de MARTINS [14], STM Spritzgußmaschinenfabrik GmbH. (a) Uma massa de polímero é plastificada; (b) a massa de polímero plastificado é injetada no molde fechado; (c) o molde é aberto para a extração da peça enquanto nova massa de polímero é preparada (plastificada) para a injeção de uma nova peça.

Estes fatores, nas etapas de extração, poderão resultar no colapso do componente e distorções acentuadas na sinterização além de defeitos internos como porosidades grosseiras. As propriedades mecânicas do material sinterizado também podem ficar comprometidas por uma etapa de injeção mal conduzida. Em seu trabalho, Bilovol apresentou um estudo sobre a simulação numérica do processo de preenchimento do molde fazendo uma abordagem através do emprego de softwares comerciais de aplicação na moldagem de polímeros e na fundição de metais. A figura 2.12 mostra uma falha encontrada num componente sinterizado cuja causa pode remontar à etapa de injeção.

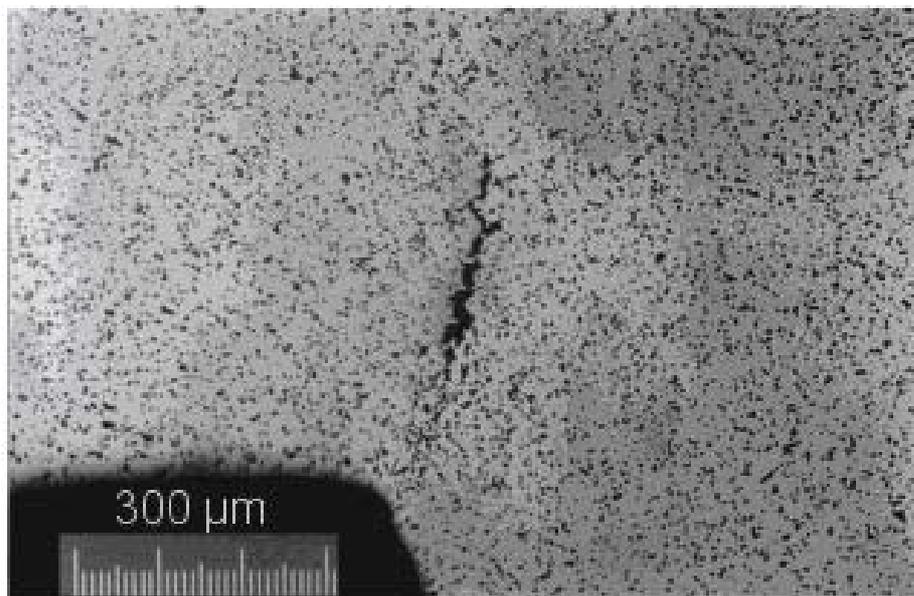


Figura 2.12 - Falha em componente moldado por injeção (peça já sinterizada).

Já em 1996, Mori e colaboradores [44] apresentaram um trabalho sobre uma simulação tridimensional simplificada, usando elementos finitos em um modelo viscoplástico do preenchimento não isotérmico dos moldes em MPI. Na oportunidade já demonstrava ser possível prever a ocorrência de jateamento no interior do molde durante a injeção de peças espessas. Este fenômeno indesejável consiste da ocorrência de um jato do material que está sendo injetado resultando em um preenchimento defeituoso do molde, com possibilidade de distorções e defeitos de porosidade na peça sinterizada. Espinosa e Schaeffer [45] por sua vez apresentaram um trabalho sobre a aplicação do uso das ferramentas de CAD/CAE/CAM na produção de matrizes para os processos novos de conformação mecânica, citando a moldagem por injeção de pós.

A vantagem destas ferramentas reside na maior rapidez da realização dos projetos dos moldes, na sua execução e na qualidade do resultado, reduzindo custos de retrabalho e reajustes dos moldes. Esaw e Ashby [46], em trabalho mais arrojado, propõem o desenvolvimento de uma ferramenta de software para a seleção dos processos de manufatura ainda nos estágios preliminares de projeto de forma a poder indicar o processo de injeção de pós para a confecção de determinado componente a partir das características deste como a geometria e as propriedades mecânicas requeridas. Esta idéia desvincula o processo de escolha da experiência pessoal do projetista, que freqüentemente não possui suficiente especialização em todas as modalidades de processos de fabricação.

Barriere e colaboradores [47] estudaram a determinação dos parâmetros ótimos para a produção de moldados de metais por injeção sem defeitos e com as propriedades mecânicas requeridas. No trabalho mostram uma parte experimental e um modelamento numérico. Na parte experimental foi empregado um molde com cavidade múltipla, especialmente projetado e equipado para a medição e aquisição dos parâmetros de injeção. Para a parte numérica (elementos finitos) foi empregada uma técnica baseada no fluxo bifásico para prever efeitos de segregação durante a injeção. As etapas de remoção de ligantes e de sinterização foram otimizadas para obter peças sem defeitos. O resultado da simulação numérica mostrou-se compatível com os resultados experimentais e segundo os autores com o software desenvolvido é possível prever a ocorrência de segregação na etapa de injeção.

Berginc e outros [48] também avaliaram os efeitos dos parâmetros de injeção nas propriedades mecânicas do aço *AISI 316L* moldado por injeção. Para isto empregaram amostras no padrão ISO 3167 (empregado em testes com polímeros) produzidas com uma massa de injeção comercial à base de um pó com partículas menores que 45  $\mu\text{m}$  e  $D_{80} \leq 16 \mu\text{m}$ . A proporção de ligante na mistura foi de 50% em volume (~ 6% em peso). A experimentação considerou a velocidade de injeção (20 e 40 mm/s), a temperatura do molde (20 e 40 °C), a temperatura do ligante fundido (180 e 200 °C), a pressão de recalque (10 e 50 MPa), o tempo de recalque (3 e 7 s) e o tempo de resfriamento (15 e 30 s). Foi realizada uma extração térmica á vácuo (> 100 Pa) com uma taxa de aquecimento de 0,7 °C/min e a sinterização foi conduzida à 1360 °C por 30 minutos também à vácuo (1 Pa). Segundo os autores o estudo mostrou que a resistência à tração do material sinterizado é afetada pelos parâmetros de injeção principalmente pela pressão de recalque, pela temperatura da massa na moldagem e pela velocidade de injeção.

### 2.2.3 - A extração do ligante

Após a moldagem necessita-se fazer a remoção do ligante meticulosamente para manter a integridade do componente. Entre as técnicas mais empregadas estão a extração térmica, que é o método mais usado na atualmente, e a técnica de remoção por solvente que é mais rápida, ainda que o processo deva ser completado pela remoção térmica [12,13]. Outras técnicas serão abordadas sucintamente neste trabalho.

#### 2.2.3.1 - Extração térmica

A remoção térmica pode ser por degradação, evaporação, ou empregando um substrato poroso absorvente (fluxo capilar, descrito mais adiante). Em geral é realizada pelo aquecimento controlado do moldado desde a temperatura ambiente até em torno de 600 °C sob uma atmosfera de gases inertes, redutores ou oxidantes, podendo também ser vácuo (extração a vácuo, descrito mais adiante). Pode também haver mudanças de atmosferas em diferentes faixas de temperatura. O ar pode ser usado no início do processo de extração, mas, no caso de pós metálicos, deve ser substituído por gases inertes ou redutores antes da sinterização, pois os óxidos formados constituem um obstáculo a sinterização [12,13].

Inicialmente o moldado é uma peça maciça constituída de uma massa de pó dispersa numa matriz polimérica. À medida que vai ocorrendo a extração do ligante este material compacto vai se convertendo em uma massa porosa a qual pode exibir três tipos de estruturas: saturada (também chamada capilar, ocorre quando os poros e canais estão preenchidos com ligante líquido), funicular e pendular. O estado funicular é composto de um ligante líquido em contato com a fase vapor e se estende pelos poros interligados.

Conforme o ligante é removido, uma reserva isolada de ligante permanece como um anel em torno do ponto de contato entre as partículas formando as ligações pendulares [12,13,33]. Este fenômeno é muito importante para integridade e manutenção da forma do componente na etapa final de remoção do ligante, e passa então a ser substituído por pescoços (*necks*) de sinterização durante o aquecimento subsequente para a temperatura de sinterização. Sob aquecimento atmosférico a altas pressões, as colisões entre moléculas limitam a taxa de extração e o vapor de ligante se move controlado por permeação.

Então o tempo de remoção pode ser estimado pelo seguinte:

$$t = \frac{22,5H^2\phi^2 P \eta}{(P^2 - P_0^2)(1 - \phi)^3 D^2 F} \quad (2.10)$$

Onde:  $t$  é o tempo de extração,  $H$  é a espessura do corpo,  $\phi$  é o carregamento de sólidos,  $P$  é a pressão nos poros,  $P_0$  a pressão ambiente,  $\eta$  a viscosidade do vapor,  $D$  o diâmetro da partícula e  $F$  é a mudança de volume associada com a queima do ligante [13].

Shi e co-autores [49], usando um modelo para remoção do ligante de um moldado metálico, sem considerar as distorções, propuseram que o mecanismo de controle da taxa de extração é a difusão do monômero no meio poroso contendo ligante líquido e que o transporte gasoso apresenta menor influência na cinética de extração. Em seu trabalho constataram que o tempo total de degradação aumenta significativamente com o tamanho do moldado, estando de acordo com o já conhecido anteriormente, e segundo este o tempo varia insignificamente com o tamanho da partícula. O tempo de extração se prolonga com a redução da temperatura e a taxa também é reduzida à medida que ocorre a retração do moldado.

Shengjie e outros [50,51] usaram análise computacional baseada nas técnicas de elementos finitos e diferenças finitas para relacionar os fenômenos de transporte de massa e da deformação assim como as suas interações durante o processo de remoção. O trabalho revelou que pode haver uma distribuição não uniforme de resíduos de polímeros no moldado o que resulta num fluxo também não uniforme e ainda em deformação também não uniforme. Esta desuniformidade espacial em condições mais severas de processamento pode induzir deformações e até mesmo o colapso dos componentes.

Shengjie e colaboradores [52] fizeram uma simulação numérica da evolução das “ligações líquidas” na extração durante a qual estas evoluem do estado capilar para o estado funicular e finalmente para o estado pendular. Assim, relacionaram a manifestação destas forças com os estados de tensão e com o amolecimento do material à medida que a temperatura aumenta e o ligante é removido. Assim, descrevem que o efeito do amolecimento do ligante é mais forte que o efeito do enfraquecimento causado pela retirada do polímero. Isto reforça a premissa de que a

extração em temperatura mais baixa é mais indicada por contribuir com a prevenção de defeitos.

Jee e co-autores [53] através do emprego de termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de massa estudaram a cinética e os produtos da extração feita pela pirólise do PIB, usado como ligante para a injeção de pó de Ti. O monômero isobutileno foi identificado como o mais abundante produto da decomposição.

Li e co-autores [54] empregaram análise termogravimétrica e porosimetria de mercúrio no estudo da extração térmica dos ligantes de amostras injetadas com pó de aço AISI 316L. Trabalhando com atmosfera de H<sub>2</sub> e em vácuo, naquele estudo verificaram que sob vácuo a remoção é mais rápida e a evolução da estrutura porosa é bastante diferente da verificada em hidrogênio, sendo esta última mais fina e homogênea nas etapas iniciais, embora a estrutura final seja a mesma. A causa apontada para a diferença nos tempos de extração foi a pressão de vapor dos gases do ligante nos canais.

Numa pesquisa sobre o emprego de um ligante a base de parafina e polietileno de alta densidade (50% x 50%) na injeção de aço rápido na proporção de 68% de sólidos, usando extração térmica, Dobrzanski [55] trabalhou com atmosferas de argônio e com N<sub>2</sub> -10% H<sub>2</sub> tendo verificado melhores resultados com a última. Em seu estudo foi feita extração incompleta do ligante entre 450 e 500 °C para manutenção do teor de carbono e após a sinterização foi verificado que o aumento do carbono residual implicou na piora das propriedades mecânicas. Isto reforça a premissa do cuidado com que esta operação deve ser realizada.

#### 2.2.3.2 - Extração por solvente

Esta técnica de extração é bastante empregada em sistemas ligante óleo-polímero ou cera-polímero. O solvente deve dissolver apenas o óleo (ou a cera), deixando assim poros abertos para uma subsequente extração térmica enquanto o polímero permanece para manter a forma (*esqueleto* ou *espinha dorsal*) conforme ilustrado na figura 2.13. O óleo (ou a cera) e o polímero devem ser mutuamente insolúveis.

A extração química pode ser obtida por solvente líquido, por vapor ou ainda combinando as duas técnicas realizando uma exposição ao vapor seguida pela imersão no solvente líquido, conforme ilustra a figura 2.14. A remoção por vapor de

solvente pode ser feita em um vácuo parcial com uma baixa pressão parcial de um solvente de alta pressão de vapor tal como *freon* ( $\text{Cl}_2\text{CF}_2$  ou  $\text{Cl}_2\text{CFCF}_3$ ). Comumente se usa também etanol, cloroetileno, tricloroetileno, clorometileno, acetona, pentano, hexano e heptano. A água também pode ser usada com ligantes hidrossolúveis.

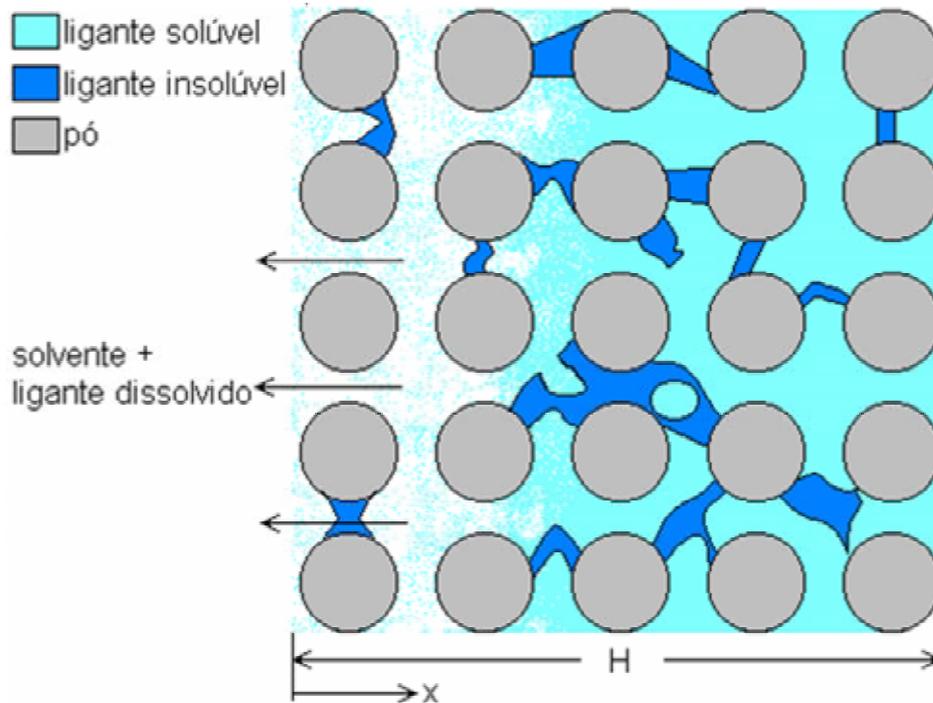


Figura 2.13 - Ilustração do processo de extração por solvente [14].

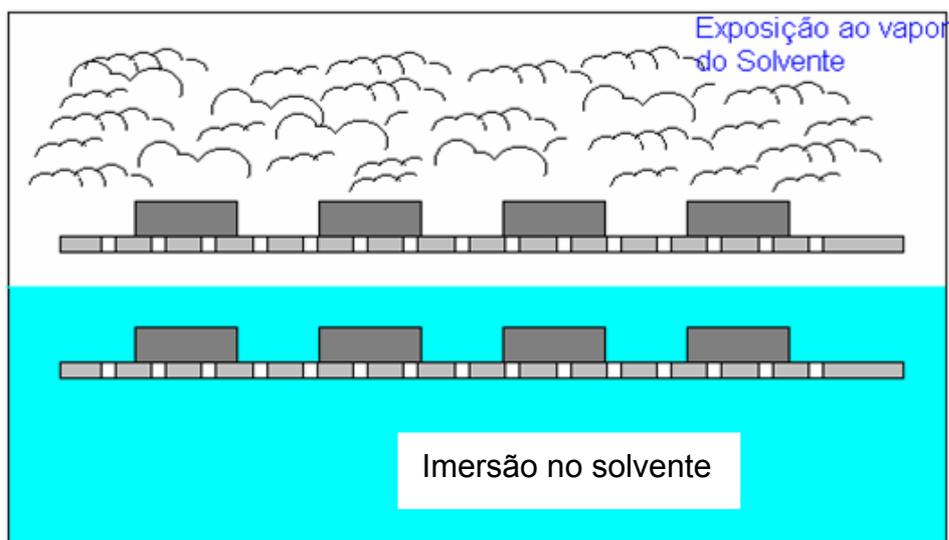


Figura 2.14 - Arranjo esquemático da extração em vapor seguida da imersão em solvente líquido [14].

O tempo  $t$  de extração depende da espessura do componente  $H$  e da temperatura absoluta  $T$  como segue:

$$t = \frac{H^2}{\beta} \ln\left(\frac{V_B}{1-\phi}\right) \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.11)$$

onde  $V_B$  é a fração de ligante a ser removida,  $\beta$  depende da solubilidade do ligante no solvente e  $\phi$  é a fração de sólidos. A quantidade  $Q$  é uma energia de ativação associada com a solubilidade do ligante no solvente e  $k$  é a constante de Boltzmann [13].

A fase solúvel deve constituir pelo menos 30% do ligante (usualmente é maior do isto) e precisa estar conectada à superfície. Em temperaturas mais elevadas o processo é mais rápido, mas há um limite acima da qual podem surgir defeitos nas peças. Este processo é aplicado aos ligantes tais como os constituídos de polipropileno, ou poliestireno, ou ainda polietileno misturados com óleo vegetal ou cera, como a parafina. O solvente é aquecido para aumentar a taxa de extração. Um componente de aproximadamente 10 mm de espessura deve permanecer imerso por quase 6 horas na faixa de temperaturas de 40 a 60 °C. O esqueleto polimérico é subsequenteemente removido por degradação térmica. Embora seja possível realizar a extração completa por solvente o mesmo não é feito, pois a massa de pó se desvaneceria [13].

Em trabalho realizado em amostras produzidas com pó de ferro carbonila e injetado com diferentes tipos de ligantes Lim e outros pesquisadores [56] mediram *in situ* a variação no comprimento das amostras durante a extração. Para isto usaram um dilatômetro à LASER projetado pelos autores especialmente para aquela pesquisa. Verificaram expansões lineares de 0,5% a 2% a qual depende do tipo de ligante, particularmente da parcela insolúvel e do tipo de solvente.

Nos experimentos de Lim foram empregados ligantes à base de polietileno de baixa densidade ou de polipropileno como esqueleto e parafina e ácido esteárico constituíram a parte solúvel. Como solvente foram testados o heptano e o hexano. Houve expansão com as duas modalidades de solvente a qual aumenta com a temperatura e com a quantidade de polímero esqueleto, mas diminui quando o solvente é o hexano. A taxa de extração aumenta conforme diminui a massa do polímero esqueleto.

Zhu e outros [57] aplicaram um modelo matemático baseado na *lei de Fick* para a difusão através de formas simples como placas espessas, cilindros e esferas. Na parte experimental, o método de extração adotado foi por solvente condensado (exposição ao vapor do solvente) e o pó empregado foi o metal duro WC-8% Co. Como ligante foram adotados a parafina como constituinte principal e tanto polietileno de alta densidade como polipropileno para o esqueleto. Adicionalmente apresentaram um método gráfico para prever o comportamento do processo de remoção. Ambos os métodos, numérico e gráfico apresentaram resultados condizentes com os valores experimentais obtidos.

Li e colaboradores [58] apresentaram um ligante á base de parafina, óleo e polietileno para emprego com o sistema Fe-2Ni. O material proposto apresenta, segundo os autores, as vantagens dos ligantes a base de parafinas e daqueles a base de óleo. A miscibilidade dos componentes e a característica do novo ligante foram analisadas assim como o seu desempenho. Como solvente foram testados  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 40 °C e  $\text{CHCl}_3$  a 65 °C. A taxa de extração obtida foi de 2 mm/h tendo o primeiro solvente apresentado melhores resultados. A adição de óleo reduziu a resistência à verde e o carregamento máximo de pó (que ficou em 60%), mas reduziu o torque na mistura e aumentou bastante a taxa de extração. Um sistema à base de cera-óleo-EVA com extração por  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  também foi testado, mas apresentou trincamento das amostras.

#### 2.2.3.3 - Extração por etapas combinadas

É comum combinar pelo menos duas técnicas de extração para reduzir o tempo de processo, conforme já visto anteriormente. Assim extração mais rápida de ligante é conseguida com sistemas multicomponentes os quais são removidos progressivamente de modo que uma quantidade suficiente de polímero permaneça para manter as partículas no lugar (esqueleto) até ser degradada durante a pré-sinterização. O componente a ser removido primeiro durante a extração pode constituir de 30% a 98% do ligante; 80% é considerado uma boa proporção [2,12]. A saída do ligante depende do seu fluxo através dos poros conectados à superfície, como mostrado na figura 2.13. Os poros são interconectados e suas dimensões dependem do tamanho das partículas e da peça [12,13,33].

Zu e Lin [59] realizaram um estudo estatístico usando o *método de Taguchi* [60] para otimização das propriedades mecânicas na moldagem por injeção de pós.

O material selecionado foi a liga W-4,9% Ni-2,1% Fe com o ligante sendo constituído de 50% de parafina, 25% de EVA, 20% de PP e 5% de ácido esteárico (em massa). A proporção de ligante na massa de injeção foi de 50% em volume. Como fatores mais importantes do experimento principal foram selecionados a temperatura do solvente na extração (heptano), e a atmosfera para extração térmica. Para a temperatura de extração do solvente foram escolhidas 50 °C, 55 °C e 60 °C. As distintas atmosferas empregadas foram: 20% H<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>; 50% H<sub>2</sub> - 50% N<sub>2</sub> e 100% H<sub>2</sub>. Como ciclo térmico do processo foi adotado um aquecimento a 5 °C/min até 300 °C seguido de uma hora de patamar, continuando com aquecimento a uma taxa de 3 °C/min até a temperatura de 550 °C na qual foi mantida em patamares de 2 horas, 4 horas e 6 horas. Ao final da extração os ciclos foram conduzidos com uma taxa de 10 °C/min à temperatura de 1500 °C onde permaneceram por 40 minutos para a sinterização.

A confirmação experimental feita com os níveis ótimos dos fatores preditos pelo experimento principal obteve para o material uma resistência à tração de 1100 MPa, alongação de 25% e dureza 64 HRA. Verificou-se que o teor residual de carbono de 60 ppm prejudicou a tenacidade da liga mais do que a sua própria resistência. A melhor temperatura encontrada para o solvente foi a de 55 °C, pois em 50 °C ocorreu teor mais elevado de carbono residual o que pode ter contribuído com o aumento dos defeitos, e a 60 °C é intensificado o efeito de distorção. O melhor tempo de extração por solvente foi de 8 horas e a taxa de remoção aumentou com a temperatura do solvente. A melhor condição verificada para atmosfera foi aquela contendo somente hidrogênio, possivelmente por contribuir mais com a redução do carbono residual e dos óxidos.

Omar [61] apresentou um estudo para remoção rápida de ligante no qual a operação foi realizada em duas etapas sendo uma por solvente e outra térmica. Trabalhando com pó de aço inoxidável *AISI 316L* (ABNT 316L) atomizado à gás com tamanho médio de partícula de 12 µm utilizou dois tipos de ligantes: um contendo 60% de parafina, 35% de polietileno e 5% de ácido esteárico; o outro constituído por 80% de polietilenoglicol e 20% de polimetilmetacrilato. Para o primeiro sistema de ligante obteve um ciclo em solvente empregando heptano a 60 °C por quatro horas, seguido da extração térmica com taxa de aquecimento de 3 °C/min a 15 °C/min e patamar à 440 °C por 4 horas.

Com o segundo sistema ligante foi realizada uma etapa de extração do polietilenoglicol usando água destilada a 60 °C como solvente e em seguida uma

extração térmica semelhantemente ao primeiro sistema. Não se verificou inchamento ou quebra das amostras em nenhum dos sistemas/roteiros embora uma pequena retração tenha sido observada após a extração por solvente em ambos os casos. Durante a remoção térmica as amostras foram encobertas com pó de alumina para evitar distorções. Devido à formação de grandes poros na fase de extração por solvente a remoção térmica pôde ser realizada de forma rápida sem introdução de defeitos. Desta maneira os ciclos obtidos, em torno de dez horas de duração, representaram uma considerável redução da duração do ciclo, segundo os autores.

#### 2.2.3.4 - Extração supercrítica

Consiste em aquecer e pressurizar o componente e o solvente até este último tornar-se supercrítico, condição na qual o vapor e o líquido têm igual densidade e são indistinguíveis. Assim, na extração supercrítica, o ligante não sofre mudança de volume. A extração supercrítica permite reduzir as quebras por tensões térmicas em altas temperaturas [12,13]. Os solventes empregados são o dióxido de carbono, o freon e o propano. As pressões de operação podem ser mantidas abaixo de 20 MPa e as temperaturas máximas podem ser menores que 100 °C. Subseqüentemente, o esqueleto polimérico é removido por aquecimento até altas temperaturas, não necessariamente sob pressão.

#### 2.2.3.5 - Extração catalítica

Esta técnica emprega um sistema ligante no qual um dos constituintes reage com a atmosfera sob efeito de um catalisador. Aqui a temperatura de remoção é mais baixa que o ponto de amolecimento do ligante e o mesmo permanece rígido para assegurar a retenção de forma do componente [12,13]. A reação depende da permeação de vapor do catalisador dentro dos poros e da permeação dos produtos da decomposição para fora dos poros. Isto pode ser obtido em atmosfera de nitrogênio à pressão atmosférica e temperatura próxima de 120 °C, usando o ácido nítrico como catalisador e um ligante à base de poliacetal.

A figura 2.15 ilustra o processo de extração catalítica. A temperatura de reação e a concentração de catalisador determinam a taxa de extração do ligante, a qual é usualmente próxima de 2 mm/h (profundidade medida da superfície do componente até a região de fronteira da extração em dado instante).

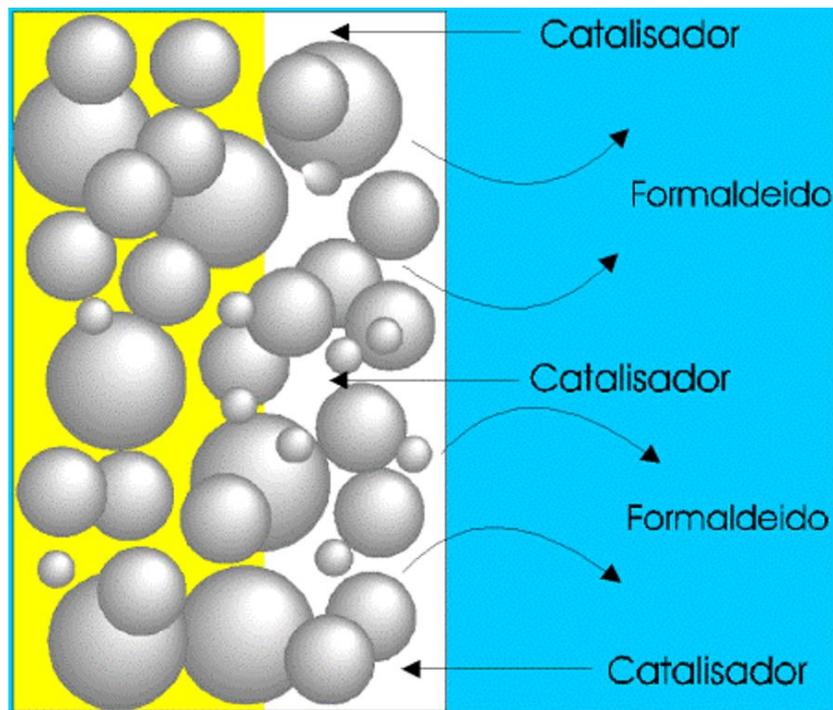


Figura 2.15 - Representação do processo catalítico [14].

A extração é realizada em reatores especiais que asseguram as taxas apropriadas de alimentação de ácido e taxas de fluxo apropriadas de nitrogênio a temperaturas próximas de 120 °C. O ligante remanescente, por exemplo, o polietileno, provê resistência ao componente (peça) para manuseio após a extração do poliacetal. Este polímero remanescente é degradado no ciclo de sinterização.

#### 2.2.3.6 - Extração a vácuo

A extração a vácuo depende da pressão de vapor e da difusividade dos constituintes do ligante, bem como da própria pressão no sistema [13,33]. É bastante usual a introdução de gás para arrastar os produtos da extração pela câmara de vácuo. A extração efetiva depende também da taxa de arraste, não somente da pressão. Quase toda a remoção ocorre depois que o ligante funde. O tempo de extração para um processo de difusão controlada sob condições idealizadas varia conforme a equação:

$$t = \frac{H^2}{2D\Delta P(1-\phi)^2} \frac{(M_w kT)^2}{V_M} \quad (2.12)$$

Na equação 2.12,  $t$  é o tempo de extração,  $H$  é a espessura do moldado,  $M_W$  é o peso molecular,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $\phi$  é o carregamento de sólidos,  $D$  é o diâmetro da partícula,  $\Delta P$  é o gradiente de pressão do vapor formado na superfície do corpo e  $V_M$  é o volume molecular do vapor [13].

### 2.2.3.7 - Extração por fluxo capilar

Nesta modalidade o ligante é extraído termicamente colocando-se o componente sobre um substrato poroso ou imergindo-o em um pó mais fino que o empregado na confecção das peças, conforme representado na figura 2.16. Os ligantes usados para extração por fluxo capilar costumam ser à base de ceras.

O componente e o substrato são aquecidos à taxa acima de 5 °C/min até temperatura de 250 °C na qual permanece até a remoção completa da cera. O esqueleto polimérico é degradado termicamente entre 450 °C e 550 °C e sai através dos poros da peça injetada. Esta técnica é empregada em peças grandes, podendo ser seguida da técnica com vapor de solvente antes de ser completada com extração térmica ou outro processo [13].

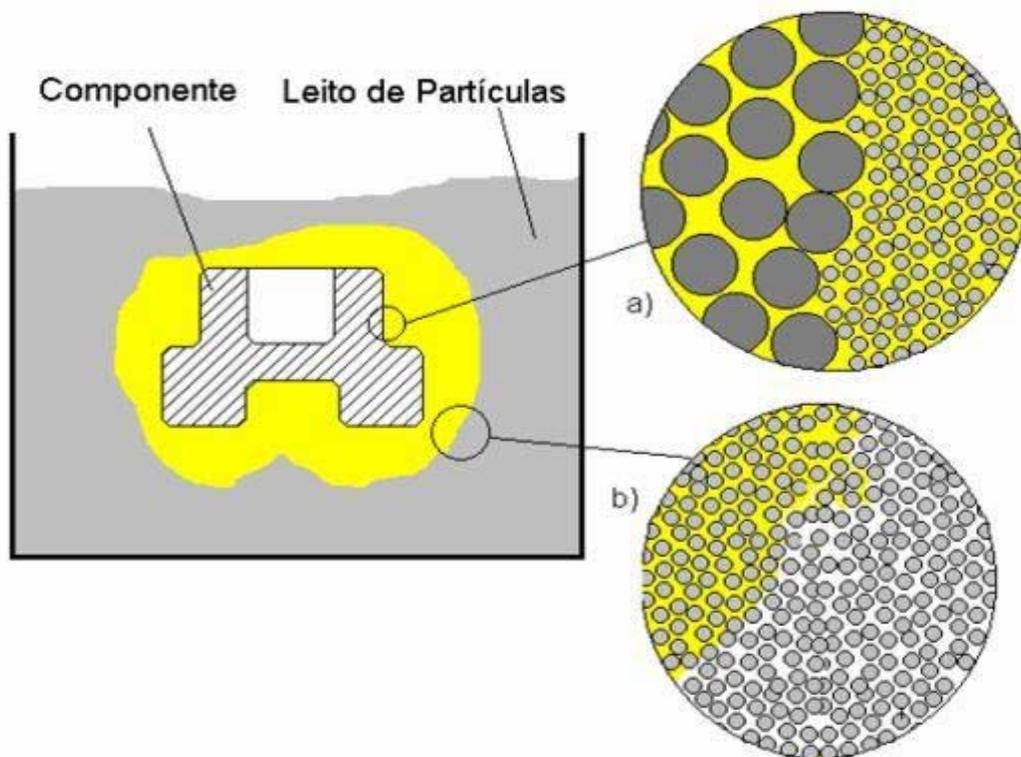


Figura 2.16 - Esquema da extração por fluxo capilar [14]. (a) Fronteira entre a peça e o meio poroso absorvente; (b) fronteira do meio poroso absorvente contendo ligante (extraído da peça) com o meio poroso ainda sem ligante.

Kim e colaboradores [62] estudaram o efeito do polímero usado como esqueleto na evolução da estrutura capilar durante a extração por fluxo capilar. Para isto usaram ligantes à base de parafina tendo o EVA ou a cera de polietileno como ligante remanescente. No início da extração, a transição no comportamento da estrutura capilar mostrou-se muito discreta devido à rápida redistribuição da parafina. Por outro lado, revelou também que, dependendo do polímero esqueleto, a transição da estrutura capilar pode ser significativamente alterada presumivelmente por causa da diferença de compatibilidade química entre os dois constituintes do ligante. Assim, uma compatibilidade limitada pode promover a transição do estado funicular para o estado pendular por causa da segregação do esqueleto pela parafina. Por fim, a pirólise somente pode ser iniciada após ser atingido o estado pendular.

Em outro trabalho, Kim e co-autores [63] elaboraram um estudo comparativo entre a evolução da estrutura porosa durante a extração por fluxo capilar e a extração por solvente. Nesta pesquisa empregaram ensaios de porosimetria de mercúrio e de perda de massa. O material usado consistiu de pó de nitreto de silício com tamanho médio de partícula de 0,5  $\mu\text{m}$ . O ligante foi composto de parafina, cera de polietileno e ácido esteárico moldados por injeção à baixa pressão (com 77% de pó na massa) e por compressão (com 74,5% de carga de pó). A extração por solvente foi realizada com n-butanol a 50 °C.

No trabalho de Kim, a remoção por fluxo capilar foi realizada com as amostras imersas em fino pó de alumina (0,35  $\mu\text{m}$ ) colocados dentro de um cadinho também de alumina. A temperatura de extração foi de 150 °C. A completa eliminação do ligante tanto das amostras extraídas por solvente quanto das por fluxo capilar foi realizada por extração térmica a 600 °C com diversos patamares intermediários de temperatura. Em suas análises, os autores verificaram comportamentos significativamente diferentes na cinética, na evolução da estrutura dos poros e na distribuição do ligante. A extração por solvente avança da superfície para o interior do moldado com uma frente formada por um estado pendular que separa a região do solvente removido daquela ainda completamente preenchida por ligante; com o tempo de processamento a taxa de extração cai na dependência de  $t^{-1/2}$ . Já a extração por fluxo capilar ocorre uniformemente através da amostra mantendo o ligante remanescente distribuído homogeneamente na peça. Foi verificada uma seqüência de quatro comportamentos distintos na taxa de remoção por fluxo capilar: i) Inicialmente ocorreu uma queda rápida na taxa de extração, com as ligações liquidadas no estado capilar; ii) depois a taxa permaneceu aproximadamente constante

durante o estado funicular; iii) seguiu-se um caimento suave no estado pendular e, iv) um caimento ainda mais suave no regime de evaporação e difusão. Houve significativa fragmentação na superfície das peças moldadas por injeção quando estas foram extraídas por solvente, o que não foi observado nas peças moldadas por compressão. O trabalho chama a atenção novamente para a importância da composição do ligante, particularmente para o tipo e quantidade do ligante que constitui o esqueleto.

#### 2.2.3.8 - Extração por plasma

É uma tecnologia inédita no mundo e que foi desenvolvida pelo LABMAT – UFSC (Laboratório de Materiais – Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina) [14] em parceria com a empresa Steelinject a qual faz parte do Grupo Lupatech, localizada em Caxias do Sul/RS [64].

A técnica utiliza a reatividade do ambiente de plasma para dissociar as moléculas orgânicas presentes nos ligantes. As amostras (peças) são posicionadas no anodo ou no potencial flutuante. Os elétrons energéticos gerados no plasma induzem a dissociação das macromoléculas orgânicas em radicais leves ( $C_xH_y$ ) por transferência de energia através de colisões inelásticas. O hidrogênio atômico, também gerado no plasma (reação:  $e + H_2 = e + H + H$ ), se combina com os radicais leves (exemplo:  $CH_3 + H = CH_4$ ) evitando a recombinação destes entre si. Os subprodutos gasosos gerados são eliminados pelo fluxo de gás usado no processamento (os gases mais utilizados são o  $H_2$  puro e misturas  $H_2 + Ar$ ). Estas condições associadas ao ambiente de plasma resultam em uma substancial redução do tempo de processamento e de consumo de gás e energia [65-67].

Estimativas indicam que o tempo necessário para a extração é reduzido em um fator 4 e o consumo de gás em um fator 10 quando comparado com a extração térmica normal em fluxo gasoso na ausência de plasma (processo *HTB* utilizado na Steelinject). Os maiores ganhos estão na produtividade do novo processo que se revelou três vezes maior e no fato de que, em função do ambiente de plasma, a técnica tem se mostrado significativamente mais limpa. Assim não são gerados resíduos sólidos no equipamento de extração, permitindo processar a sinterização, no mesmo equipamento. No processo normal, após a extração, as peças são esfriadas e condicionadas em outro forno para realizar a sinterização [66-69].

A tabela 2.1 mostra as vantagens do uso do plasma na indústria.

Tabela 2.1 - Comparação da produtividade e consumo entre o processo de extração convencional e o assistido por plasma na Steelinject [68].

Característica	HTB (convencional)	Extração assistida por plasma
Tempo total de extração	35 a 50 horas	12 a 20 horas
Consumo de hidrogênio	120 m <sup>3</sup>	23 m <sup>3</sup>
Consumo de energia elétrica	620 kWh	240 kWh

O novo processo apresenta determinados aspectos comuns ao processo térmico e, embora ainda não tenha sido comprovado, é provável que os fenômenos que acontecem no interior do componente durante o processo assistido por plasma, mais exatamente os fenômenos de evaporação, degradação, difusão e permeação sejam semelhantes aos do processo térmico convencional. Assim, a principal diferença pode estar ocorrendo na superfície do componente e na atmosfera do processo, estando de acordo com o que Martins [14] já apresentara em seu trabalho “Extração via Plasma de Ligantes de Peças Metálicas Moldadas por Injeção”, onde afirma também: “É perfeitamente viável a extração dos ligantes orgânicos utilizados no processo de moldagem por injeção num reator de plasma funcionando com uma descarga luminescente anormal”. Os experimentos de Martins foram conduzidos em escala laboratorial. Binder [70] realizou ensaios em amostras metálicas e verificou ser possível obter um controle adequado da microestrutura e do teor de carbono em ciclos de extração de ligante seguido de sinterização no mesmo equipamento.

Nestes estudos tem sido empregado um ligante multicomponente constituído principalmente de polipropileno e parafina sendo esta última removida pelo processo químico utilizando-se hexano como solvente; em seguida o processo por plasma remove o polipropileno. Diversas configurações de descargas elétricas foram empregadas nos estudos deste processo, como a de potencial flutuante esquematizada nas figuras 2.17 e 2.18, assim como diferentes níveis das variáveis envolvidas. Resumidamente, o que se presume é que o bombardeamento de elétrons contribui intensivamente para a dissociação das cadeias poliméricas (conversão em radicais C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) fazendo diminuir a pressão parcial de polímero evaporado e com isto aumentando o gradiente de potencial químico entre o corpo moldado e a atmosfera. Isto intensifica a taxa de evaporação do polímero que busca atingir a sua pressão de vapor, desta forma acelerando a saída do mesmo.

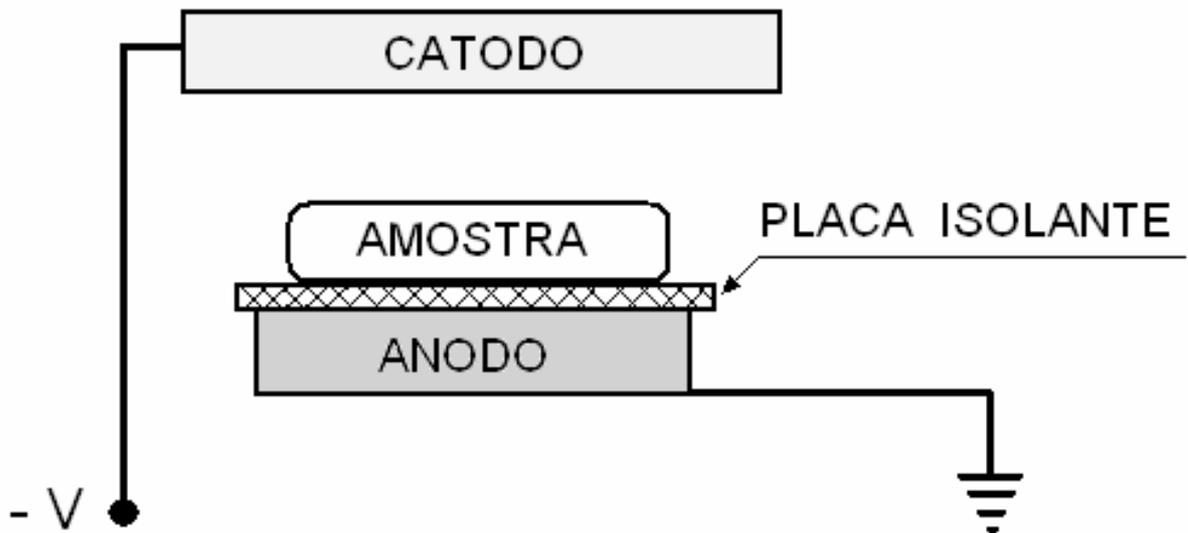


Figura 2.17 – Esquema da configuração *Potencial Flutuante*.  
 $-V$  é o potencial do cátodo  
 No anodo, por estar aterrado, o potencial é nulo.

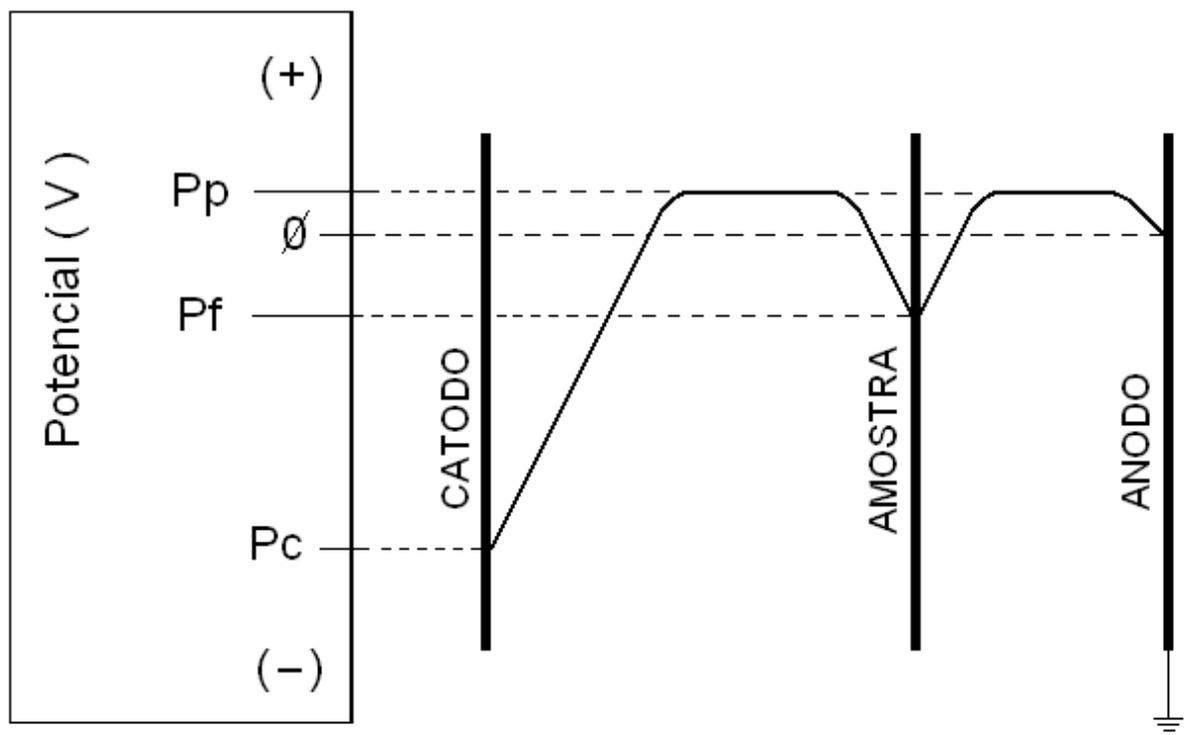


Figura 2.18 – Diagrama esquemático da distribuição do potencial na configuração *Potencial Flutuante*, onde:  $P_p$  é o potencial do plasma,  $P_f$  é o potencial flutuante (da amostra) e  $P_c$  é o potencial do cátodo. O anodo encontra-se aterrado e, portanto o seu potencial é nulo ( $\emptyset$ ).

A determinação dos valores dos parâmetros de processo que aperfeiçoem o ciclo ainda é objeto de estudos e é parte do escopo do presente trabalho. Como resultado ideal entende-se a conversão de todo o polipropileno em metano, como indicado na figura 2.19. Com isto, busca-se uma remoção completa e limpa, ficando o componente livre do ligante de fuligem, o equipamento também sem fuligem e/ou depósitos de resíduos de polímeros nas regiões frias e por fim, mas igualmente desejável, um ambiente externo limpo. Isto tudo combinado com ciclos de curta duração, economia de gás e de energia [65-73] apresentam prognósticos bastante otimistas sobre a possibilidade de obter em escala industrial os mesmos resultados obtidos em laboratório. Uma comparação entre os valores de 11,8 eV do potencial de ionização do hidrogênio atômico com os valores de ~ 3,6 eV da energia de ligação C - C e ~ 4,3 eV da ligação C - H indicam uma difícil atuação seletiva dos elétrons em quebrar apenas as ligações C - C como em princípio seria desejável.

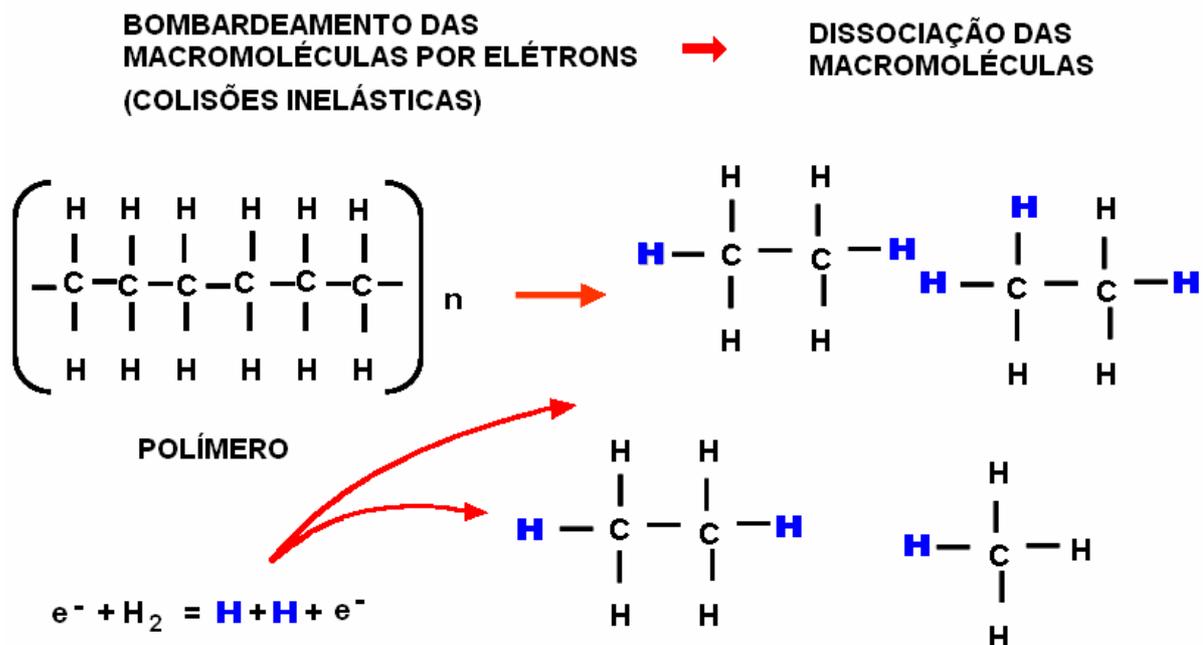


Figura 2.19 - Dissociação das moléculas pelos elétrons e ocupação dos radicais livres pelo  $H^+$ . Adaptado de KLEIN [65].

As quebras das ligações C - H são indesejáveis, pois podem formar fuligem; por outro lado a insuficiência na quebra das ligações C - C implica na deposição de resíduos de polímero nas regiões mais frias do reator e em casos extremos no sistema de bombeamento e controle de vácuo.

Martins [14] e posteriormente, Santos [74,75] apresentaram resultados da extração de polipropileno em diferentes configurações de descarga.

As figuras 2.20 e 2.21 mostram resultados obtidos por Santos [75] na evolução da remoção de ligante em diferentes configurações de descargas elétricas.

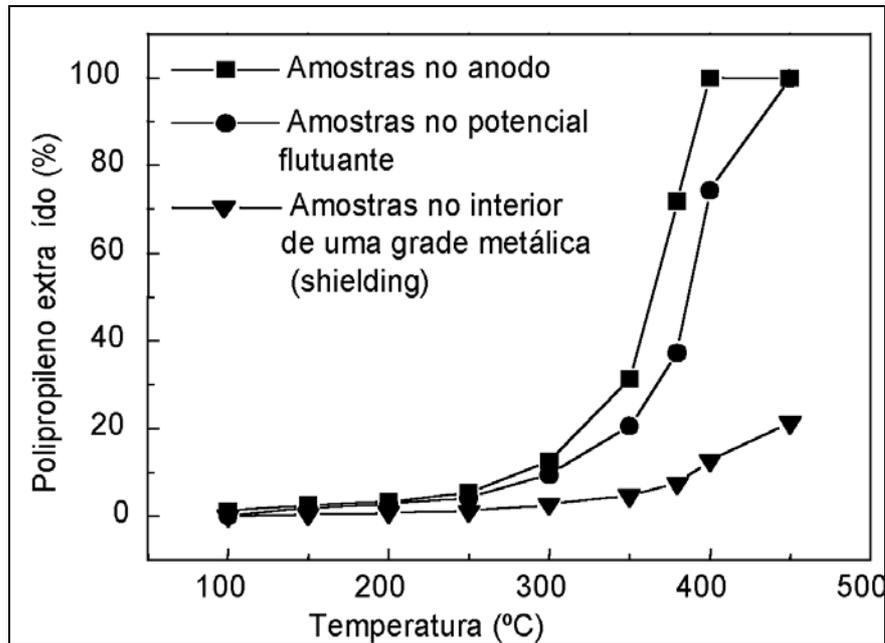


Figura 2.20 - Evolução da remoção de ligante com a temperatura [75].

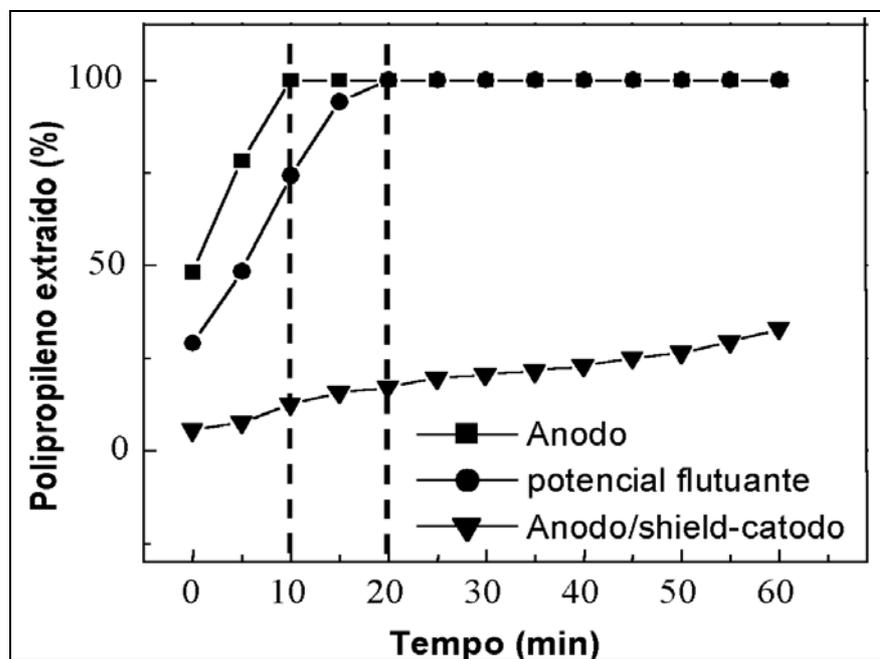


Figura 2.21 - Evolução da remoção de ligante para diferentes configurações de descarga [75].

O emprego das configurações potencial flutuante e anodo se mostraram melhores para a extração dos ligantes, visto que nestas ocorre maior interação entre os elétrons e o polipropileno [75].

O emprego de atmosfera de hidrogênio em um fluxo adequado permitiu melhores resultados pela maior oferta de  $H^+$  o que facilita a formação de hidrocarbonetos mais leves e voláteis. Fluxo muito intenso pode remover cadeias ainda muito longas para fora do plasma impedindo que seja quebrada em segmentos menores (idealmente até chegar ao  $CH_4$ ). Por outro lado um fluxo muito baixo acarreta insuficiência de hidrogênio, saturação de hidrocarbonetos na atmosfera ocasionando também condensação de resíduos nas regiões frias do reator ou ainda formação de fuligem por excesso de quebra das ligações entre carbono e hidrogênio.

Hassouni *et al* [76] estudaram o comportamento da relação  $H_2/CH_4$  na atmosfera do plasma, tendo sido demonstrada uma forte influência sobre a descarga.

Da Silva Sobrinho [27] empregou espectroscopia de massa no estudo dos gases residuais formados durante a extração de polipropileno via plasma em atmosfera de hidrogênio. Em seu estudo verificou a presença de vários compostos alifáticos e dificuldade na sua identificação, todavia constatou a presença de polipropileno, metano, acetileno e etano. Através da espectroscopia ótica o mesmo autor detectou a presença de radicais CH. Em seu trabalho, da Silva Sobrinho afirma que o final do processo de extração de ligante pode ser facilmente monitorado pelo acompanhamento da evolução do radical CH através da espectroscopia ótica e de diferentes íons pela espectroscopia de massa. Assim como nos processos térmicos convencionais o controle das taxas de aquecimento é muito importante mesmo tendo em vista que a redução do tempo de processamento seja desejável.

#### 2.2.3.9 - Requisitos de observância obrigatória

Independente do método adotado para a extração do ligante, determinadas condições devem ser atendidas obrigatoriamente no processo para evitar que danos sejam introduzidos nos componentes moldados, supondo que as etapas anteriores tenham sido realizadas adequadamente. Assim, a despeito de que estas já tenham sido comentadas, dada a sua importância para o êxito do processo fazem jus a uma ênfase as seguintes considerações sobre o processo de remoção:

##### - *Eliminação total do ligante*

A eliminação completa do ligante é realizada por degradação térmica (ou sob plasma), pois é necessária a substituição das ligações pendulares por pescoços de sinterização na fase final da extração. As taxas de aquecimento são variáveis e

dependem do material do esqueleto, da sua quantidade remanescente, da distribuição do tamanho de partículas, do fator de preenchimento do pó e depende também das dimensões da peça. Pode haver patamares de até mais de 12 horas. Existem componentes grandes moldados com pós muito finos que chegam a requerer mais de 14 dias de processamento [12,13]. Importante é que até o início da sinterização todo o ligante tenha saído.

#### *- Controle de resíduos*

Resíduos de carbono podem alterar muito as propriedades físico-químicas dos materiais moldados por injeção. Nos aços inoxidáveis podem formar carbonetos  $M_{23}C_6$  ou de outras modalidades conforme a constituição do aço [77]. Materiais magnéticos e metais reativos como o titânio são outros casos típicos. Eis o porquê da necessidade de remoção do ligante sem deixar resíduo [12,13]. Nóbrega Neto [78] observou que altos teores de carbono residual, proveniente do ligante polimérico em amostras de Fe-7Ni-P, alteram a cinética de sinterização. Observou também a formação de fase líquida em torno de 975 °C. Segundo Nóbrega Neto, a presença deste alto teor de carbono residual induz a formação de fosfetos de segunda fase nos contornos de grão; os fosfetos de alta dureza podem induzir a formação de microtrincas reduzindo consideravelmente a resistência mecânica da liga.

#### *- Manutenção da forma*

Durante a remoção do ligante, deve haver muito cuidado com a manutenção da forma do componente e com a sua integridade de um modo geral. Na moldagem de metais por injeção há uma grande variação dimensional associada ao processo de sinterização, 38% a 42% em volume, ainda assim os componentes devem atender os requisitos dimensionais e de forma quando prontos. Pode ser obtido um desvio padrão da variação dimensional de 0,1% e em peças maiores é possível um desvio padrão de 0,05%, desde que os parâmetros do ciclo de produção sejam bem controlados.

Variações podem ocorrer devido à etapa de extração, mas estudos estatísticos mostram que a maioria das dispersões dimensionais ocorre na sinterização, provavelmente por gradientes térmicos. Quando defeitos são ocasionados na etapa de extração a maioria deles ocorre no início ou no final deste ciclo [13].

Pascoali [32] verificou que injetados de pós atomizados a gás são mais propensos ao empenamento que os de pós atomizados à água, e verificou também que com amostras contendo fração volumétrica de sólidos máxima a anisotropia de retração tende a ser menor.

Shibo e outros [79] apresentaram uma proposta de ligante para a moldagem por injeção de pós da liga Ti-6Al-4V para o qual estudaram o comportamento na moldagem, extração e sinterização. O ligante proposto consistiu de 63% de parafina, 12% de polietileno glicol, 14% de polietileno de baixa densidade, 10% de polipropileno e 1% de ácido esteárico. O ligante apresentou uma boa compatibilidade com o pó; o carregamento crítico de pó foi de 72% em volume. O experimento foi realizado com 70% de carregamento de pó. Uma etapa de extração por solvente com duração de 6 horas foi realizada com uma mistura contendo heptano e etanol. Depois, uma etapa de extração térmica em argônio ou em vácuo ( $10^{-3}$  Pa) numa seqüência de rampas e patamares de temperaturas terminando com um patamar de uma hora em 600 °C. A extração em atmosfera de argônio apresentou mais baixo teor de carbono residual, todavia maior teor de oxigênio quando comparada com a extração a vácuo. A sinterização foi realizada sob vácuo ( $10^{-3}$  Pa) por 3 horas e a 1230 °C. As propriedades mecânicas do material após a sinterização ficaram equivalentes àquelas obtidas pelo processo compressão-sinterização. Foi obtida uma boa retenção de forma.

A preocupação com o processo integral é demonstrada também em trabalho de Barriere e equipe [80] que analisaram experimentalmente, empregando pó de aço inoxidável *AISI 316L* (ABNT 316L). Em seu trabalho modelaram computacionalmente e simularam o processo. Assim para a abordagem do fluxo da mistura bifásica usou a solução da equação de Navier-Stokes por elementos finitos. Para o preenchimento do molde usaram a formulação de Euler, com o objetivo de tentar detectar segregação o que causa retração anisotrópica. Para a extração empregaram o método térmico com duração de até 36 horas. Para a sinterização foi usado o modelo viscoplástico. Os resultados experimentais apresentaram boa concordância com a simulação numérica e obtiveram bons resultados dimensionais e nas propriedades mecânicas. Dutilly, Ghouat e Gelim [81] também fizeram uma análise por elementos finitos dos processos de injeção, de extração dos ligantes e de densificação no processo MPI. Empregando apenas leis empíricas e assumindo um modelo isotérmico e fluxo multifásico na injeção, constataram também a dificuldade gerada pelos gradientes térmicos no molde o que causa heterogeneidade da

viscosidade e conseqüente separação de fases. Este fenômeno posteriormente ocasiona retração desigual durante a extração do ligante e distorção do moldado após a sinterização. Para a sinterização foi adotado um modelo baseado numa formulação para grandes deformações combinada com uma lei para viscosidade não linear. Os resultados foram consistentes com as observações experimentais em termos de retração.

Omar e colaboradores [82] investigaram a influência da quantidade de polimetilmetacrilato em ligantes compostos contendo também polietilenoglicol na injeção de aço *AISI 316L* (ABNT 316L). Também aqui foi analisado o comportamento na moldagem, na extração e na sinterização. O PEG é solúvel em água e esta característica foi aproveitada para criar uma rede de poros aberta para a superfície o que permitiu a saída do PMMA por pirólise resultando em redução do tempo de extração. No trabalho foi mostrado que a redução de PMMA permite a injeção em temperaturas mais baixas, mas reduz a resistência e a rigidez do material à verde e exige mais tempo de resfriamento no molde de injeção. A redução de PMMA, todavia, aumenta a taxa de remoção do PEG. Após a sinterização foi verificado que o aumento do PMMA resulta em aumento da densidade e da dureza do componente.

Loh e German [83] empregaram um projeto fatorial  $2^4$  para estabelecer os parâmetros em MPI nas propriedades de retração nos sistema Fe–Ni, amplamente usados em MPI. Quatro parâmetros foram analisados simultaneamente: i) o modo de extração (solvente (heptano) X vácuo), ii) a taxa de aquecimento até a temperatura do patamar de sinterização (5 °C/min e 10 °C/min), iii) a temperatura do patamar de sinterização (1150 °C e 1250 °C) e iv) o tempo de permanência no patamar (40 min e 60 min). Amostras foram confeccionadas e medidas nas suas três dimensões, comprimento, largura e espessura, a verde e sinterizadas. Foi usada uma *análise de variância* com uso do *teste F* para definir o nível de significância de cada parâmetro na retração verificada em cada uma das dimensões [84]. Foi verificado que os quatro parâmetros têm efeito importante sobre a retração nas três direções embora de forma diferenciada. O efeito mais significativo na largura da amostra foi a temperatura do patamar seguida pela taxa de aquecimento, tempo no patamar e método de extração. No caso da retração na espessura a ordem de significância mostrada foi a taxa de aquecimento, a temperatura de patamar e o tempo de patamar. Não ocorreu interação entre os efeitos em ambos os casos anteriores, entretanto em relação à retração no comprimento houve significativa interação entre o método de extração e taxa de aquecimento. No geral a tendência para todos os

parâmetros em relação à retração foi similar. Assim, a retração diminuiu com o aumento da taxa de aquecimento, diminuiu com a redução da temperatura do patamar ou com a redução do tempo de patamar. Na retração verificada no comprimento e na largura a extração à vácuo gerou uma menor retração do que a feita por solvente, mas na retração da espessura o efeito mostrou-se contrário.

#### **2.2.4 - Sinterização**

A sinterização é um transporte de materiais termicamente ativado em uma massa porosa cuja força motriz é a diminuição da superfície específica com o crescimento do contato entre as partículas, retração do volume dos poros e arredondamento dos poros [2,12,30].

A sinterização em MPI é acompanhada por forte retração, consequência da densificação. É o tratamento térmico que confere a resistência mecânica aos componentes produzidos por metalurgia do pó e, especialmente em MPI, leva-os às dimensões finais. As ligações entre as partículas crescem pela movimentação dos átomos na matéria sólida. Em alguns casos pode haver também presença de fase líquida. A intensidade da movimentação atômica aumenta com a temperatura, então para induzir uma sinterização rápida, em MPI sinteriza-se em temperaturas próximas à de fusão [12,13]. Por esta razão, os aços são freqüentemente sinterizados próximo de 1250 °C, alumina próximo de 1600 °C e cobre em torno de 1045 °C.

A sinterização confere à massa de pó características como a dureza, resistência e outras propriedades de engenharia, incluindo ductilidade, condutividade elétrica, permeabilidade magnética, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Entretanto, estas propriedades são afetadas também pelo tempo em que o material é mantido em altas temperaturas; desta forma o cuidado com a elaboração dos ciclos é de grande importância para a obtenção de um produto final com as propriedades desejadas. Em MPI é comum a sinterização ser avaliada pela densidade do componente, a qual aumenta à medida que os poros são eliminados.

A retração é inerente ao processo MPI, contudo é necessário que seja homogênea e repetitiva, caso contrário não é possível atender as tolerâncias finais desejadas na produção. Com uma densidade de empacotamento alta e uniforme do pó na massa de injeção reduz-se a retração e minimiza-se uma fonte de distorção. Além disto, a sinterização é intensificada por uma densidade de empacotamento inicial alta, tanto porque há mais contatos entre partículas envolvidas no processo de

ligação quanto pelo menor volume de poros [13]. Devido ao efeito da retração em MPI outra forma comum de avaliar a sinterização é pela mudança dimensional linear, através da relação  $\Delta L/L_o$ .

A densidade de um componente do qual já tenha sido removido o ligante é freqüentemente chamada de *densidade marrom*, para restringir a expressão à *verde* para as peças apenas injetadas, ou seja, contendo todo o ligante. Alguns trabalhos, no entanto se referem aos corpos com ligante já extraído como sendo também à verde.

Assumindo que a retração na sinterização seja isotrópica, onde o componente densifica desde a densidade fracional marrom  $\rho_m$  (após a extração) até a densidade do sinterizado  $\rho_s$ , pode se estabelecer que [13]:

$$\rho_s = \frac{\rho_m}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_o}\right)^3} \quad (2.13)$$

#### 2.2.4.1 - Mecanismos básicos de sinterização

A sinterização ocorre no estado sólido pela movimentação de átomos para formar as ligações entre as partículas [2,12,13,30]. Devido ao tamanho muito reduzido das partículas empregadas na MPI e, portanto à grande área superficial e às superfícies altamente encurvadas a elas associadas há uma grande força motriz para a sinterização no início do processo, que vai reduzindo à medida que o processo evolui. Durante a sinterização diferentes mecanismos de movimentação atômica atuam no material.

- *Difusão superficial*: os átomos movem-se ao longo da superfície das partículas. Provavelmente a difusão superficial ocorre durante todo o processo de sinterização, mesmo a baixas temperaturas, principalmente em pós muito finos e no primeiro estágio de sinterização, quando a superfície específica é ainda muito alta.

Durante os estágios intermediário e final de sinterização a difusão superficial, pode controlar a esferoidização dos poros [12]. A difusão superficial requer as menores energias de ativação de todos os tipos de difusão, e embora esta produza

pouca densificação, pode ser dominante em temperaturas inferiores. Portanto, um aquecimento muito lento pode consumir força motora de sinterização com pouca densificação [12,13,30].

- *Difusão em contorno de grão*: os átomos movimentam-se ao longo dos contornos de grãos. Também a difusão em contorno de grão é um mecanismo de difusão presente já em baixas temperaturas. Sua energia de ativação fica entre a difusão superficial e a difusão volumétrica. A difusividade atômica depende do ângulo entre grãos adjacentes; entretanto os contornos de grãos não são uniformes. Assim, o estabelecimento de sua energia de ativação e o coeficiente de difusão é estimativo. Além da ação como caminho de difusão, contornos de grão são sumidouros para fluxos de vacâncias oriundas dos poros durante a difusão volumétrica, que são mais importantes para a retração dos poros nos estágios intermediário e final de sinterização [12,13].

A difusão em contorno de grão é muito importante na MPI. Por esta razão, o crescimento de grãos é um inconveniente na sinterização. Assim, durante a sinterização é desejável que os poros fiquem ancorados nos contornos de grão. Existe um movimento dos contornos dos grãos associados ao seu crescimento. Isto requer que os poros também sejam móveis para se manterem unidos aos contornos de grãos. Ocorre que o aquecimento muito rápido pode provocar uma separação dos contornos de grão dos poros resultando em menor densificação. O balanço entre tais efeitos pode ser obtido por taxas controladas de aquecimento. Um ótimo ciclo de sinterização para densificação através do controle da microestrutura consiste num aquecimento rápido a baixas temperaturas de sinterização, seguida por aquecimento lento em temperaturas intermediárias, onde a densificação é ativa enquanto o crescimento de grão é retardado, terminando com um curto intervalo de manutenção em alta temperatura [13,30].

- *Difusão volumétrica*: os átomos deslocam-se dentro do reticulado. A difusão volumétrica por vacâncias parece ser dominante em muitos casos práticos. Apesar de sua alta energia de ativação [12] esta supera os mecanismos de superfície e de contorno de grão a altas temperaturas e altas densidades de sinterização, quando a áreas de superfície interna torna-se reduzida.

Gradientes de vacâncias existem entre o reticulo não distorcido e as superfícies encurvadas como as bordas dos poros. Também entre superfícies tendo

diferentes curvaturas e entre partes distorcidas e não distorcidas do reticulado, ocasionando o fluxo difusional [2,12,13,30]. A equação 2.14 pode ser usada para estimar a concentração de discordâncias,  $C$ , logo abaixo das superfícies encurvadas considerando a concentração de discordâncias de equilíbrio  $C_0$ , a energia de superfície  $\gamma$ , O volume atômico  $\Omega$ , a constante de Boltzmann  $k$  e a temperatura absoluta  $T$ .

$$C = C_0 \left[ 1 - \frac{\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (2.14)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  são os raios principais de curvatura de uma superfície encurvada, conforme indicados na figura 2.22.

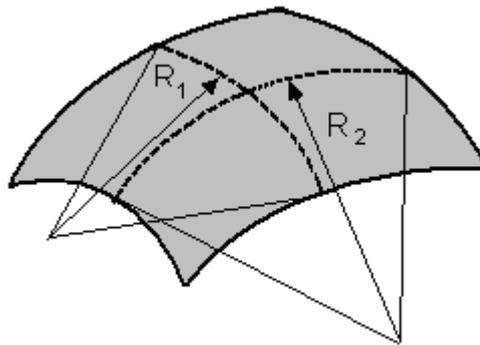


Figura 2.22 - Raios principais de curvatura numa pequena região de uma superfície curva,  $R_1$  e  $R_2$ . (Adaptado de GERMAN [2]).

Sob as superfícies côncavas, as concentrações de discordâncias são maiores que a de equilíbrio, enquanto sob as superfícies convexas são menores. A *Primeira lei de Fick* pode ser aplicada para avaliar a taxa de sinterização através do fluxo  $J$  de átomos (ou de vacâncias) no reticulado [30].

$$J = -D_V \frac{dC}{dx} \quad (2.15)$$

onde:  $D_V$  é a difusividade e  $dC$  é, neste caso, o gradiente de concentração de vacâncias ao longo da distancia  $dx$ .

Aqui é importante lembrar que o número de vacâncias assim como a sua mobilidade depende da composição e da temperatura do material. Vacâncias podem

migrar entre poros, conduzindo a um crescimento dos poros maiores enquanto os poros menores retraem [2,13,30]. Discordâncias podem ser efetivas tanto como fonte quanto como sumidouro de vacâncias. O aparecimento de altas concentrações de discordâncias na área do pescoço durante os estágios iniciais de sinterização confirma sua importância na sinterização. Elas provêm uma área de difusividade aumentada e de baixa viscosidade nos contatos entre partículas o que pode causar movimento de rotação de partículas inteiras [12,30]. Em ligas e materiais compostos há também geração de vacâncias para a neutralização das cargas dependendo da estequiometria do material [13], assim o efeito do potencial químico também deve ser considerado.

- *Evaporação-condensação*: os átomos movimentam-se através dos poros. Devido às baixas pressões de vapor dos materiais comumente produzidos por metalurgia do pó, este mecanismo de transferência de matéria não é dominante na maioria dos processos convencionais conhecidos, embora para compostos de baixa energia de sublimação este mecanismo não deva ser ignorado, como no chumbo, onde pode tornar-se dominante [30].

- *Ativação da sinterização*: Embora não constitua propriamente um mecanismo básico de sinterização, a ativação da sinterização pode ser feita de diversas formas. Assim, este efeito pode ser obtido com presença parcial de fase líquida a qual ativa a sinterização contribuindo na densificação [2,12,13,30,31]. O líquido pode persistir durante toda a etapa de alta temperatura do ciclo de sinterização, ou pode ser transiente. Pode também a fase líquida ser formada pela fusão de um único constituinte ou através da formação de eutéticos.

Em MPI é comum o emprego de pós constituídos de uma mistura de componentes com composição química diferente, pois permite a ocorrência de fase líquida transiente, assim como uma fácil mudança de composição das ligas. Nestes casos, deve ser aplicado um ciclo térmico que promova a homogeneização da composição obtendo assim a liga com a microestrutura desejada. Algumas vezes a taxa de interdifusão entre os constituintes é mais baixa que a taxa de densificação. Assim, se a sinterização for feita num tempo demasiadamente curto ou ocorrer a temperaturas muito baixas, a microestrutura final consistirá de uma mistura de fases, muitas vezes prejudicial ao produto [13,30,31].

Os principais mecanismos de transporte de massa na sinterização estão representados esquematicamente na figura 2.23.

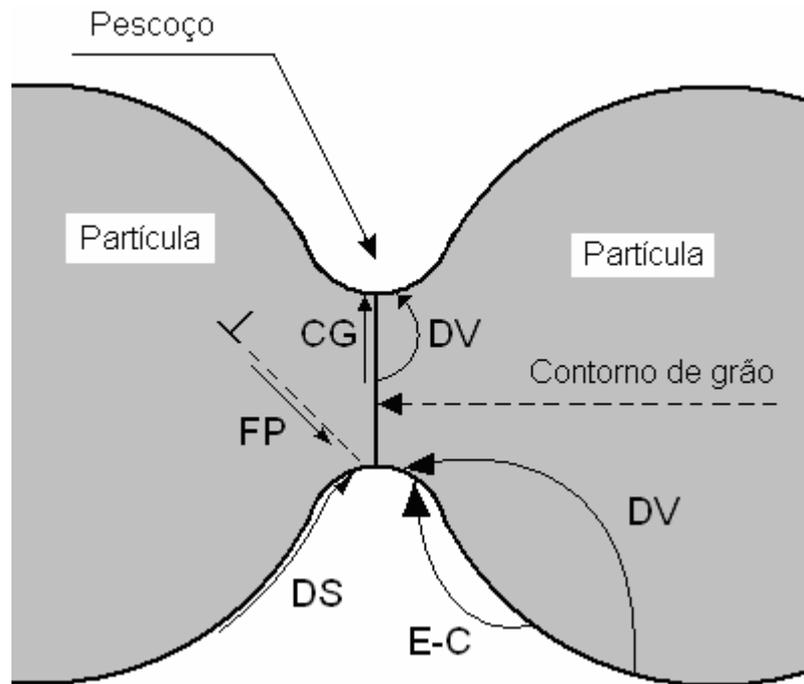


Figura 2.23 – Representação esquemática dos mecanismos de difusão (Adaptado de PAVANATI [29]): E-C – evaporação e recondensação; CG – difusão em contorno de grão; DV – difusão volumétrica; DS – difusão superficial; FP – fluxo plástico

#### 2.2.4.2 - O fenômeno de sinterização

Uma análise termodinâmica da região de contato entre superfícies curvas mostra que a borda côncava está sujeita a tensões de tração ( $\sigma$ ) de acordo com a equação de Laplace [2,12,30]:

$$\sigma = \gamma \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (2.16)$$

Ou para  $x/a \ll 1$  e  $\rho \ll x$

$$\sigma = \frac{\gamma}{\rho} \quad (2.17)$$

Nestas equações  $\gamma$  é a energia de superfície,  $x$  é raio do pescoço,  $a$  é o raio da partícula e  $\rho$  é o raio de curvatura do pescoço.

A figura 2.24 ilustra esquematicamente a atuação das tensões de Laplace na região do pescoço de sinterização entre duas partículas ainda no início do processo de sinterização, e em torno dos poros já isolados de um material cuja sinterização está mais avançada.

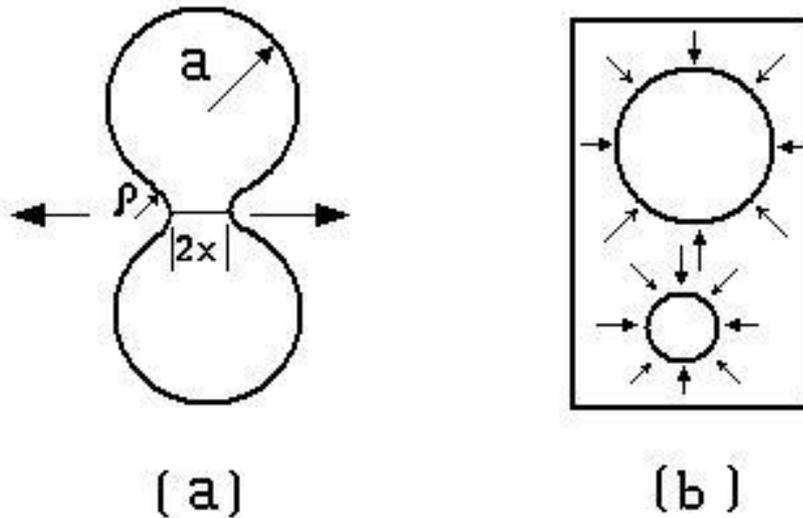


Figura 2.24 - Tensões de Laplace no material. (a) No pescoço entre duas partículas. (b) Em torno dos poros. Adaptada de THÜMLER [12].

Quando  $\sigma$  excede uma tensão crítica do material o pescoço vai crescer por fluxo plástico ou viscoso [12]. Em um material com porosidade esférica, os poros estão sujeitos a uma tensão compressiva dada por:

$$\sigma = \frac{2\gamma}{r_{\text{poro}}} \quad (2.18)$$

Além disto, sob a superfície côncava há um excesso de vacâncias ( $\Delta C$ ) sobre a concentração de equilíbrio ( $C_0$ ) conforme a equação de Thomson-Kelvin, citado por THÜMLER [12].

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\gamma V_0}{RT \rho} \quad (2.19)$$

Há também uma reduzida pressão de vapor ( $-\Delta P$ )

$$-\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\gamma V_0}{RT \rho} \quad (2.20)$$

onde  $V_0$  = volume molar,  $R$  = constante universal dos gases,  $T$  = temperatura em K e  $P_0$  = pressão de vapor sobre a superfície plana.

Isto promove uma difusão de vacâncias para as regiões de baixa concentração de vacâncias (superfícies planas ou convexas) ou para sumidouros de vacâncias como os contornos de grão, e pode também causar um transporte isotérmico via fase gasosa.

#### 2.2.4.3. Estágios da sinterização

O fenômeno de sinterização pode ser dividido em três estágios, conforme descritos resumidamente a seguir:

- *Primeiro estágio.* Os contatos entre partículas são transformados em pontes sinterizadas, os *pescoços*, que são como microsoldas no contato entre as partículas. De acordo com um modelo experimental o pescoço cresce seguindo uma lei exponencial do tempo [12]. Durante este estágio as partículas do pó permanecem discretas. Contornos de grão são freqüentemente formados entre duas partículas adjacentes. Os centros das partículas se aproximam apenas levemente, ocorrendo pouca retração [2,12,30].

- *Estágio intermediário.* Baseado no esquema da figura 2.24, quando a razão  $x/a$  excede certo valor após um forte crescimento do pescoço, as partículas começam a perder suas identidades. Persiste ainda a rede de poros formada na moldagem, embora diminuindo progressivamente, e ocorre crescimento de grãos, que resulta em uma nova microestrutura. Os poros usualmente estão nos contornos de grão e são interconectados entre si e com a superfície. A maior parte da retração ocorre neste estágio [2,12,30].

- *Estágio final.* Quando é atingida de 90 a 95% da densidade teórica, a proporção relativa de poros fechados aumenta rapidamente. Os poros isolados tornam-se crescentemente esferoidizados. Em casos onde os gases não difundem para fora, eles ficam presos na porosidade a qual não poderá mais ser reduzida. Quando os poros são essencialmente vazios (sinterização a vácuo), ou os gases aprisionados difundem facilmente na matriz sólida, uma lenta densificação pode ocorrer posteriormente, especialmente em microestruturas de grãos refinados [2,12,30].

A figura 2.25 ilustra esquematicamente os três estágios de sinterização.



Figura 2.25 – Desenho esquemático representando os estágios de sinterização. Adaptado de German [13] por Pavanati [29].

#### 2.2.4.4. Influência dos parâmetros de sinterização

A maior parte da retração ocorre no primeiro período de tempo, especialmente em altas temperaturas e com pós finos. Devido à grande influência da temperatura a opção por tempos mais longos e temperaturas mais baixas só é vantajosa em pouquíssimos casos. O abaixamento da temperatura e o uso de pós mais grosseiros incorrem em prejuízo da densificação [12].

Uma análise de outras propriedades desenvolvidas durante a sinterização indica que a condutividade elétrica de corpos feitos a partir de pós metálicos evolui até mesmo a muito baixas temperaturas de sinterização, enquanto outras propriedades são praticamente imutáveis. Algum crescimento de pescoço ocorre neste estágio por difusão superficial juntamente com a redução de filmes de óxidos. A resistência mecânica é efetivamente desenvolvida a altas temperaturas. A resistência pode ainda diminuir, com o aumento da temperatura de sinterização devido ao crescimento dos grãos, enquanto a elongação pode ainda aumentar.

A densidade do sinterizado aumenta somente em temperaturas mais altas, exceto durante a sinterização de pós muito finos [12].

Algumas vezes o termo sobre-sinterização (em inglês *over-sintering*) é usado quando um tempo muito longo ou uma temperatura muito alta pode ocasionar propriedades indesejáveis, tais como o crescimento dos grãos, a impossibilidade de aumentar a densidade ou a resistência, o aprisionamento de gás nos poros recém criados, a falta de precisão dimensional, etc. As razões podem ser diferentes, dependendo do produto sinterizado, podendo incluir a ocorrência de quantidade indesejável de fase líquida em sistemas multicomponentes.

Outra característica importante é ocorrência de porosidade aberta em um corpo sinterizado, dependendo da porosidade total. Este aspecto é mostrado na figura 2.26. Quantidade significativa de poros abertos aparece ao longo da faixa de porosidade de 15% à 12% mas eles desaparecem quando o volume de poros fica abaixo de 7% [12,30]. Isto é especialmente importante no processamento de materiais como os aços inoxidáveis, pois a porosidade aberta permite o acesso de meios corrosivos ao interior do material agravando os ataques por corrosão [84]85.

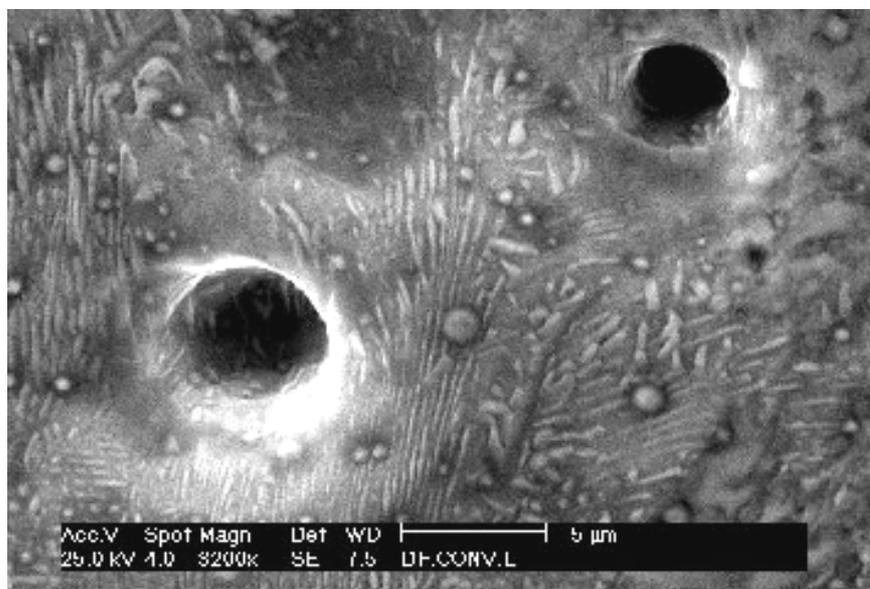


Figura 2.26 – Micrografia, por MEV, mostrando poros abertos para a superfície em uma peça produzida por MPI (25 kV, 3200 x; a escala corresponde a 5  $\mu\text{m}$ ).

O processo de corrosão em peças sinterizadas ocorre preferencialmente nos poros e nos contatos gerados entre as partículas na sinterização, e mesmo um processo como a nitretação por plasma não pode ser usado para selar poros [23].

Materiais sujeitos a solicitação por fadiga também são prejudicados pela presença de poros.

#### 2.2.4.5. Sinterização assistida por plasma

Esta técnica, desenvolvida no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, explora as propriedades especiais de um ambiente de plasma, como a presença de espécies quimicamente mais reativas na atmosfera e a ativação adicional dos mecanismos de sinterização devido às colisões de íons energéticos sobre a superfície dos componentes [66,85]. As intensidades destes efeitos dependem dos parâmetros e configurações das descargas conforme é descrito na seqüência.

Groza e Zavaliangos [86] mencionam que os métodos menos convencionais para ativação da sinterização são pesquisados em diversas partes do mundo motivados pela sua capacidade de consolidar uma grande variedade de materiais até altas densidades em tempos curtos e com redução de etapas de processo. Em seu trabalho citam Muzart, Klein e outros pesquisadores do LABMAT, fazendo referência ao processo de sinterização via plasma desenvolvido no Brasil (*plasma sintering*).

Nesta linha de pesquisa, Neves [87] demonstrou ser possível manter o teor de carbono nos aços obtidos por injeção de pós e sinterizados por plasma, mantendo teores menores que 2% de metano numa mistura gasosa Ar-H<sub>2</sub>. Porém adverte sobre a necessidade do rígido controle da composição da atmosfera para prevenir a formação de fase líquida. Mafra [85] pesquisou a sinterização por plasma de aço inoxidável *AISI 316L* moldado por injeção em atmosfera Ar-H<sub>2</sub> e propôs que pode haver uma maior oferta de hidrogênio atômico para teores de hidrogênio de 10% a 30%. A manutenção de um patamar isotérmico a 900 °C por 30 minutos contribui para uma melhor sinterização devido à redução dos óxidos na superfície das partículas. Mafra [85] verificou também um alto grau de densificação superficial nos moldados sinterizados por plasma.

Escobar [88] verificou uma ativação da cinética de densificação durante a sinterização de metal duro empregando uma descarga luminescente anormal, em parte devido à eficiente redução dos óxidos, mas também pelo maior controle da atmosfera de sinterização. No mesmo trabalho mostrou ser viável a manutenção do teor de carbono no metal duro pela adição de metano na mistura gasosa; mostrou também ser possível a formação de revestimentos sobre o metal duro simultaneamente à sinterização. A constituição destes revestimentos depende do material do cátodo, da composição da atmosfera e da temperatura.

Cardoso [89] empregou um cátodo de níquel para estudar o processo de deposição de elementos de liga sobre amostras de ferro. Para isto aplicou um método de modelagem numérica e seu trabalho evidenciou a extrema complexidade dos processos de deposição em plasma. O estudo experimental mostrou uma dependência linear da taxa de deposição de átomos de níquel pulverizados com a tensão da fonte na faixa estudada (500 V a 700 V) assim como uma taxa de deposição constante ao longo do tempo.

Lourenço [90] mostrou a viabilidade do uso de descarga luminescente anormal em diferentes configurações para a sinterização de componentes metálicos. Demonstrou também que a porosidade superficial das amostras sinterizadas com as amostras no cátodo é fortemente dependente da energia dos íons que as atingem assim como o tempo de pulso. Lourenço [90,91] também constatou o efeito de ativação da sinterização na superfície das amostras causando o selamento da porosidade superficial sem causar, no entanto, densificação adicional do corpo.

Pavanati [29] mostrou em seus estudos que pode haver um crescimento de grão acentuado em amostras sinterizadas por plasma, podendo ficar uma ordem de grandeza acima das amostras processadas em forno convencional. Realizando simultaneamente sinterização e enriquecimento superficial de cromo em amostras de ferro puro, propôs que a estabilização da fase  $\alpha$  proporcionada pela presença do cromo contribui para a ativação da sinterização superficial. A figura 2.27 mostra os resultados obtidos por Pavanati com sinterização por plasma.

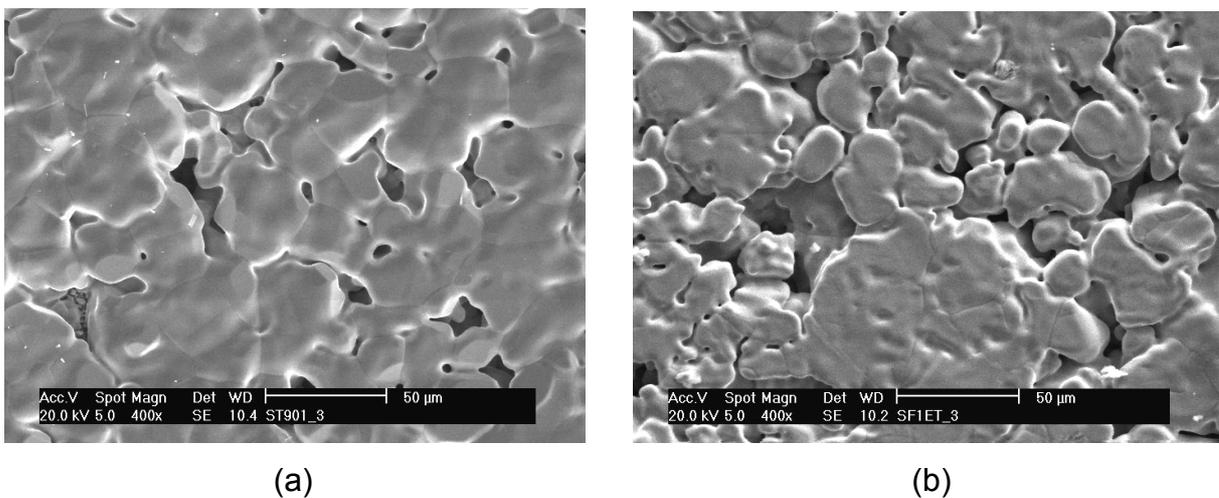


Figura 2.27 - Micrografias das superfícies sinterizadas por plasma por Pavanati [29].  
(a) superfície com enriquecimento de cromo;  
(b) superfície sem enriquecimento de cromo.

Para a realização do experimento Pavanati empregou um cátodo de aço inoxidável ABNT 430 para o enriquecimento da superfície da amostra com cromo durante a sinterização. Para a contraprova usou um cátodo de aço ABNT 1020 com o qual não ocorria o enriquecimento. É bastante evidente o maior fechamento da superfície com enriquecimento simultâneo à sinterização. Com exceção da diferença do material do cátodo os ciclos de sinterização foram conduzidos sob as mesmas variáveis.

### **2.2.5. Otimização dos parâmetros nos processos de Moldagem de Pós por Injeção.**

As pesquisas têm demonstrado que o sucesso final de fabricação por MPI depende do êxito de cada uma das etapas de processamento: a escolha das características do pó e do ligante, o método de mistura e granulação, do projeto do molde e dos parâmetros de injeção, da técnica de extração (ou técnicas) e por fim da sinterização, incluindo nesta última a rampa de aquecimento. Estas etapas não devem ser pensadas isoladamente uma vez que cada uma interfere no comportamento da subsequente refletindo no resultado final. Só para exemplificar, ao se projetar (ou selecionar) um determinado tipo de ligante é necessário que já se tenha em mente o processo de injeção e também o de extração. Frequentemente um ligante pode ser facilmente injetado, todavia difícil de ser extraído (ou vice-versa).

Outro aspecto a ser considerado é a viabilidade econômica que muitas vezes pode ser expressa em termos de tempo de execução. Industrialmente não basta que um processo seja exeqüível, é necessário também que seja viável. Por isto, indústrias e centros de pesquisa trabalham em busca das melhores combinações dos parâmetros. Esta forma de abordagem esteve presente em inúmeros estudos incluindo algumas das pesquisas citadas no presente trabalho. Sob o aspecto tecnológico, a visão geral do processo é uma necessidade frente à grande competitividade existente atualmente no mercado, no qual pequenas perdas de eficiência nos processos podem representar a exclusão do mesmo. Portanto, esta mesma tendência deve ser acompanhada pelos grupos de pesquisa aplicada, particularmente no campo da moldagem de pós por injeção, MPI.

## CAPÍTULO 3 – PROJETO E CONSTRUÇÃO DE REATOR PLASMA-RESISTIVO

Este capítulo comporta uma breve revisão bibliográfica sobre metodologias de projeto de equipamentos e apresenta, de forma sucinta, o desenvolvimento de um reator de plasma capaz de atender as necessidades operacionais e de pesquisa desta tese, bem como, viabilizar o processo de extração e sinterização assistidas por plasma em um único ciclo térmico. Já foi mencionado que nenhum dos equipamentos disponíveis permitia o controle das diversas variáveis, isoladamente ou em conjunto, sem afetar o ciclo térmico do processo. Este fator tornou obrigatória esta etapa do trabalho. Assim, aqui é mostrada a metodologia empregada para a realização do projeto, as soluções adotadas, as fases de fabricação e montagem do equipamento, bem como, os resultados dos ensaios de homologação do mesmo.

### 3.1 - METODOLOGIA DE PROJETO

A aplicação de uma metodologia de projeto no desenvolvimento do novo reator foi necessária porque nos níveis de competitividade atuais um processo que deve culminar na geração de novos produtos vai além de simplesmente cálculos, dimensionamentos de componentes mecânicos e especificação de itens em geral. Trata-se de uma conduta ampla que envolve relações com os demais setores do laboratório, empresa (ou entidade em geral) e também com o mercado (cliente, fornecedor, financiador, fomentador, concorrente) [92].

Uma metodologia desenvolvida por Pahl e Beitz, citados por diferentes autores [92-95], corresponde em estabelecer uma seqüência de fases que são:

- Definição da tarefa*
- Geração do conceito*
- Leiaute preliminar*
- Leiaute definitivo*
- Detalhamento*
- Documentação*

O NEDIP (Núcleo de Desenvolvimento Integrado de Produtos, EMC/UFSC), fez uma adaptação desta metodologia na qual identificou as fases mais importantes como sendo:

- *Projeto Informacional*
- *Projeto Conceitual*
- *Projeto Preliminar*
- *Projeto Detalhado*

Cada uma destas etapas será descrita sucintamente a seguir.

### **3.1.1 - Projeto informacional**

Nesta primeira etapa, são reunidas todas as informações para uma identificação precisa das necessidades do projeto do equipamento. Assim, são levantadas informações sobre as diversas variáveis que influenciam o desempenho do produto. Em seguida, é atribuída uma escala de valores a estas variáveis de forma a poder se adotar uma linguagem de engenharia. Com isto, é criada uma lista de especificações de projeto com ordem de prioridade que serve de referência ao longo de todo o processo de desenvolvimento. A elaboração desta lista pode envolver a participação de um grupo multidisciplinar de projetistas envolvidos no desenvolvimento juntamente com clientes ou outros interessados [92-95].

Uma ferramenta extremamente útil nesta fase é a *Casa da Qualidade*, extraída do Método *QFD – Quality Function Deployment*, a qual consiste de uma matriz onde são inseridos os requisitos de usuário e requisitos de projeto, que são então correlacionados dentro de uma escala de interação. Os requisitos de usuário representam as necessidades do cliente enquanto os requisitos de projeto consistem de características técnicas que tornam mensurável o desempenho do equipamento, processo ou produto.

### **3.1.2 - Projeto conceitual**

Através da técnica da síntese funcional, a função técnica total do sistema é dividida em diversas funções parciais. Uma vez definidas as soluções individuais dos subproblemas estas são posteriormente integradas e ajustadas para a solução total. Nesta etapa, é útil o emprego de uma ferramenta denominada *Matriz Morfológica*, a qual permite a visualização de combinações de princípios de soluções [92-94]. Na seqüência, escolhe-se uma das alternativas conceituais para ser executada.

### **3.1.3 - Projeto preliminar**

Nesta etapa são estabelecidos os principais dimensionamentos dos sistemas, e para prever os seus desempenhos, são realizadas análises e cálculos. Quando disponíveis, utilizam-se modelos teóricos e simulações, ou constroem-se modelos reduzidos como maquetes. Comparações com outros sistemas similares (quando houver) podem também ser empregadas. Portanto, está inserida nesta fase a definição preliminar de formas, dimensionamento e quantificação de materiais e componentes e a otimização de parâmetros importantes no funcionamento do sistema. A organização dos conjuntos e eventualmente a adoção de princípios modulares permite uma melhor administração das etapas futuras do projeto. E por fim efetuam-se correções, ajustes e simplificações para assim permitir um processo mais facilitado nas fases seguintes do desenvolvimento e implantação do projeto/produto [92-94].

### **3.1.4 - Projeto detalhado**

Nesta fase é elaborada toda a documentação referente ao projeto: especificação dos materiais, desenhos dos componentes, dos conjuntos e sistemas, dos esquemas elétricos e eletrônicos, etc. Em suma toda a especificação para compra de componentes, fabricação e montagem do equipamento assim como o fechamento dos custos [92-94].

## **3.2 - O DESENVOLVIMENTO DO PROJETO DO REATOR PILOTO**

Conforme já apresentado, as pesquisas envolvendo o emprego da descarga luminescente anormal no processamento de materiais sinterizados culminaram com a necessidade de um equipamento capaz de realizar os experimentos no qual seja possível a variação dos parâmetros sem influenciar na temperatura do processo ou vice-versa.

Também já foi mencionado que os equipamentos existentes até então, ou seja, os equipamentos empregados nas pesquisas anteriores a este trabalho, todos apresentavam o inconveniente de ter a temperatura de processo associada aos parâmetros da descarga elétrica; assim, ao variar-se qualquer dos parâmetros, por exemplo, a razão de tempo ligado (RTL), ou a pressão, a proporção de argônio na

mistura gasosa, ou ainda a tensão de pico, inevitavelmente haveria uma alteração na temperatura. Controlar este efeito através do ajuste de duas variáveis simultaneamente (por exemplo, aumento da razão de tempo ligado e redução da pressão para compensar o efeito do primeiro sobre a temperatura) incorreria na perda do domínio do experimento para obtenção de dados de efeitos isolados das variáveis em estudo.

Foram estas as razões que condicionaram a necessidade do projeto e execução de um reator de plasma que permitisse a realização de ensaios variando-se apenas um parâmetro por vez sem que ocasionasse alterações indesejáveis na temperatura de processo ou em qualquer outra variável. De fato, a condição ideal é aquela em que se podem aplicar quaisquer combinações dos níveis das variáveis sem interferência no ciclo térmico. Assim, os parâmetros da descarga podem ser ajustados para os valores necessários para ativar a reação desejada.

A realização deste projeto apoiou-se na metodologia apresentada no item 3.1 a qual já fora adotada anteriormente por Mendes [94,95], quando da realização do primeiro projeto de reator piloto de plasma no LABMAT/UFSC. Porém, as etapas do projeto atual foram estendidas em função das novas descobertas feitas ao longo das pesquisas sobre aplicação de plasma no processamento de materiais. Mendes adotou a metodologia adaptada pelo NEDIP, conforme já visto, baseada nos conceitos desenvolvidos por Pahl e Beitz. Esta metodologia tem sido aplicada com resultados bastante satisfatórios em outros trabalhos, além da primeira versão do reator piloto de Plasma projetado por Mendes [94,95] e que serviu de plataforma para o projeto atual.

### **3.2.1 - Requisitos do usuário**

O estabelecimento dos requisitos do usuário contou com a participação de uma equipe multidisciplinar constituída pelos clientes do projeto: a) pesquisadores do LABMAT (Professores, alunos de pós-graduação, bolsistas de iniciação científica (IC), todos estes, membros da equipe de projeto e/ou gestores do projeto); b) representantes da Steelinject, principal empresa de moldagem por injeção da América Latina e co-participante do projeto.

Esta atividade gerou uma lista com as seguintes necessidades a serem atendidas pelo equipamento/processo:

- promover a extração de ligantes de componentes moldados por injeção de pós;
- a remoção dos ligantes deve ser eficiente e completa, sem deixar resíduos nos componentes;
- a extração deve ser limpa e não deixar resíduos no equipamento;
- o processo deve ser ambientalmente amigável;
- o processo deve ter curta duração;
- apresentar baixo consumo energético;
- baixo consumo de gás;
- deve ser barato;
- prático;
- demandar pouca mão de obra;
- não requerer mão de obra especializada;
- sinterizar componentes de aço inoxidável ABNT 316L produzidos pela técnica de moldagem por injeção de pós;
- alcançar os mesmos níveis de densificação obtidos em forno convencional;
- observar as tolerâncias dimensionais e geométricas nos mesmos padrões do processo convencional;
- poder processar 5 kg de peças;
- realizar o processo de sinterização imediatamente depois de concluída a extração do ligante, numa operação seqüencial, sem necessidade de interrupção do ciclo ou mudança de equipamento (ciclo único);
- ter funcionamento estável e seguro em quaisquer das etapas de processamento.

### **3.2.2 - Requisitos de projeto**

Aplicados os métodos e procedimentos de engenharia, das necessidades listadas anteriormente decorreram os seguintes requisitos de projeto:

- *O equipamento deve permitir rígido controle de temperatura sendo capaz de:*
  - *aplicar taxas de aquecimento entre 0,15 a 15 °C/min na faixa de temperatura de remoção de ligante, ou seja, até 600 °C;*

- *aplicar taxa de aquecimento de até 30 °C/min na faixa de temperatura que compreende dos 500 °C até os 1000 °C;*
- *aplicar taxa de aquecimento de até 20 °C/min na faixa de temperatura que compreende dos 1000 °C até os 1200 °C;*
- *aplicar taxa de aquecimento de até 10 °C/min na faixa de temperatura que compreende dos 1200 °C até os 1400 °C;*
- *variar continuamente a taxa de aquecimento dentro dos limites acima estabelecidos;*
- *manter patamares de duração indeterminada em qualquer temperatura da faixa de operação;*
- *atingir temperatura máxima de operação de 1400 °C;*
- *manter gradiente térmico menor que 10 °C nas temperaturas acima de 1000 °C;*
- *apresentar gradiente térmico menor que 5 °C na faixa de temperaturas da temperatura ambiente até 500 °C;*
- *O equipamento deve permitir rígido controle da atmosfera sendo capaz de:*
  - *variar e controlar a composição da atmosfera de 100% de hidrogênio e 0% de argônio a 0% de hidrogênio e 100% de argônio;*
  - *variar e controlar o fluxo dos gases de 0 a 25000 sccm;*
  - *variar e controlar a pressão interna de 20 mTorr a 50 Torr;*
  - *permitir ou favorecer a presença de espécies altamente reativas na atmosfera de processamento, por exemplo, hidrogênio atômico;*

- o equipamento deve permitir ciclos repetitivos e robustos;
- o equipamento deve suportar a realização de no mínimo cinquenta ciclos até a temperatura máxima sem a necessidade de reparos ou troca de componentes caros ou de difícil execução.

### 3.2.3 - Soluções adotadas no projeto

Para o atendimento das condições, foi projetado um reator que, além do sistema anodo-cátodo para a geração do plasma, possui um sistema de aquecimento resistivo auxiliar com controle automático dos parâmetros de processo e capacidade de carga de até 5 kg de componentes moldados por injeção de pós. Assim, o plasma é utilizado nos parâmetros que melhor ativam as reações químicas de interesse e o calor adicional (além do gerado pelo plasma) necessário para o ciclo térmico é produzido pelo sistema resistivo.

O equipamento resultante desta pesquisa, associado aos tipos de ligantes viáveis de serem removidos por este processo/equipamento, permite a realização do processo que passou a se chamar **Extração de Ligantes e Sinterização Assistidas por Plasma**, em inglês "*Plasma Assisted Debinding and Sintering (PADS)*".

As principais inovações propostas para este equipamento são:

1º - A adoção de um novo sistema construtivo para o cátodo e anodo baseado no emprego de barras soltas guiadas em substituição às chapas anteriormente empregadas. Isto permite uma melhor compensação e controle dos efeitos da dilatação térmica tornando o plasma mais estável, pois muitos dos distúrbios que freqüentemente inviabilizavam os experimentos eram causados por estes fatores;

2º - Adoção de um sistema de aquecimento auxiliar resistivo que possibilita variar os parâmetros da descarga sem alteração do ciclo térmico, bem como, permite também um controle mais efetivo da temperatura e das taxas de aquecimento, pois outra grande fonte de instabilidade do plasma decorria do emprego de descargas muito reativas necessárias para suprir a quantidade de calor necessária ao processo.

Este conceito permite ainda a manipulação das variáveis do plasma de forma independente agregando grande flexibilidade aos procedimentos experimentais.

A figura 3.1 mostra esquematicamente a proposta do equipamento.

A figura 3.2 mostra um desenho em corte do equipamento onde aparece a câmara de vácuo com parede dupla para formar a camisa d'água para limitação da temperatura externa do reator, os anteparos térmicos e o seu sistema de sustentação, os resistores para aquecimento auxiliar, o cátodo, o anodo, o distribuidor de gás e os alimentadores de energia.

A figura 3.3 mostra os dois conjuntos responsáveis pela transferência interna de energia: o plasma e o aquecimento resistivo este último com finalidade é permitir a otimização dos parâmetros do plasma e estabilizar o ciclo térmico. O suprimento de energia combinado nestas duas modalidades permite a realização da extração dos ligantes e sinterização neste equipamento em ciclo único.

A figura 3.4 mostra o conjunto dos anteparos montado em uma estrutura modular, em forma de gaiola, independente da câmara de vácuo para facilitar a montagem e manutenção.

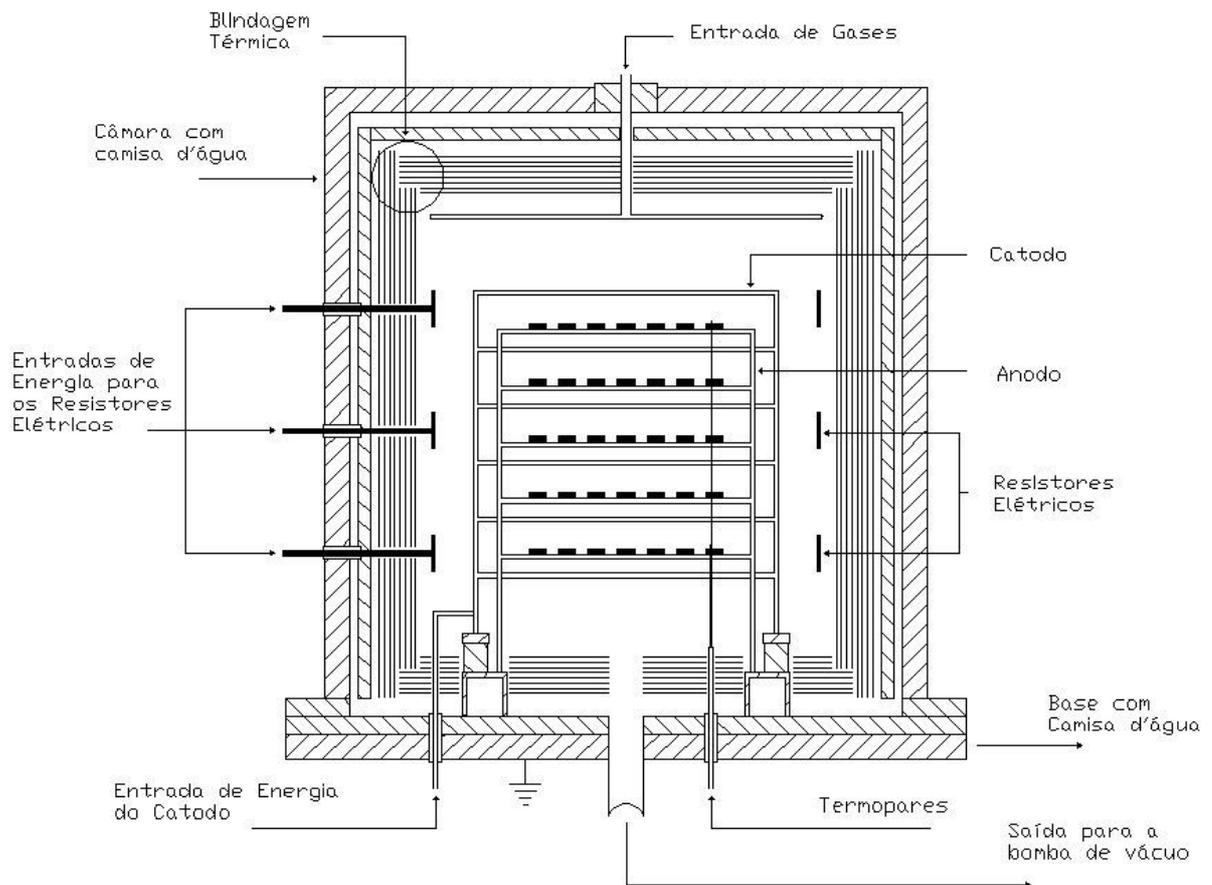


Figura 3.1 - Corte esquemático simplificado da proposta inicial do reator de plasma com aquecimento auxiliar resistivo.

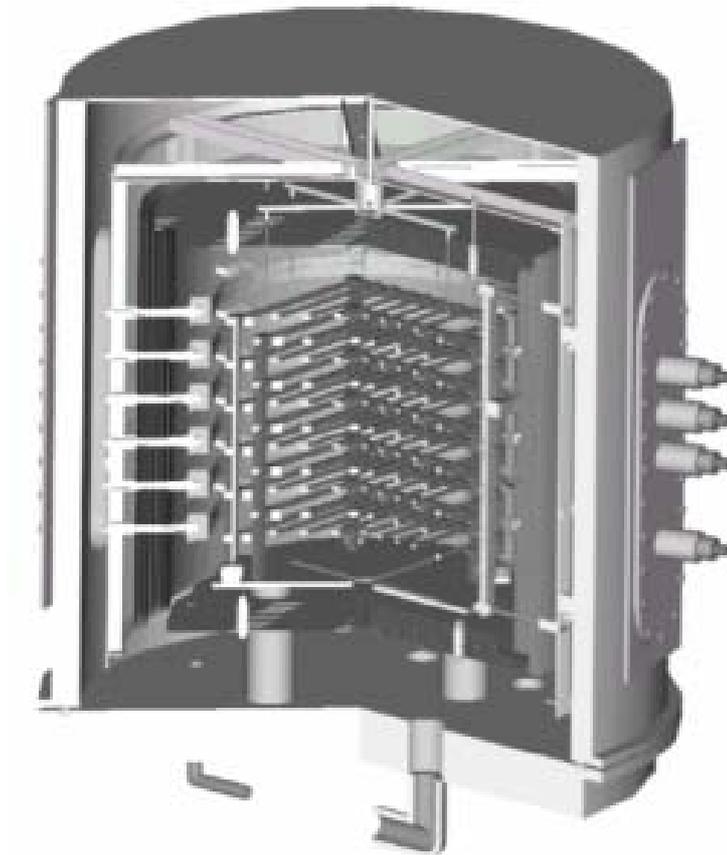


Figura 3.2 - Desenho em corte do reator plasma-resistivo.

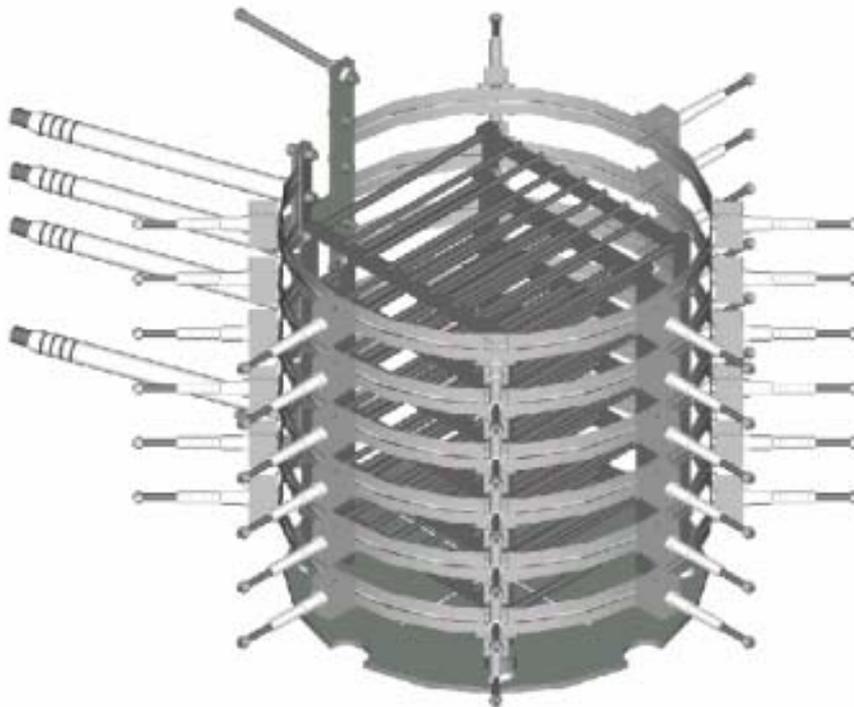


Figura 3.3 - Posição relativa do conjunto catodo-anodo circundado pelos resistores.

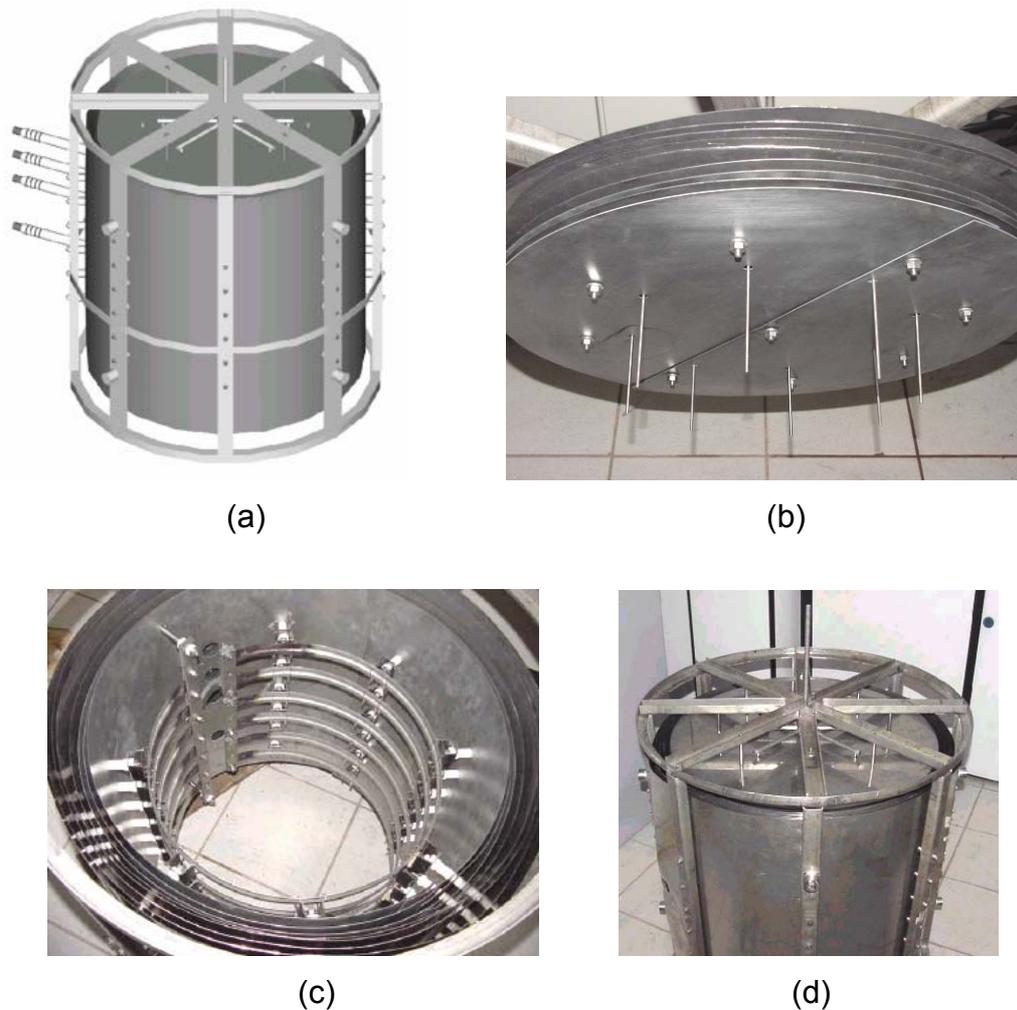


Figura 3.4 – Aspectos construtivos do projeto. (a) Desenho da *gaiola* com anteparos e os conectores de energia dos resistores. (b) Estrela suporte dos anteparos superiores (topo da *gaiola*). (c) Corpo cilíndrico da *gaiola* com os anteparos e os resistores já colocados. (d) A *gaiola* completamente montada.

Para facilitar a condução do projeto do equipamento foi adotada a divisão em sistemas menores que permite uma abordagem mais individualizada e soluções mais sistematizadas para cada grupo. Desta forma o conjunto foi dividido em sete grupos funcionais:

- *Câmara de processo;*
- *Estrutura;*
- *Sistema de controle da atmosfera;*
- *Sistema de plasma;*
- *Sistema de aquecimento resistivo;*
- *Sistema de resfriamento externo;*
- *Sistema de controle de processo.*

Cada um dos sistemas citados é constituído, por sua vez, por subsistemas menores até os de função elementar, conforme descrito a seguir.

### 3.2.3.1 - Câmara de processo

Compreende a região delimitada pelo interior de uma campânula cilíndrica de tampo plano com uma base também plana (fundo plano). Para a abertura do reator, a campânula se eleva verticalmente da base. Todas as paredes internas da campânula são fabricadas com aço inoxidável ABNT 310 e tem acabamento polido. No seu interior ficam alojados os anteparos térmicos, montados em uma gaiola independente e removível. A figura 3.5 mostra uma avaliação preliminar das temperaturas em cada anteparo, de um total de seis inicialmente previstos, e das paredes interna e externa da câmara [96]. Posteriormente, considerando uma provável alteração das condições da superfície dos anteparos optou-se por aumentar o número de anteparos (ou escudos térmicos) para compensar as alterações decorrentes dos ciclos.

Os anteparos são constituídos por chapas metálicas calandradas no formato cilíndrico nas laterais e por chapas planas no fundo e no topo da câmara. Os anteparos laterais e os superiores são em número de oito cada. Os inferiores são nove. Espaçadores de cerâmica mantêm uma separação de 6 mm entre as chapas dos anteparos. A fixação destes à gaiola é feita por pinos radiais metálicos com rosca e porca nas duas extremidades. Esta forma de construção, mostrada nas figuras 3.2 e 3.4, facilita a montagem e manutenção do equipamento. Internamente aos anteparos e fixados nos mesmos pinos, porém isolados, estão os resistores que fazem parte do sistema de aquecimento resistivo (figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.6).

A fixação dos resistores aos pinos é feita por um conjunto de peças metálicas e cerâmicas (isoladores). Esta fixação está prevista para absorver as diferenças na expansão térmica linear devido às diferenças de temperatura entre os resistores e o restante do conjunto.

Os materiais empregados nesta montagem foram:

*Gaiola:* Aço inoxidável ABNT 310 (monobloco soldado);

*Pinos, porcas e arruelas:* Molibdênio;

*Anteparos:* – o mais interno: TZM (molibdênio endurecido por dispersão de óxidos de Zircônio e de Tântalo);

- os cinco mais externos: Aço inoxidável ABNT 304 (projeto previa ABNT 310, não encontrado na época);
- os dois intermediários aos anteriores: Molibdênio;

*Resistores:* Molibdênio com 0,6% de óxido de Lantânio – ML;

(Os resistores fazem parte do sistema de aquecimento resistivo).

*Arames de fixação:* ML;

*Isoladores elétricos cerâmicos:* alumina.

A escolha dos materiais levou em conta da sua capacidade de operar nas altas temperaturas necessárias ao processo mantendo suficiente resistência mecânica bem como a necessidade de ser ou não condutor de eletricidade [97].

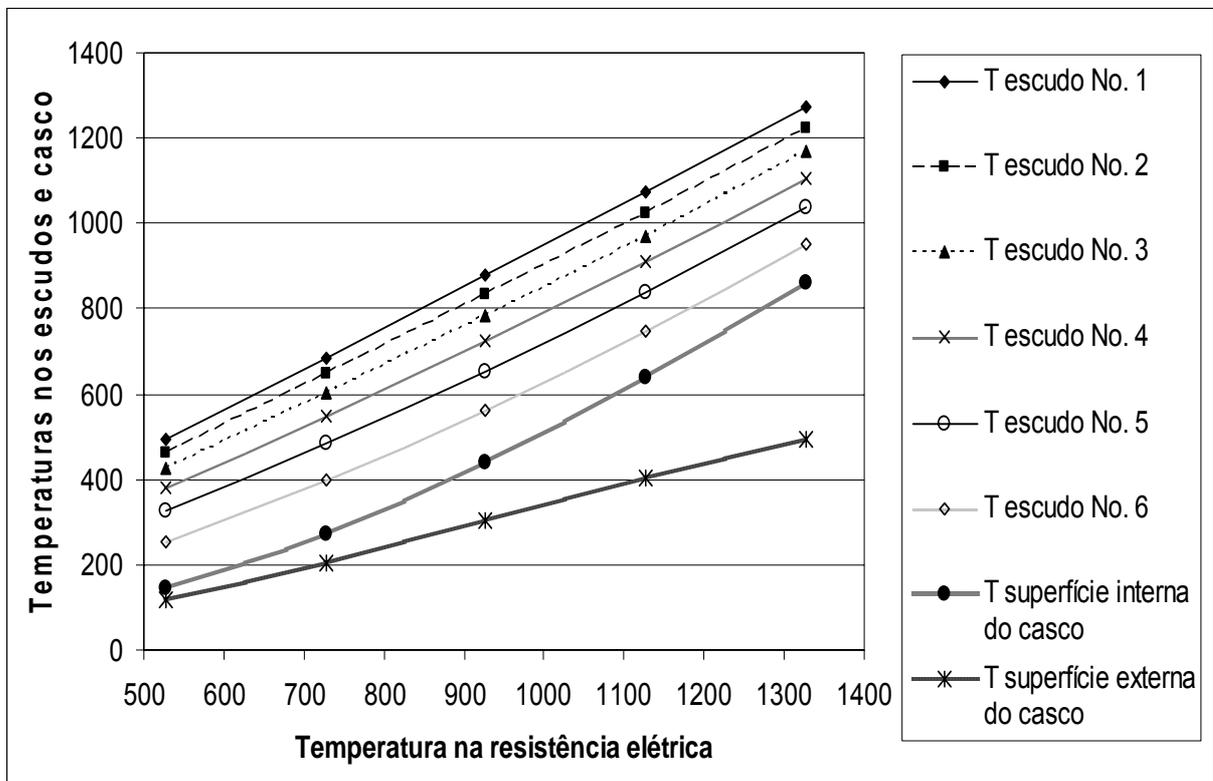


Figura 3.5 - Avaliação preliminar das temperaturas na câmara de processo. Os escudos a que esta figura se refere são os anteparos térmicos. Colaboração de Prof. Amir A. M. de Oliveira Junior, Ph.D. – LABCET-EMC-UFSC (Relatório interno) [96].

No interior da câmara de processos ficam também os eletrodos do sistema de plasma, cátodo e anodo. Este último constitui-se também no suporte das amostras a serem processadas e sob este aspecto pode ser considerado também como

integrante da câmara de processo. Mas será abordado com mais detalhes na descrição do sistema de plasma. Ambos são feitos com barras de molibdênio.

A figura 3.6 mostra o interior e o exterior da câmara logo após ter sido montada.

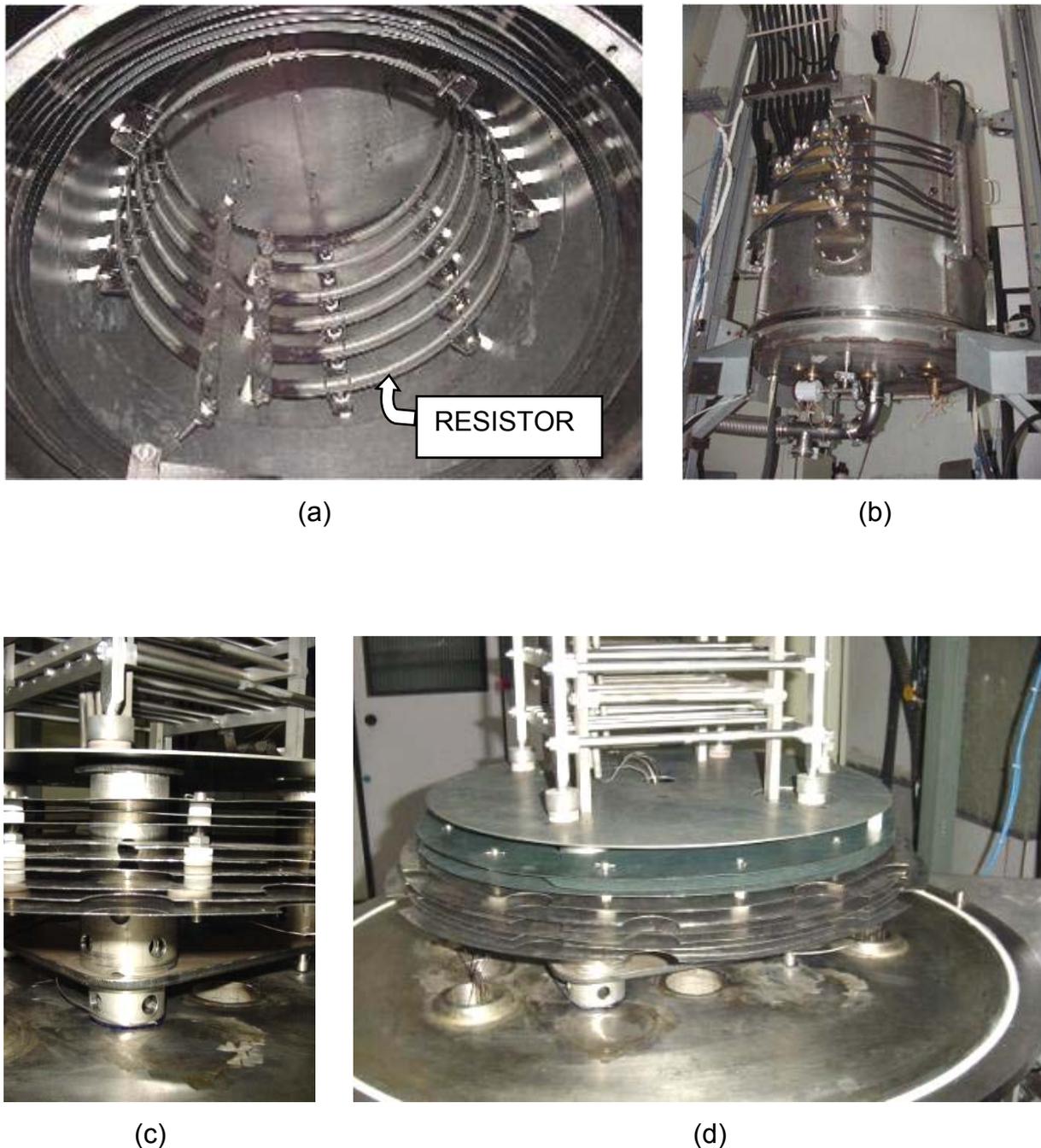
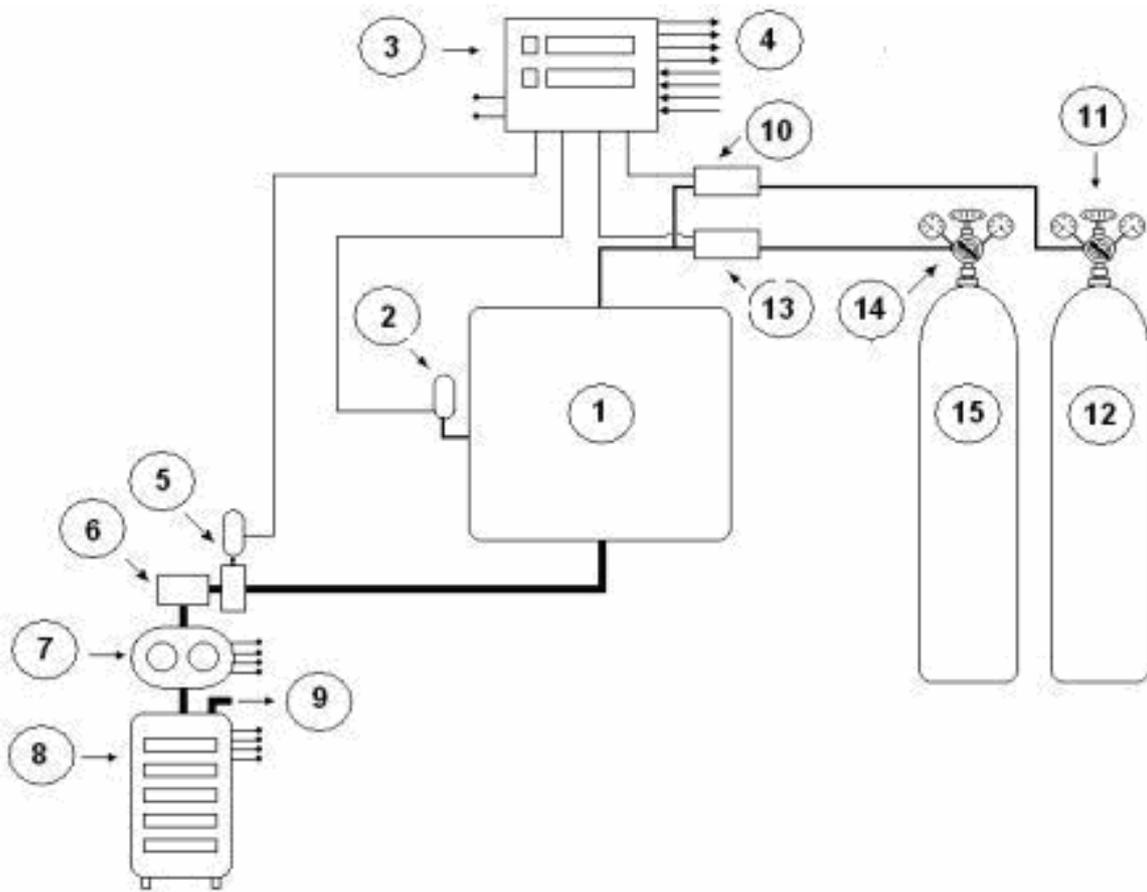


Figura 3.6 - Câmara de processo. (a) Interior da câmara logo após a montagem da mesma; em (b) aspecto geral da câmara fechada; em (d) e (e) anteparos térmicos da base da câmara e suporte do conjunto cátodo – anodo com pés reguláveis para eliminar instabilidade mecânica.

### 3.2.3.2 - Sistema de controle da atmosfera.

A figura 3.7 mostra um esquema do sistema de atmosfera cuja função é estabelecer a condição da atmosfera inicial do processo em termos de composição, fluxo e pressão dos gases. A expressão **atmosfera inicial** é usada porque durante a extração a composição da atmosfera pode se alterar consideravelmente em função dos produtos da decomposição dos ligantes.



- |   |  |
|---|--|
| (1) Câmara de processo.                       | (9) Saída dos gases para a atmosfera externa |
| (2) Sensor de pressão.                        | (10) Fluxímetro de hidrogênio                |
| (3) Módulo de controle.                       | (11) Regulador de pressão de hidrogênio.     |
| (4) Controle central.                         | (12) Cilindro de hidrogênio.                 |
| (5) Válvula controladora de pressão.          | (13) Fluxímetro de argônio.                  |
| (6) Válvula de retenção.                      | (14) Regulador de pressão de argônio.        |
| (7).Bomba de vácuo tipo <i>roots</i> .        | (15) Cilindro de argônio.                    |
| (8) Bomba de vácuo mecânica de dois estágios. |  |

Figura 3.7 - Representação esquemática do sistema de controle da atmosfera.

Este sistema é responsável por estabelecer dentro da câmara de processo as condições necessárias para permitir a abertura e manutenção da descarga.

O sensor de pressão faz a leitura desta variável dentro da câmara e através do módulo dedicado de controle compara o valor instantâneo estabelecido para o processo através da comunicação com o controle central. O ajuste é efetuado através da válvula controladora de pressão instalada imediatamente antes de uma bomba de vácuo tipo *roots* a qual está associada em série com uma bomba mecânica de dois estágios que é a última etapa percorrida pelos gases antes de serem liberados para a atmosfera externa. O controle do fluxo de hidrogênio é feito por um fluxímetro que recebe o gás já com a pressão ajustada pelo regulador de pressão acoplado ao cilindro de hidrogênio. Da mesma forma, a vazão de argônio é controlada por um fluxímetro instalado após o regulador de pressão instalado no cilindro de argônio. A composição da atmosfera inicial, portanto é realizada também por estes fluxímetros, assim como o grau de contaminação da atmosfera durante o processo pode ser influenciado por eles. As características dos componentes estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Itens empregados no controle da atmosfera (conforme figura 3.7).

ÍTEM	DESCRIÇÃO	TIPO	MODELO	FABRICANTE	FAIXA
2	Sensor de pressão	capacitivo	baratron	MKS	0 a 100 Torr
13	Fluxímetro de Ar	<i>Mass flow controller</i>	1179A53CR1BV	MKS	5000 sccm
10	Fluxímetro de H <sub>2</sub>	<i>Mass flow controller</i>	1179A24CS1BV	MKS	20000 sccm
3	Módulo de controle	<i>Vacuum gauge measurement and control system</i>	146	MKS	----- -
5	Válvula controladora de pressão	borboleta	153E-2-50-1	MKS	----- -
6	Válvula de retenção	-----	-----	MKS	----- -
7	Bomba	<i>roots</i>	EH250	Eduards	-----
8	Bomba	Mecânica de duplo estágio	E2M40	Eduards	-----

Os gases empregados nos ciclos de extração e sinterização, assim como em todos os testes efetuados com o equipamento para fins deste trabalho foram:

- hidrogênio: Tipo 4.5 (99,995% de pureza).
- argônio: Tipo 5.0 (99,999% de pureza).

### 3.2.3.3 - Sistema de plasma

Este sistema é responsável por estabelecer, eletricamente, as condições para a ocorrência da descarga elétrica: tensão e forma do ciclo característico.

A figura 3.8 mostra um esquema deste sistema onde estão destacados por ordem: O *Transformador* (1) cuja construção permite quatro níveis de tensão de pico: 440 V, 540 V, 640 V e 760 V selecionáveis através de um grupo de contatores. Com uma destas tensões o transformador alimenta a *Fonte de plasma* (2) que converte a onda senoidal em corrente contínua pulsada com ciclo característico variável (RTL) o qual é estabelecido através do *Painel dedicado* (3) incorporado á fonte: Este painel permite o controle da fonte através de programação específica e gera o sinal com razão de tempo ligado (RTL) com a qual a fonte vai energizar o *Cátodo* (5) para estabelecer a descarga entre este e o *anodo* (6). O cátodo e o anodo ficam no interior da *Câmara de Processo* (7) onde se realizam os fenômenos físico-químicos. O cátodo está eletricamente isolado da câmara enquanto o anodo é aterrado através desta. Este sistema está integrado ao *Painel Geral de Controle* (8) para que a fonte possa operar segundo o ciclo comandado pelo *Controle Central* (9).

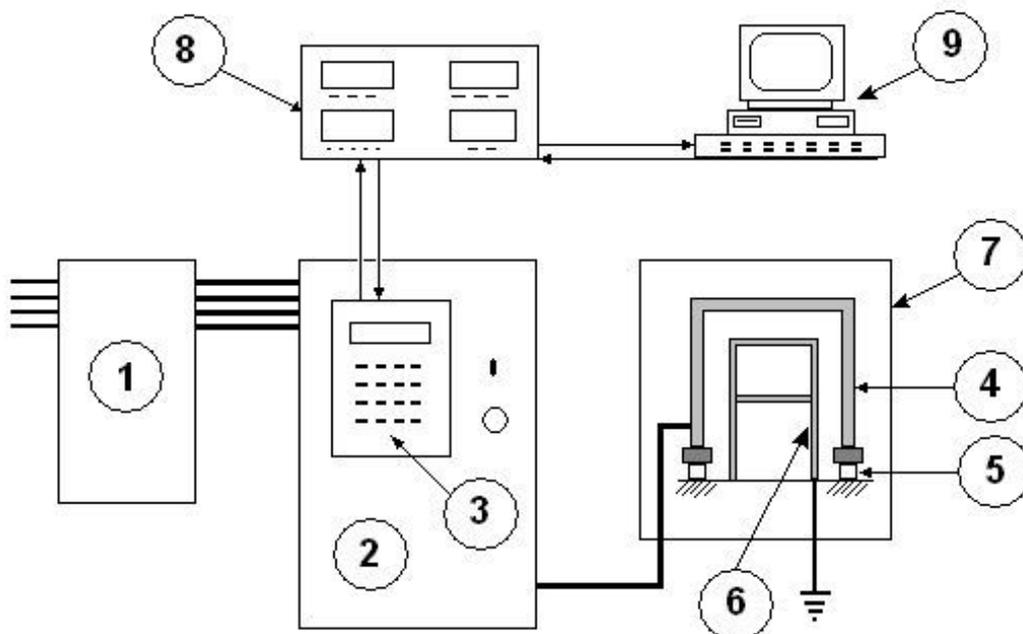


Figura 3.8 - Desenho esquemático do sistema de plasma: 1 - transformador com 4 tapes de tensão; 2 - fonte de plasma; 3 - painel de controle incorporado à fonte; 4 - Cátodo (isolado); 5 - isolador cerâmico; 6 - anodo (aterrado); 7 - câmara de processo; 8 - painel do controle geral; 9 - microcomputador do controle central.

O sistema construtivo do cátodo e do ânodo empregando barras soltas, porém guiadas, é uma grande inovação que permitiu o controle dos arcos através da minimização dos efeitos decorrentes da dilatação térmica. O uso de chapas planas tornava este aspecto muito difícil e em determinadas condições praticamente inatingível devido ao empenamento causado pelas altas temperaturas. A figura 3.9 mostra o sistema construtivo adotado.

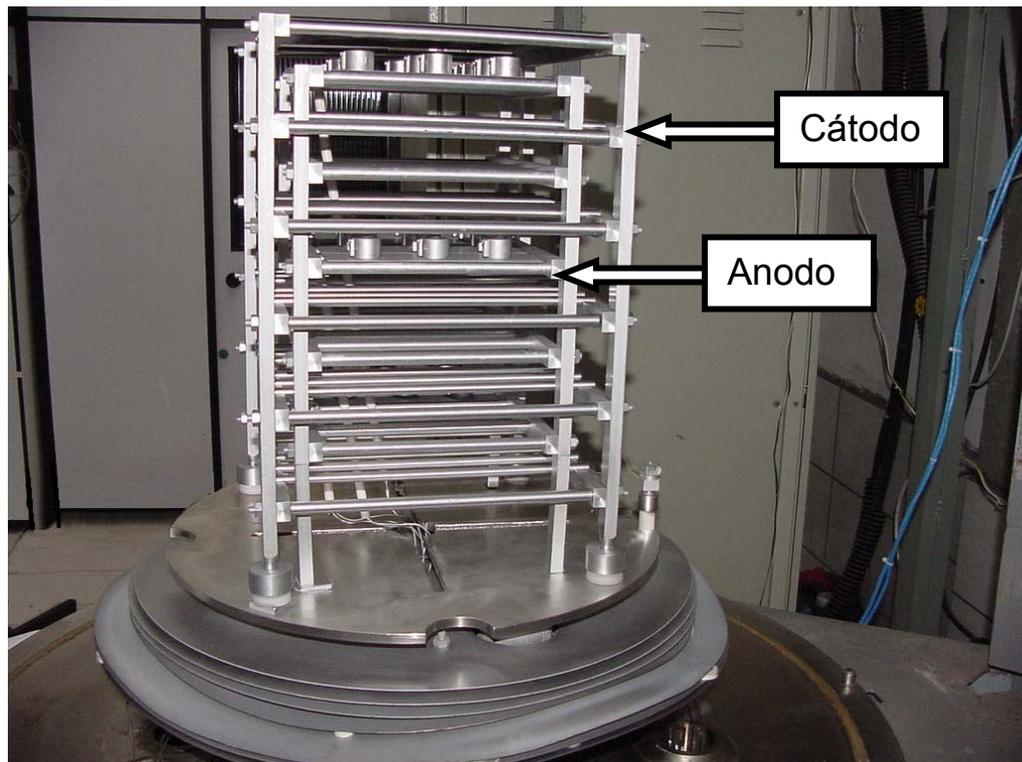


Figura 3.9 - O Conjunto cátodo – ânodo posicionado no reator. A câmara é aberta através da elevação da campânula.

A fonte foi fabricada por CEBRA, Conversores Estáticos Brasileiros S.A. e tem capacidade de operar até 200 A. Emprega uma tecnologia baseada no uso dos componentes IGBT. A sua potência pode ser controlada de forma praticamente contínua diretamente através dos tempos que a descarga permanece ligada durante o seu ciclo característico, o que é feito pelo painel microprocessado que integra a própria fonte, como está mostrado nas figuras 3.10 e 3.11. Este painel permite o controle semi-automático da fonte, situação em que os dados são inseridos diretamente através do mesmo, ou controle totalmente automático via computador do controle central através do *software* de comando.

A razão de tempo ligado da fonte de plasma, *RTL*, corresponde ao valor dado pela seguinte equação:

$$RTL = \frac{t_l}{(t_l + t_d)} \times 100 \quad (\%) \quad (3.1)$$

onde  $t_l$  é o tempo do ciclo característico em que a descarga permanece ligada (tempo ligado) e  $t_d$  é o tempo em que esta permanece desligada (tempo desligado).

O valor máximo permitido da RTL é da ordem de 94% mas fica instável nesta condição. Um bom funcionamento é verdadeiramente alcançado abaixo de 92%. Já o valor mínimo permitido pelo controle fica em torno de 1%. O tempo ligado pode variar de 9 até 241  $\mu$ s, e o tempo total (tempo ligado + tempo desligado) pode variar de 255 até 999  $\mu$ s. A figura 3.11 esquematiza estes aspectos. O painel permite estabelecer um controle sobre o regime de arco caso este venha a ocorrer, fazendo reduzir a razão de tempo ligado até que ocorra a extinção dos arcos ou desligando o plasma em casos extremos.

A fonte de plasma utilizada neste estudo, mostrada na figura 3.10, dispõe entre os seus recursos de um indicador de tensão e um amperímetro de “efeito Hall”. O voltímetro serviu de indicador da tensão de pico empregada nos ciclos de caracterização e de extração, todavia o amperímetro apresentava incertezas muito elevadas nas faixas de operação mais usuais deste trabalho. Isto devido ao seu alto valor final de escala, pois se destina a medir correntes de até 200 A. Por esta razão foi instalado um amperímetro junto à câmara de processo com resolução suficiente para as atividades desenvolvidas. Porém, como o seu sensor apresentava sinais de saturação em torno de 4 A, o mesmo não se aplicava aos ciclos cuja corrente fosse superior a este valor. Então se optou por empregar um terceiro amperímetro cuja escala abrangesse toda a faixa de operação dos ciclos. O inconveniente deste último é que os registros teriam que ser feitos manualmente enquanto que com os dois anteriores era possível fazer a aquisição direta para as planilhas eletrônicas do controle central. Por esta razão os registros de corrente passaram a ser realizados em intervalos de tempo maiores (por exemplo, a cada dez minutos) ou por intervalo de diferenças de temperatura (por exemplo, a cada vinte graus Celsius). Adotava-se o método que fosse mais conveniente a cada situação. O amperímetro externo empregado foi um *CENTER 212 Series – True RMS* (10 kHz). Faixa de 0 a 40 A, resolução 0,01 A.

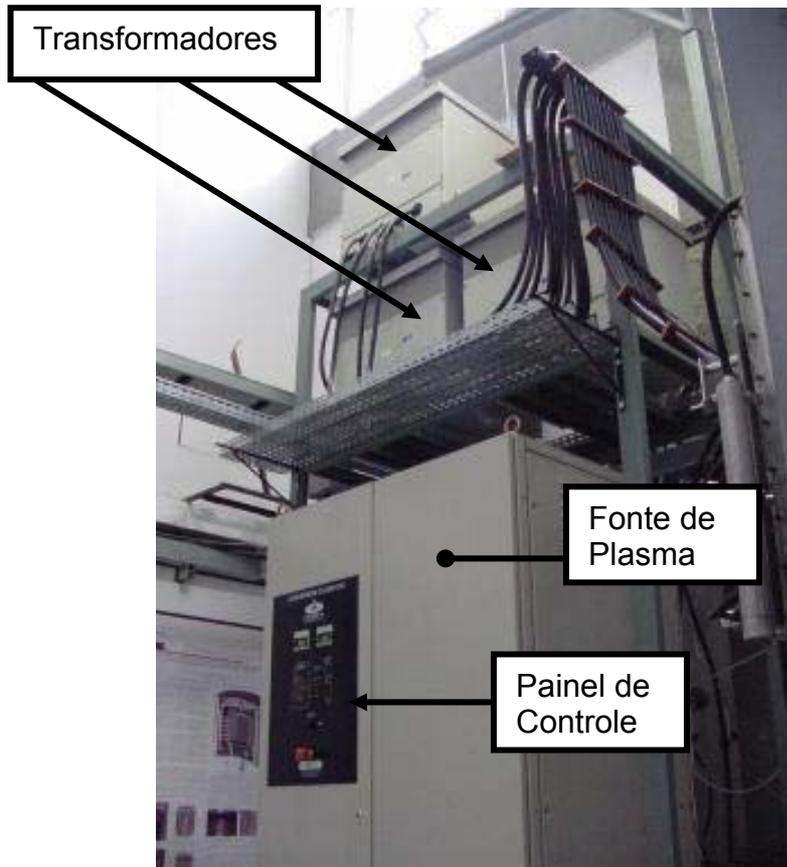


Figura 3.10 - A fonte de plasma, destacando-se o painel de controle.

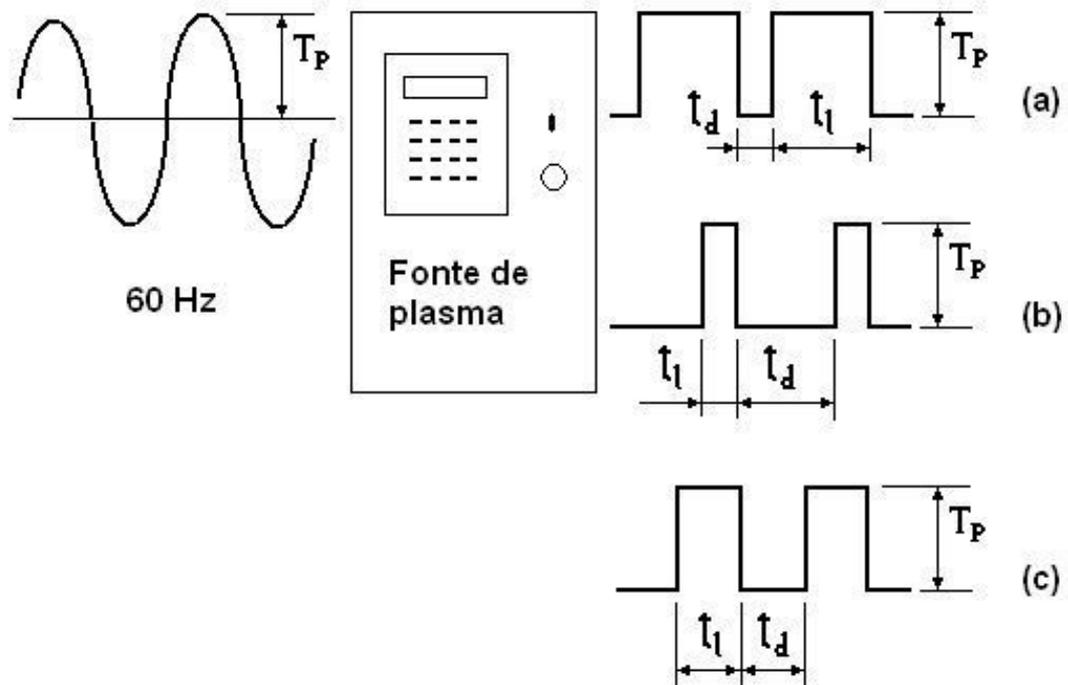


Figura 3.11 - Representação esquemática do ciclo característico da fonte de plasma.  
 (a)  $RTL \gg 50\%$ . (b)  $RTL \ll 50\%$ . (c)  $RTL = 50\%$ .

### 3.2.3.4 - Sistema de aquecimento resistivo

Este sistema é constituído pelos seguintes elementos:

- *Resistores:* Distribuídos em três conjuntos formados por dois resistores associados em paralelo. Os três resistores equivalentes resultantes compõem um circuito resistivo trifásico em ligação estrela. Cada conjunto (fase) é responsável por aquecer uma determinada região do reator, que, desta forma, fica dividido em três zonas de aquecimento alinhadas na direção axial da câmara e denominadas de Zona 1, Zona 2 e Zona 3, de cima para baixo respectivamente. Cada elemento resistivo desta associação é construído com uma fita de molibdênio com 0,6% de óxido de lantânio. Os resistores são mostrados nas figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.6.
- *Transformadores:* São três monofásicos, um por fase, cada um destes com potência nominal de 15 kW, sendo a tensão de entrada de 380 V e com dois tapes de saída, 10 e 15 Volts. Emprega-se no processo o tape de 15 V. Assim em regime de potência máxima uma corrente em torno de 960 A é verificada em cada fase. Os transformadores são mostrados na parte superior da fotografia da figura 3.10.
- *Painel dedicado:* Controla a potência fornecida a cada conjunto de resistores (fase) individualmente estabelecendo a temperatura da respectiva zona de aquecimento dentro da câmara e de forma a minimizar o gradiente térmico. O painel aparece na figura 3.10. É o retângulo escuro que se destaca na parte frontal da fonte de plasma.
- *Sistema de medição de temperatura:* Conjunto constituído por oito termopares tipo K (cromel-alumel) e um módulo de isolamento ótico para seis termopares (fabricante – CEBRA).

O circuito resistivo foi montado para que cada transformador, um por fase, possa alimentar o par de resistores responsável pelo aquecimento de cada uma das zonas de aquecimento, controladas independentemente pelo painel dedicado sob o comando central do subsistema de controle de processo que será descrito adiante.

A figura 3.12 mostra os aspectos externo e interno do painel que controle a potência dos resistores. O esquema do sistema de aquecimento resistivo está representado na figura 3.13, onde R, S e T são as fases, t1, t2 e t3 representam os tiristores que controlam a potência de cada resistor R1, R2 e R3 respectivamente. A tecnologia deste controle é baseada no sistema ângulo de fase onde o fornecimento de energia é interrompido em cada onda no valor de tensão que é estabelecido por intermédio dos tiristores. A figura 3.14 ilustra esta técnica.



Figura 3.12 - Painel de controle do aquecimento resistivo.

Outra alternativa para o controle da potência dissipada nos resistores seria o sistema trem de pulsos. Basicamente consiste em ligar e desligar o fornecimento de energia sucessivamente em velocidade adequada e na proporção da potência desejada (liga/desliga).

Esta modalidade de controle está representada na figura 3.15. A opção pelo sistema ângulo de fase em detrimento do método do trem de pulsos é justificada pela resistividade do molibdênio na temperatura ambiente a qual é bastante baixa o que ocasionaria um surto de corrente muito elevado aproximando-se do efeito de um curto circuito, e cujo regime só viria a atenuar com o subsequente aumento da temperatura.

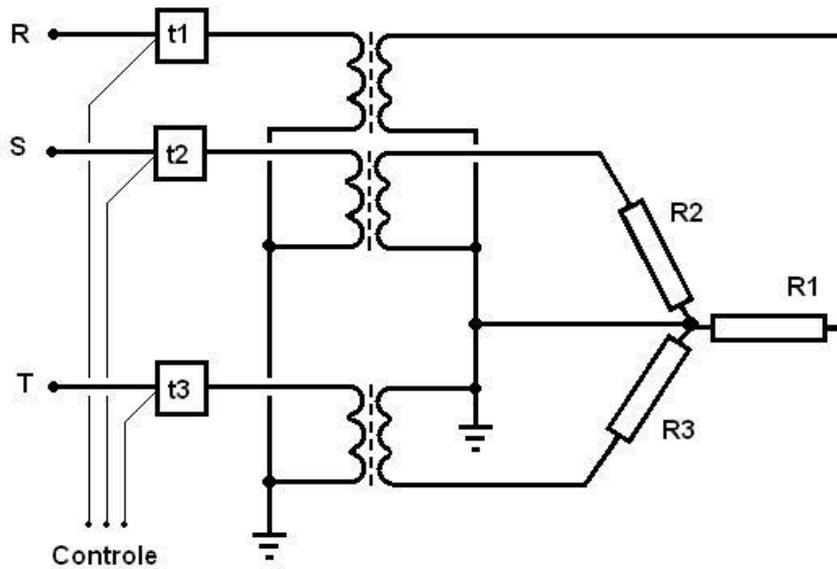


Figura 3.13 - Esquema do circuito de aquecimento resistivo.

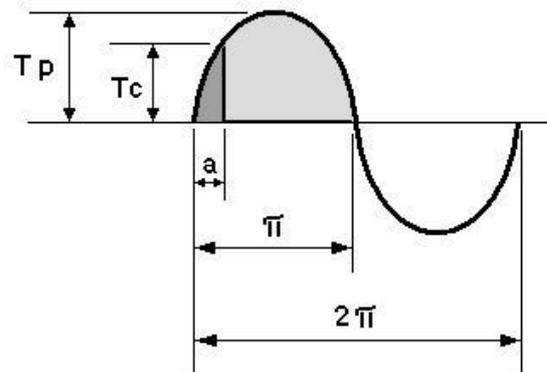


Figura 3.14 - Controle de potência pelo sistema ângulo de fase.  $T_p$  – tensão de pico;  $T_c$  – valor instantâneo da tensão no momento do corte;  $a$  – ângulo de fase no qual é feito o corte pelo disparo do gatilho do tiristor.

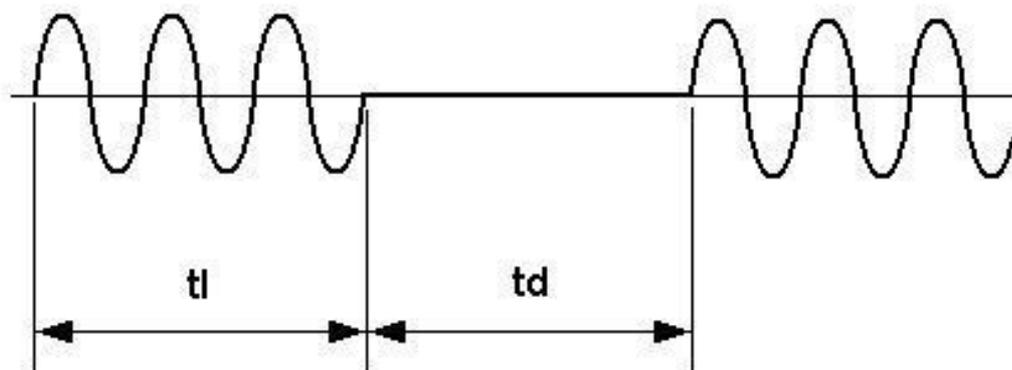


Figura 3.15 - Ilustração do sistema de controle de potência por trem de pulsos.

A implementação de um controle PI (proporcional+integral) de temperatura é possível mediante a linearização da potência elétrica em função do ângulo de fase [72]. Esta função depende da resistência elétrica. Em materiais como o molibdênio, que foi empregado na confecção dos resistores, a resistividade aumenta significativamente com a temperatura. Assim, um mesmo ângulo de fase determina a dissipação de potências bastante distintas em temperaturas diferentes. A observância deste fato é necessária para que em temperaturas próximas da ambiente, a demanda de corrente elétrica seja mantida na faixa nominal do equipamento e rede elétrica predial. Caso contrário podem ocorrer surtos de corrente elétrica perigosamente alta causando o superaquecimento do circuito externo e a atuação dos elementos de proteção. A figura 3.16 mostra um diagrama de blocos do controle do sistema de aquecimento resistivo. O controle do aquecimento resistivo é dotado de um CLP modelo BCM GP3011 o qual mantém o domínio da potência dissipada nos resistores mesmo sob uma pane, ou travamento, do computador central. Esta função é muito importante sob o aspecto da segurança.

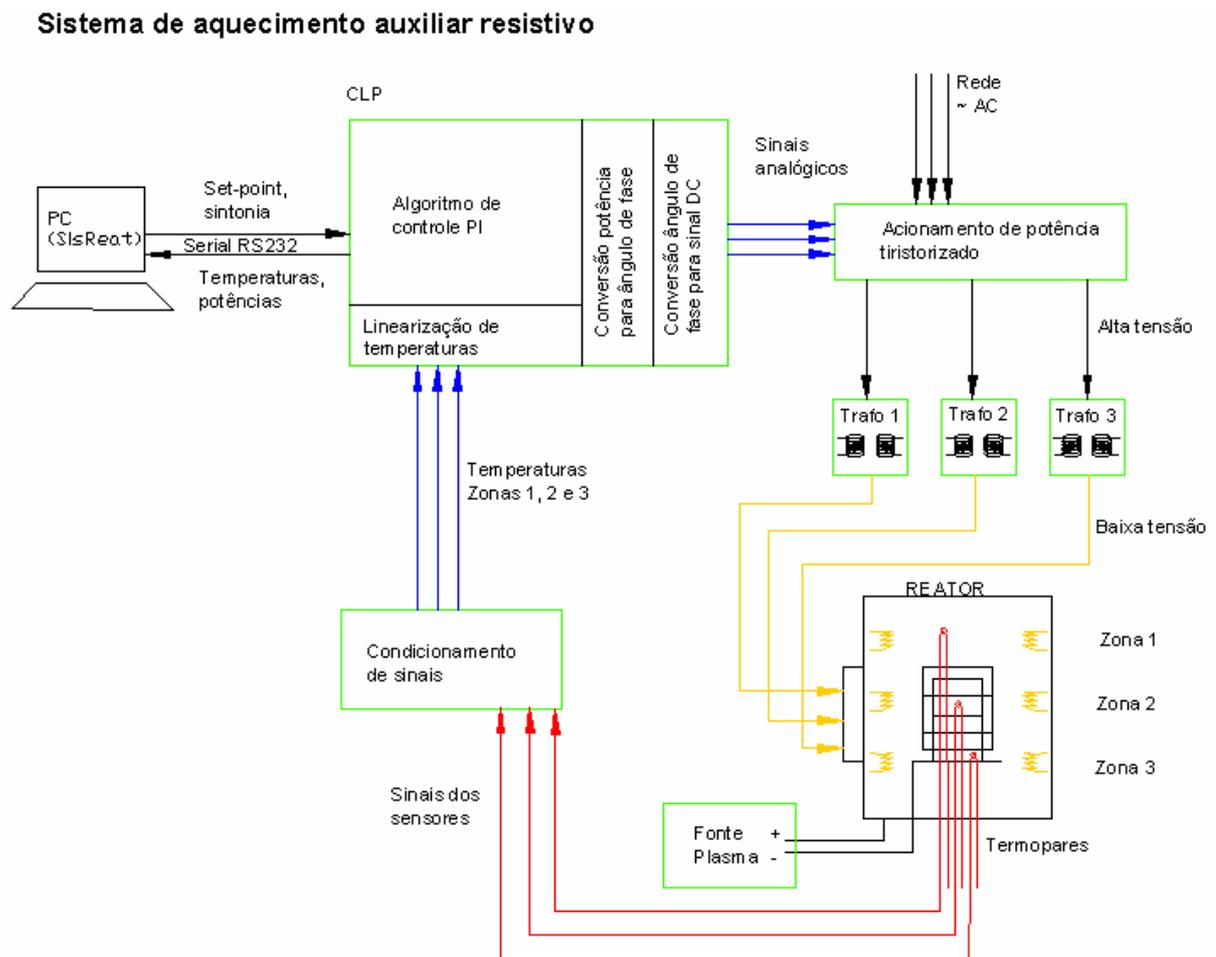


Figura 3.16 - Esquema geral do sistema de controle do aquecimento resistivo [72].

### 3.2.3.5 - Sistema de resfriamento externo

Composto de um conjunto de dutos e válvulas que permitem proporcionar um fluxo de água através das paredes duplas da campânula e da base (camisa d'água). O objetivo é controlar a temperatura externa do reator prevenindo um superaquecimento o qual pode ser nocivo ao equipamento e ainda apresentar um ambiente insalubre e mais o risco de queimaduras aos operadores. Imprescindível é o sistema de resfriamento dos condutores de ligação dos resistores com os cabos externos. Isto porque estes conectores são confeccionados com molibdênio que é um bom condutor de calor. As seções avantajadas destes elementos os tornam importantes vias de passagem de calor o que inevitavelmente incorreria em superaquecimento e colapso dos retentores do sistema de vácuo podendo incorrer em incidentes desastrosos. A figura 3.17 mostra a solução adotada. Todo o sistema é integrado a uma rede de distribuição de água proveniente de uma torre de resfriamento que supre diversos equipamentos no Laboratório de Materiais.

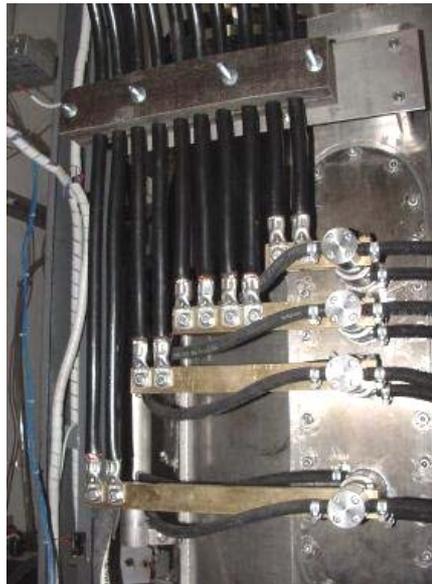


Figura 3.17 - Resfriamento dos conectores de energia dos resistores.

### 3.2.3.6 - Estrutura

É construída de perfis de aço carbono e sobre o qual está montada a câmara e sua base assim como outros periféricos. Comporta também o mecanismo de abertura da câmara pelo emprego de uma talha elétrica. Parte da estrutura pode ser vista na figura 3.6 (b) na qual aparece suportando a câmara de vácuo.

### 3.2.3.7 - Sistema de controle de processo

É um sistema informatizado que integra todos os sistemas anteriores num controle único. No caso do equipamento deste estudo, apenas o sistema de resfriamento externo permaneceu em regime manual não tendo sido integrado ao controle geral, embora isto seja tecnicamente possível. Como resultado, todas as variáveis do processo são estabelecidas instantaneamente por este controle. Isto significa que os controles individuais, através dos seus painéis dedicados, enviam para o computador central as suas informações (por exemplo, leituras dos sensores) que são comparados com os dados de programação e recebem deste os comandos de atuação, por exemplo, corrigir se necessário (aumentar/diminuir, etc.). As variáveis, assim como os comandos ficam todos registrados.

Para a realização do controle do processo empregam-se como elementos principais de *Hardware* uma placa multifuncional – conversor A/D-D/A, um módulo de multiplexação e condicionamento de sinais (MMCS), um módulo de relés SPDT, um módulo de entradas digitais e uma placa de interfaceamento serial RS-232. O programa que controla o ciclo foi desenvolvido em linguagem de programação gráfica sobre a plataforma de um software comercial da empresa National Instruments, o LabView<sup>®</sup> na sua versão 6.0 [94] implementado no Window 98<sup>®</sup> da Microsoft. O programa tem o nome SISREAT [94]. Aspectos de algumas das telas de controle do programa são mostrados na figura 3.18.



Figura 3.18 - Telas do *Software* de controle. (a) Supervisão geral das variáveis. (b) Monitoramento da potência do aquecimento auxiliar resistivo.

### 3.3 - TESTES DE FUNCIONAMENTO/HOMOLOGAÇÃO DO REATOR

O sistema resistivo foi projetado e implantado no reator de forma a ser capaz de suprir toda a necessidade de energia do ciclo térmico. Embora o plasma contribua com o efeito de aquecimento, existe a necessidade da auto-suficiência do sistema resistivo tanto por questões científicas quanto tecnológicas. Cientificamente por permitir a análise do processo mediante o emprego dos mínimos níveis dos parâmetros da descarga, ou até mesmo com o plasma desligado, sem comprometimento do ciclo térmico. Tecnicamente por resguardar a curva térmica mesmo diante de alterações instantâneas do regime das descargas, como no caso de eventuais ocorrências de arcos que podem resultar no abrandamento do regime das descargas para a supressão dos arcos.

Esta redução da potência do plasma através da diminuição da razão de tempo ligado incorre na redução do calor gerado pelo plasma, que causaria a queda da temperatura ou da taxa de aquecimento caso não houvesse reserva de potência no aquecimento resistivo. Os intensos regimes de arcos também podem interromper a descarga luminescente anormal por haver uma troca dos regimes, conforme um deslocamento sobre a curva característica mostrada na figura 2.1. O monitoramento dos arcos é feito automaticamente pelo *software* SISREAT.

#### **3.3.1 - Caracterização do desempenho do sistema de aquecimento resistivo (aquecimento sem plasma)**

Assim como a avaliação do comportamento do sistema de plasma sobre a temperatura no reator, é fundamental o conhecimento do desempenho do sistema resistivo sobre esta temperatura. Com esta finalidade, foram feitos ensaios específicos para caracterizar o efeito de aquecimento dos resistores isoladamente, ou seja, com o plasma desligado. Para isto o sistema resistivo foi posto a operar em diversos patamares de potência pelo tempo necessário para que fosse atingido o equilíbrio térmico em cada um destes patamares. O resultado está mostrado nos gráficos das figuras 3.19 e 3.20. A figura 3.21 mostra as curvas de temperatura e de potência dissipada nos resistores em teste realizado logo após a implementação do sistema. Nota-se nestas três figuras o bom comportamento do sistema resistivo em atender as exigências dos ciclos de sinterização, sendo estes os que mais solicitam potência, bem como dos ciclos de remoção que requerem baixas taxas de aquecimento em menores temperaturas.

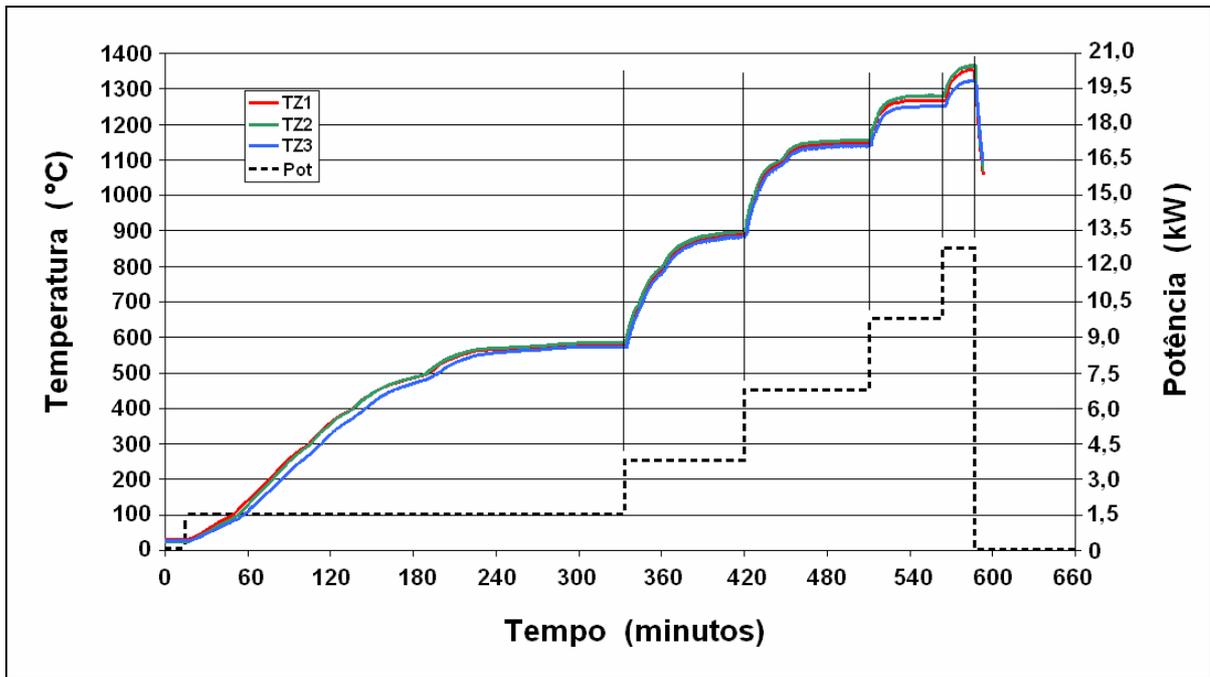


Figura 3.19 - Gráfico temporal mostrando a curva de temperatura e as temperaturas de equilíbrio para diversos níveis de potência dissipada nos resistores [72].

TZ1 – temperatura na zona 1 do reator (região superior da câmara);  
 TZ2 – temperatura da zona 2 do reator (região central da câmara);  
 TZ3 – temperatura da zona 3 do reator (região inferior da câmara);  
 Pot – potência em cada uma das três fases.

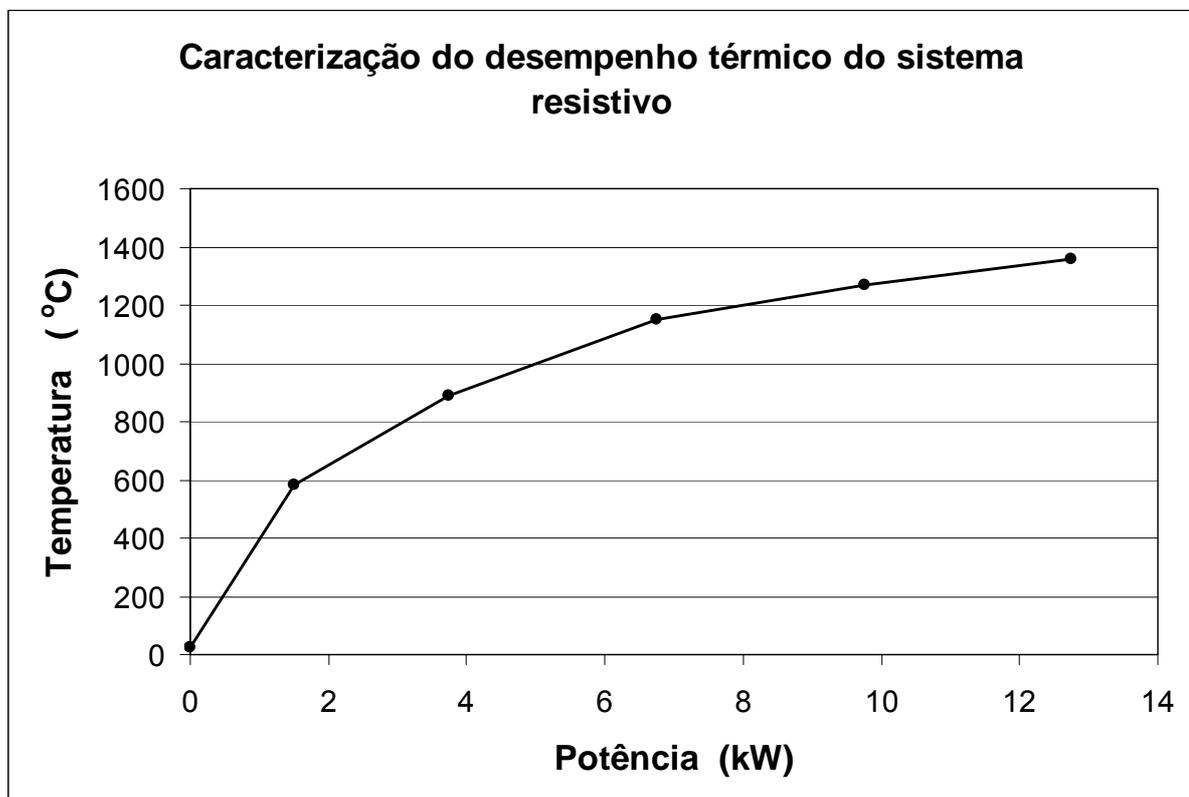


Figura 3.20 - Curva característica *Temperatura x Potência nos resistores*.

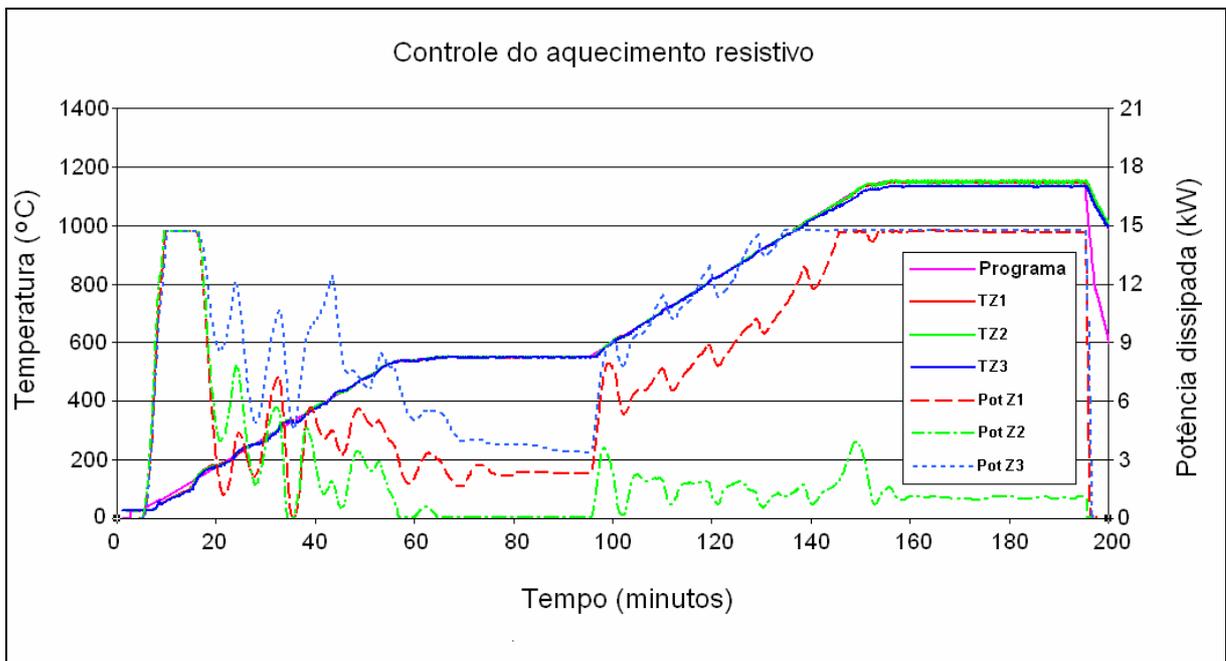


Figura 3.21 – Registros, durante um ciclo, da temperatura e da potência consumida. Os dados de potência, Pot Z1, Pot Z2 e Pot Z3, correspondem a cada fase instalada nas zonas de aquecimento Z1, Z2 e Z3 respectivamente [72].

*Validação do equipamento:* uma vez construído e instalado o equipamento, o processo de validação consiste em submetê-lo às condições de operação para as quais foi projetado, e avaliar o atendimento às especificações. Isto é necessário para a comprovação de que as soluções de engenharia adotadas (requisitos de projeto) atendem às necessidades tecnológicas, bem como suportam as solicitações impostas pelos regimes a que devem ser submetidas durante os ciclos de operação. Devem ser considerados os fatores operacionais, ou seja, a efetiva realização dos ciclos observando todas as variáveis de processo, e também fatores de segurança. Esta atenção é imperativa pelo fato de que o equipamento pode estar operando simultaneamente em altas temperaturas (1350 °C), sob tensões elevadas (Plasma – tape de 760 V) e com gases inflamáveis ( $H_2$ ). A potência aplicada ao sistema de aquecimento resistivo permite ainda taxas muito elevadas de aquecimento, tornando o seu controle também um fator de importância crucial.

Para a validação do equipamento foi realizada uma série de ciclos na qual o mesmo foi submetido a várias condições de funcionamento, onde os parâmetros de operação foram submetidos a diversas taxas de variação e patamares em diversos níveis. Assim, diversas curvas características foram levantadas. Ciclos de testes com e sem carregamento foram realizados com o acompanhamento e o registro do desempenho dos sistemas. A figura 3.22 apresenta o comportamento térmico do reator durante alguns ensaios empregados por ULRICH [98] em seu *Diplomarbeit*.

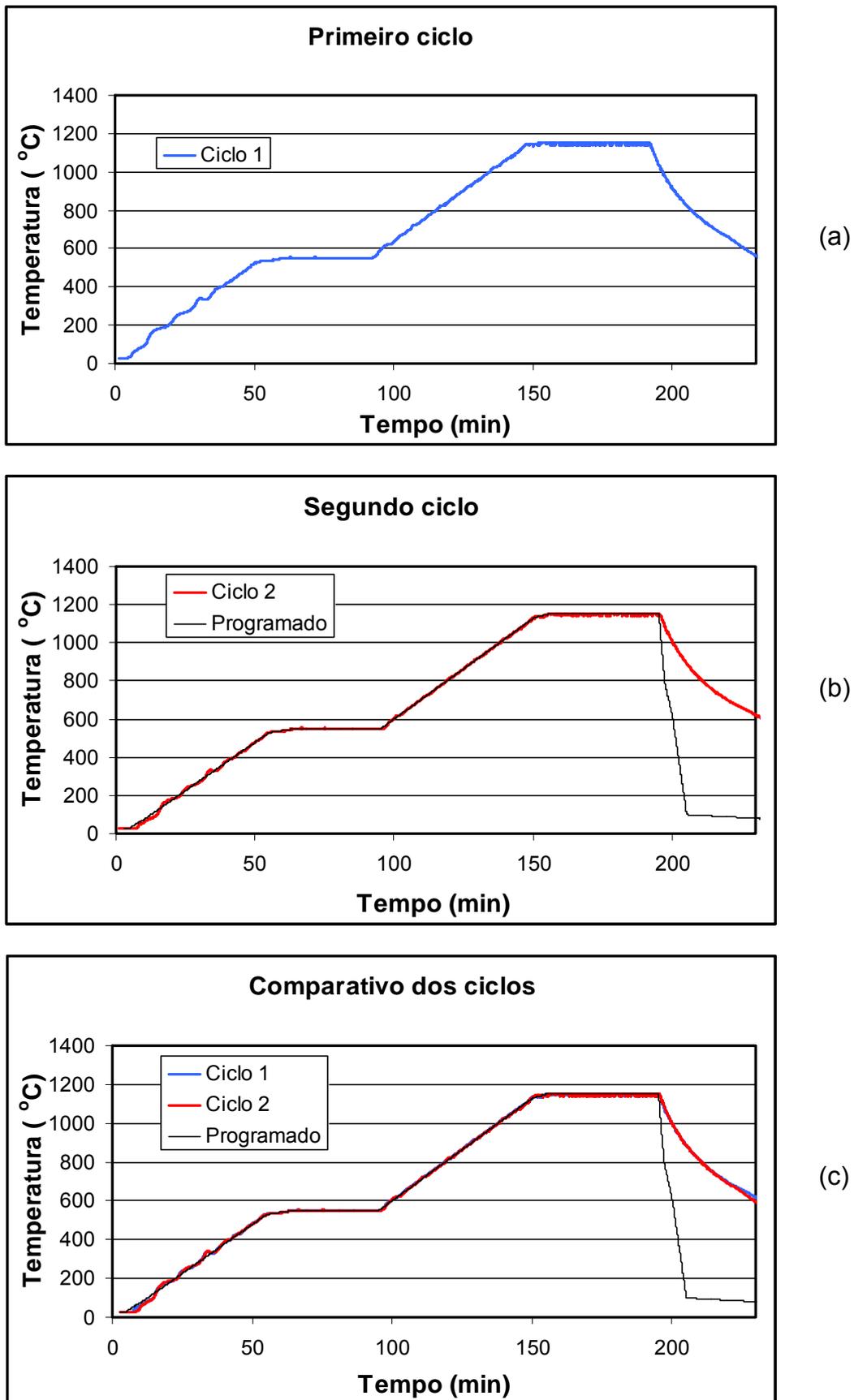


Figura 3.22 – TZ2 de ciclos realizados com o reator após o novo projeto. Os gráficos (a) e (b) correspondem a dois ciclos distintos. No gráfico (c) os dois ciclos anteriores foram reunidos num único diagrama para mostrar a similaridade entre ambos.

Registro dos ciclos empregados por ULRICH [98] em seu *Diplomarbeit*.

Na etapa de validação do reator ficou demonstrado um bom desempenho do conjunto, que desta forma mostrou-se apto à aplicação para as pesquisas subseqüentes. Os ciclos mostrados na figura 3.22 ilustram a excelente repetibilidade do sistema: em (a) e (b) dois ciclos realizados separadamente, mas sob a mesma programação de controle; em (c) as duas curvas anteriores foram sobrepostas, resultando em registros praticamente coincidentes.

No patamar de 1150 °C a diferença média de temperatura entre os dois ciclos foi inferior a 1,0 °C e em ambos os ciclos a variação de temperatura em torno da média foi também inferior a 1,0 °C (temperatura Z2, zona central do reator).

A diferença entre temperatura média do ciclo e a programada também foi menor que 1,0 °C em ambos os ciclos. Neste patamar, a diferença média de temperatura registrada entre as zonas de aquecimento ficou próxima de cinco graus Celsius (este dado não pode ser observado na figura 3.22, pois está registrado somente TZ2). No patamar programado para 550 °C obteve-se uma diferença também em torno de 1,0 °C entre as temperaturas médias dos dois ciclos enquanto que o afastamento do programado foi próximo de 1,0 °C para o *Primeiro ciclo* e em torno de 2,0 °C para o *Segundo ciclo*. A variação dentro de cada ciclo, no entanto, ficou abaixo de 1,0 °C para ambos. Desta maneira, taxas médias de aquecimento de apenas 0,15 °C/min foram obtidas na faixa de temperatura de extração de ligante orgânico (200 a 500 °C) em ciclos assim programados.

A título de ilustração, a figura 3.23 mostra ciclos em diferentes condições de parâmetros das descargas. Na fotografia da figura 3.23 (b) o brilho mais elevado da descarga saturou o sensor da máquina fotográfica o que resultou na faixa branca vista na parte inferior da abertura. Estas imagens foram obtidas com o reator vazio, ou seja, sem amostras.

A figura 3.24 mostra instantâneos obtidos durante a pré-sinterização e a sinterização, portanto sob condições bem distintas de temperatura e das variáveis do plasma, em ensaios preliminares. Em ambas as situações da figura 3.24 o reator encontrava-se carregado com amostras, todavia o processo de extração já havia sido completado, de forma que as atmosferas reinantes eram basicamente as atmosferas iniciais programadas para os ensaios. Isto é mencionado, pois a presença de ligante no reator (nas amostras) altera a composição da atmosfera do plasma. Esta mudança é inerente ao processo, porém exerce grande influência nas características da descarga elétrica e nos resultados do processo de extração, sendo importante objeto da presente pesquisa.

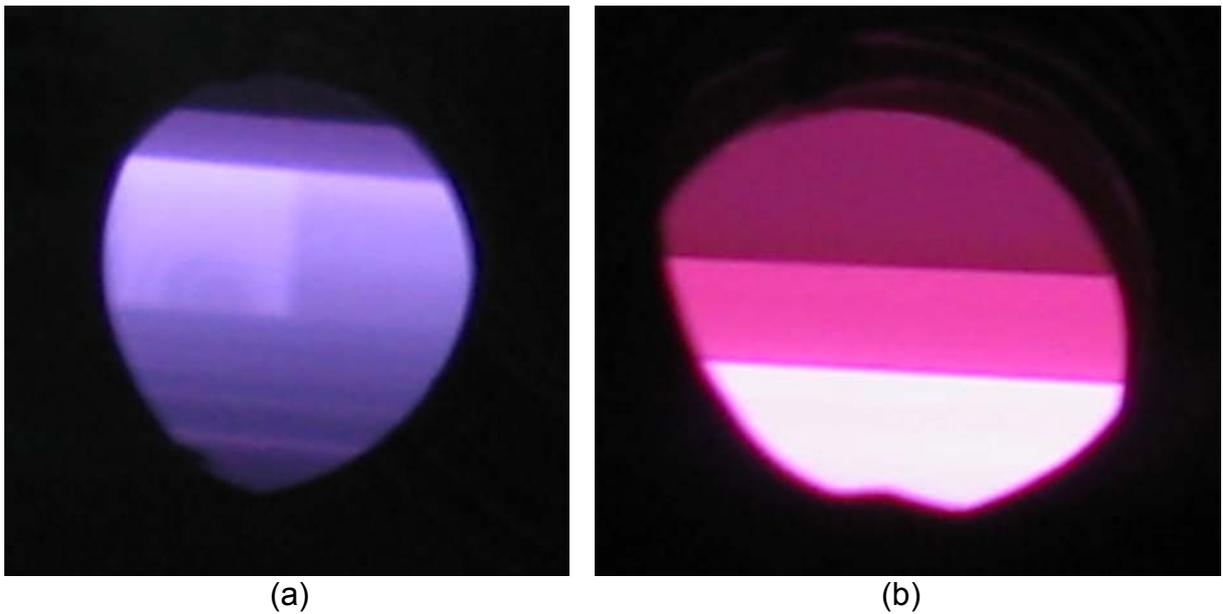


Figura 3.23 - Descargas em diferentes combinações de níveis das variáveis.  
 (a) 1% de Ar; 1,1 Torr; 90% de RTL e 440 V a 180 °C.  
 (b) 16% de Ar; 1,9 Torr; 90% de RTL e 540 V a 650 °C.

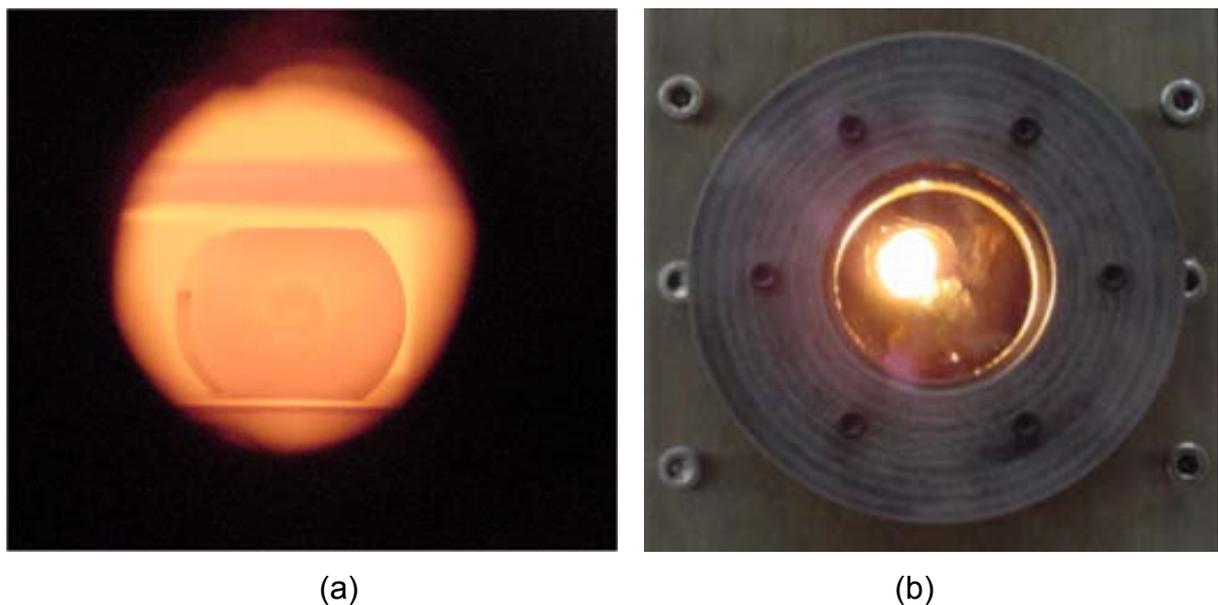


Figura 3.24 – Fotografias obtidas através do visor do reator durante etapas distintas de processamento de amostras de aço ABNT 316L.  
 (a) pré-sinterização ... (900 °C).  
 (b) sinterização ..... (1350 °C).

Nas condições mostradas na figura 3.24 o aporte de calor é feito predominantemente pelo aquecimento resistivo enquanto o plasma é responsável por gerar espécies mais reativas na atmosfera de processo, como os íons  $H^+$  que são eficientes redutores de óxidos.

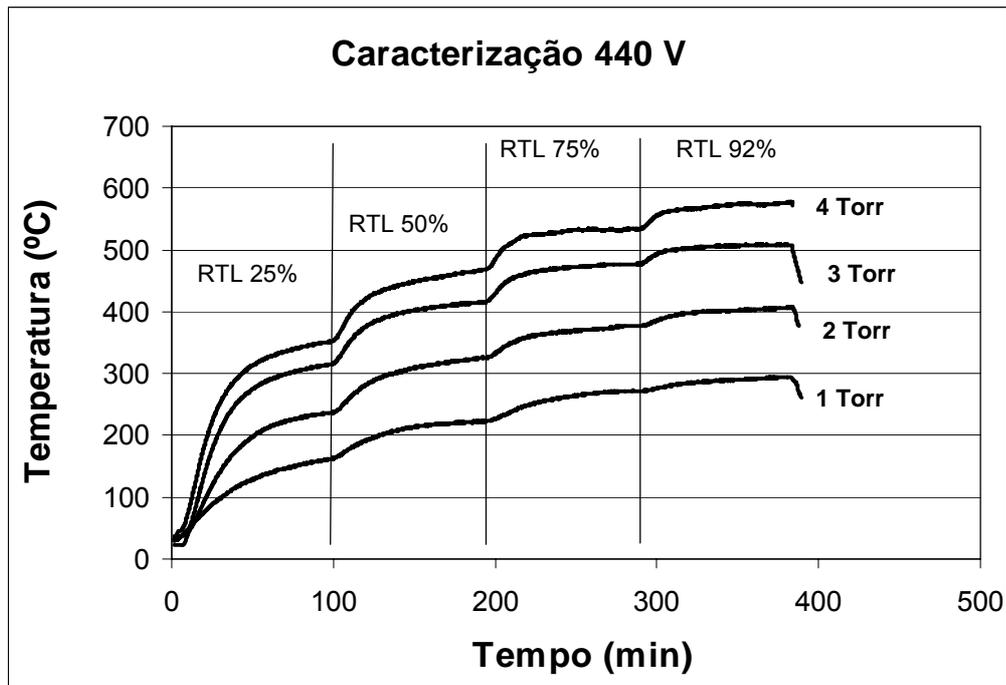
### 3.3.2 - Influência das variáveis da descarga sobre a taxa de aquecimento e temperatura (aquecimento exclusivamente com plasma)

Partindo-se da premissa de que os ciclos de processamento dos materiais no reator devam transcorrer segundo um ciclo térmico pré-definido independente do valor das demais variáveis, ocorre a necessidade de se conhecer o comportamento térmico do equipamento quando submetido a diferentes níveis das mesmas. Isto é necessário para o estabelecimento dos níveis máximos, mínimos ou combinações de níveis dos parâmetros para que ocorra a estabilidade do ciclo térmico pré-estabelecido. Através das curvas características de funcionamento do reator torna-se possível estabelecer os padrões de ajuste das variáveis para os ciclos de processamentos desejados. Nesta etapa de trabalho apenas a energia originada do plasma foi aplicada e as suas variáveis foram fixadas em valores discretos escalonados. Para cada valor estabelecido da variável o equipamento era mantido naquele regime até que o equilíbrio térmico fosse atingido, ou seja, até se obter a estabilidade da temperatura no interior da câmara, como mostram os diagramas da figura 3.25. A temperatura era então registrada como limite superior para aquela condição. Os gráficos da figura 3.25 foram obtidos com as tensões de 440 e 540 V, sob diversas combinações de razão de tempo ligado e pressão; a atmosfera empregada foi de 1% Ar e 99% H<sub>2</sub>. A relação completa das variáveis e os respectivos níveis adotados encontram-se indicados na tabela 3.2.

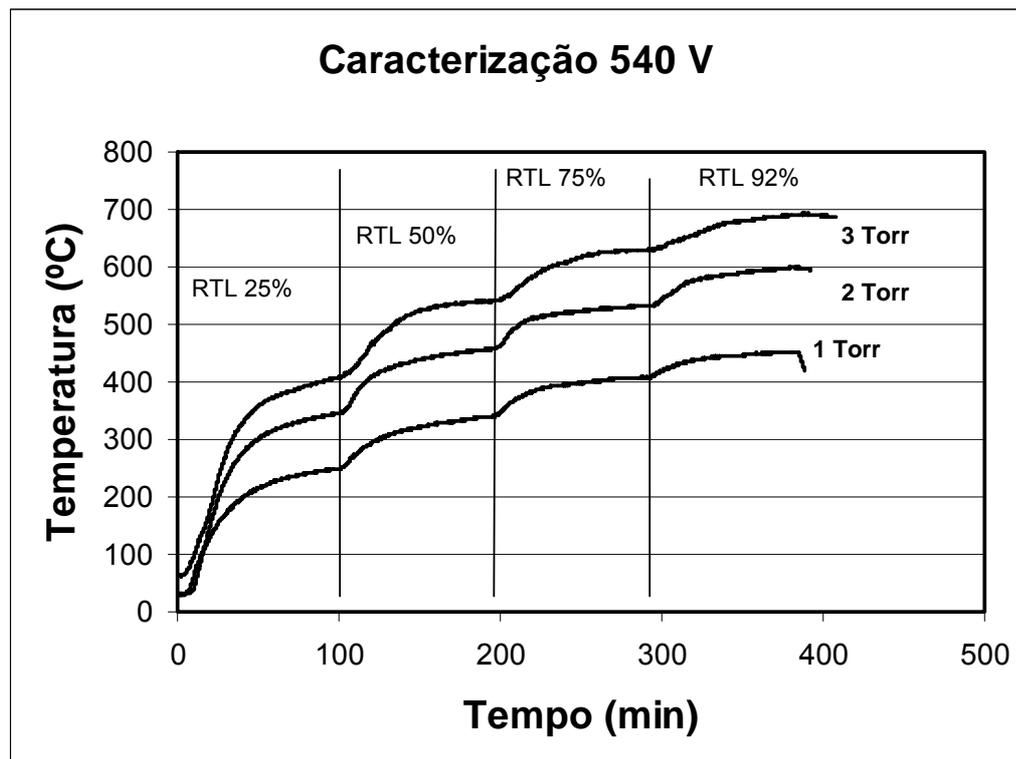
A temperatura é influenciável pelas quatro variáveis mais importantes das descargas citadas até aqui: teor de argônio, pressão, razão de tempo ligado e tensão de pico. Os ciclos realizados durante a validação do reator demonstraram esta relação. As curvas características apresentadas na figura 3.26 demonstram a influência destas variáveis sobre a temperatura do reator [99].

Tabela 3.2 - Valores adotados para as variáveis no estudo das suas influências sobre a temperatura da câmara de processo.

Variável Nível	Teor de argônio %	Pressão (Torr)	Razão de tempo ligado (%)	Tensão de pico (V)
Mais baixo	1,0	1,0	25%	440
Médio baixo	1,0	2,0	50%	540
Médio alto	1,0	3,0	75%	640
Mais alto	1,0	4,0	92%	760



(a)



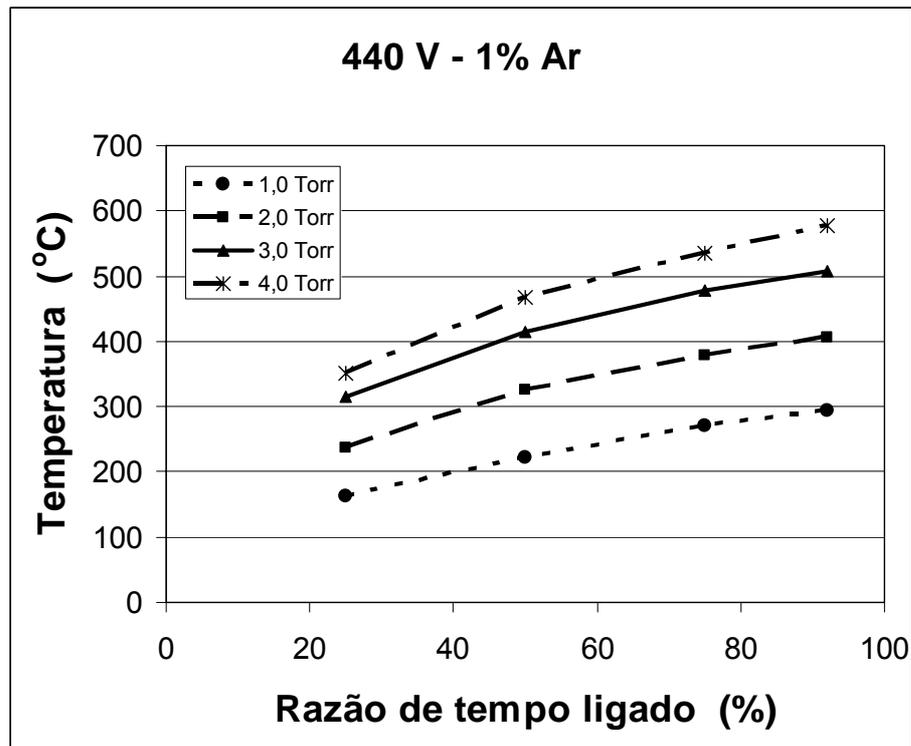
(b)

Figura 3.25 - Equilíbrio térmico do reator para diferentes níveis de pressão e de razão de tempo ligado. O plasma como única fonte de calor [99].

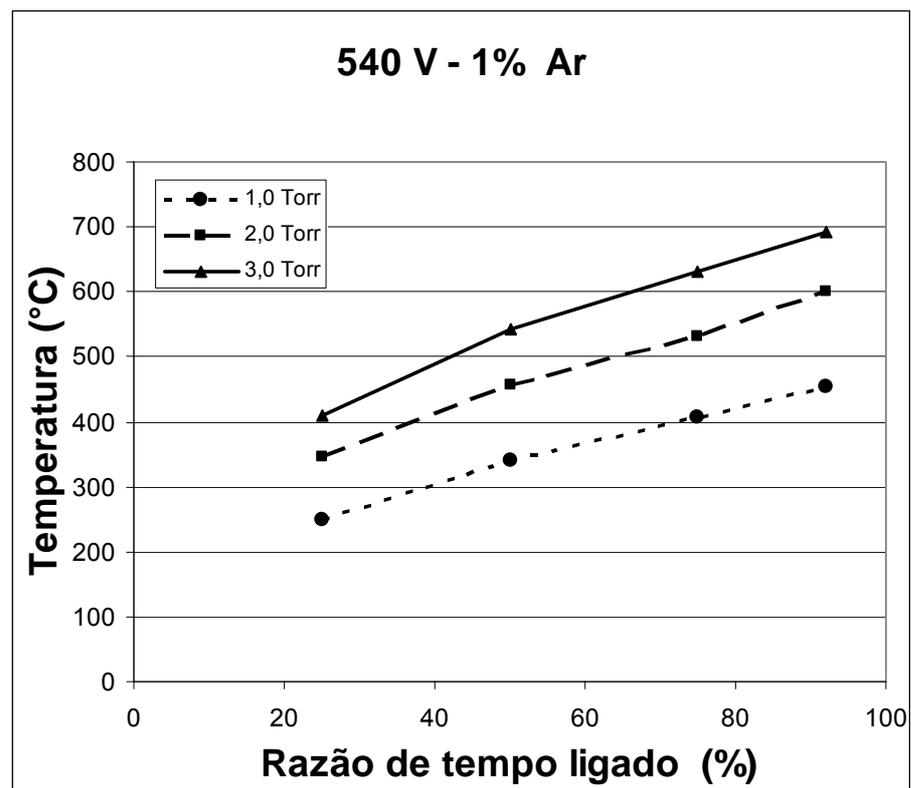
Atmosfera de 1% Ar e 99% H<sub>2</sub>.

(a) Tensão de pico 440 V.

(b) Tensão de pico 540 V.



(a)



(b)

Figura 3.26 - Curvas características da temperatura em função da razão de tempo ligado para diferentes níveis de pressão. Plasma como única fonte de calor.

Atmosfera de 1% Ar e 99% H<sub>2</sub>.

(a) Tensão de pico 440 V.

(b) Tensão de pico 540 V.

Devido à boa estabilidade da descarga obtida com o novo conceito adotado para o projeto dos eletrodos, aliada a boa capacidade de retenção do calor na câmara, o comportamento do plasma mostrou-se bastante repetitivo. O sistema de controle também se mostrou bastante eficaz no monitoramento e registro das variáveis permitindo desta maneira uma boa análise dos efeitos do plasma na temperatura do reator.

Assim, ficou constatado que diversas destas combinações não poderiam ser usadas nos processos de remoção por extrapolarem a faixa de temperatura em que é realizada a extração do ligante, particularmente as que ultrapassaram 500 °C, pois o seu emprego ocasionaria o aquecimento muito rápido das amostras, ainda durante a etapa de remoção e suas conseqüentes distorções ou colapsos.

### **3.3.3 - Influência dos parâmetros da descarga sobre a corrente elétrica do plasma (com funcionamento concomitante *plasma – resistores*)**

A corrente elétrica da descarga é uma importante variável de saída do processo. A quantidade de elétrons no ambiente é um indicativo do grau de ionização assim como da quantidade de elétrons que podem de alguma forma interagir com os constituintes da atmosfera e participar do processo (colisões, quebra de ligações, novas ionizações, etc.). Esta etapa dos estudos se propõe a determinar as correntes geradas pela contribuição das variáveis individualmente ou pela interação destas entre si. Para este estudo, as variáveis empregadas foram: a proporção de argônio na mistura gasosa, a pressão, a razão de tempo ligado, a tensão de pico e a própria temperatura. A tabela 3.3 apresenta os valores adotados para as variáveis. Os sistemas de medição empregados são os mesmos da etapa anterior.

Para a obtenção dos valores de corrente também se adotou o método de fixar as variáveis nos respectivos pontos de ajuste e aguardar a estabilização das mesmas no reator. Neste procedimento, porém, a temperatura também é mantida constante em 970 °C por ser uma temperatura na qual podem ser realizados ciclos com todas as variáveis nos seus valores máximos da tabela 3.3. Esta temperatura foi definida em ensaios como os descritos na seção anterior e está condicionada a estabilidade da térmica dos ciclos e ao mesmo tempo a regimes de plasma muito reativos. Todavia não é temperatura na qual se realiza extração de ligante por ser excessivamente elevada.

Tabela 3.3 - Valores adotados para as variáveis no estudo das suas influências sobre a corrente elétrica do plasma.

VARIÁVEL	UNIDADE	NÍVEL 1	NÍVEL 2	NÍVEL 3	NÍVEL 4
TEOR DE ARGÔNIO	%	4	8	12	16
PRESSÃO	Torr	0,7	1,1	1,5	1,9
RTL	%	50	60	70	80
TENSÃO DE PICO	V	440	540	640	760

Esta seleção permite combinações de todas as variáveis em faixas de valores suficientemente largas para permitir uma análise criteriosa do efeito de cada variável e das suas interações aos pares ou múltiplas, caso ocorram. O estudo da influência das variáveis sobre a corrente elétrica do plasma durante os ciclos do reator somente pode ser realizada com ciclos sem carga por que os gases resultantes da degradação do polímero alteraram os valores das variáveis numa escala difícil, senão impossível, de ser avaliada.

Ainda assim, as variações de alguns dos parâmetros são pequenas se comparadas ao que poderiam variar se trabalhados isoladamente. Rigorosamente, com exceção dos níveis de tensão de pico, as demais permitem regimes de trabalho bastante diversos.

Ainda que fatores como a emissividade termo-iônica de elétrons e de íons positivos venha a afetar o valor das correntes pelo trabalho nestas temperaturas estes afetam a todos igualmente, já que a temperatura foi mantida constante em cada conjunto de ensaios. Nota-se que, nesta etapa dos estudos, o emprego do aquecimento resistivo foi primordial para manutenção de uma temperatura constante, independentemente dos valores das variáveis do plasma. O anexo 1 apresenta a tabela completa de resultados e as curvas características geradas a partir dos dados obtidos. Nos tópicos a seguir será mostrado um exemplo específico para cada variável estudada.

A figura 3.27 esquematiza uma parte da série idealizada de ensaios que gerou os resultados para esta etapa da pesquisa.

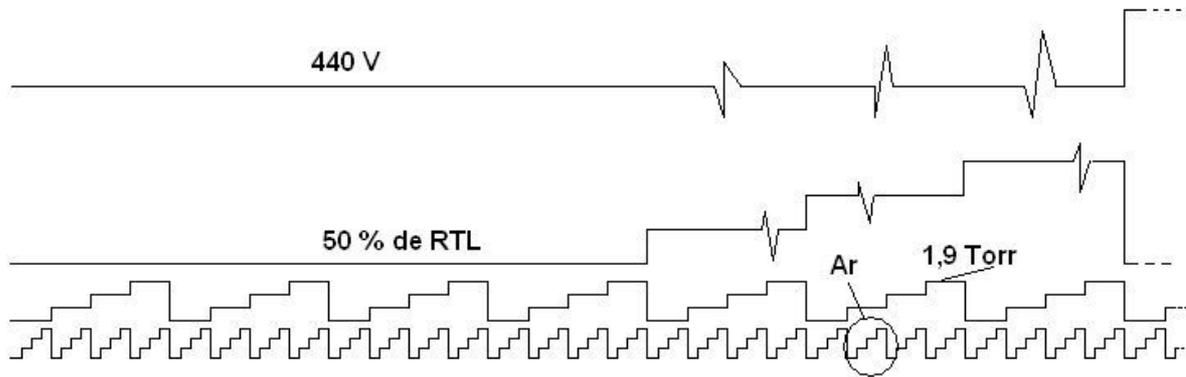


Figura 3.27 - O planejamento dos ciclos em seus níveis. O esquema completo para a temperatura de 970 °C corresponde a 16 vezes a região delimitada por 50% de RTL.

### 3.3.3.1 - Influência do teor de argônio sobre a corrente elétrica do plasma

Na faixa de valores empregados nestes ensaios a corrente do plasma varia de forma linear com o teor de argônio. Isto foi verificado em todas as combinações testadas. A figura 3.28 mostra o resultado obtido em ciclos a 440 V e 70% de RTL. O gráfico desta figura traz os resultados para quatro diferentes valores de pressão, 0,7 Torr, 1,1 Torr, 1,5 Torr e 1,9 Torr, proporcionando uma análise do efeito combinado das variáveis.

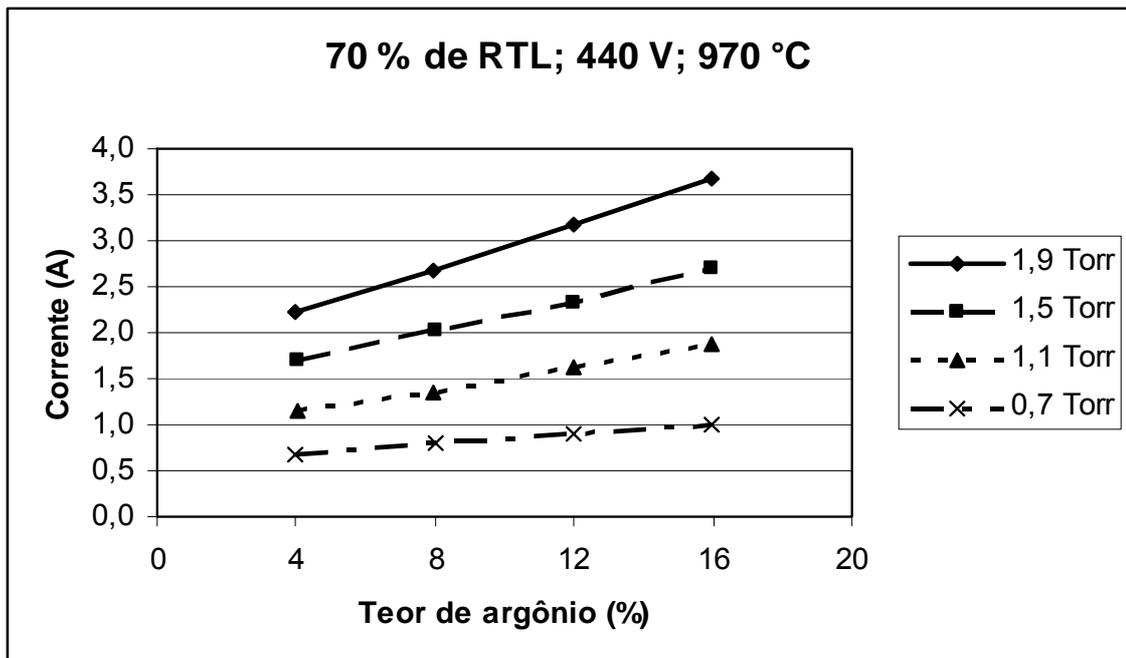
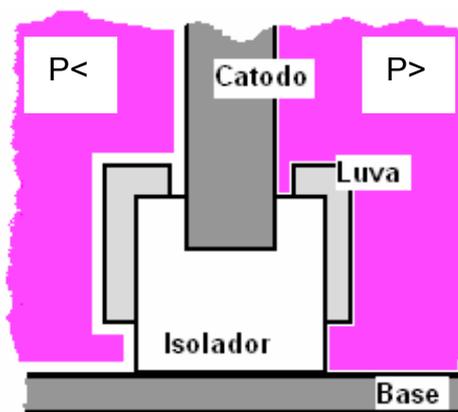


Figura 3.28 - Curvas características *Corrente do plasma x Teor de argônio* obtidas a 440 V; RTL=70%; pressão em quatro níveis e temperatura de 970 °C.

### 3.3.3.2 - Influência da pressão sobre a corrente elétrica do plasma

É muito grande a influência que a pressão exerce sobre a corrente elétrica das descargas. Isto acompanha um efeito muito pronunciado também sobre a temperatura. Visualmente o resultado é manifestado pelo aumento da luminosidade principalmente nas regiões mais próximas do cátodo. Em termos de estabilidade do processo o aumento da pressão tende a trazer algumas dificuldades, pois com o aumento da pressão ocorre a redução da dimensão da bainha catódica. Isto implica que o plasma pode penetrar nos pequenos espaços deixados de folga entre as luvas metálicas e os espaçadores gerando instabilidade. A figura 3.29 (a) esquematiza este aspecto.

Outro efeito verificado é o aumento da metalização dos isoladores cerâmicos, que também desestabiliza a descarga. Isto ocorre devido ao aumento do fenômeno de pulverização catódica intensificado com o incremento da pressão. Isto é justificado pelo aumento do número de íons que bombardeiam o cátodo num espaço de tempo. A figura 3.29 (b) mostra o resultado do processo de metalização dos isoladores. A figura 3.30 ilustra o efeito da pressão sobre a corrente elétrica do plasma sob diversas combinações com as demais variáveis.



(a)



(b)

Figura 3.29 - A pressão da mistura gasosa e a estabilidade funcional do sistema.  
 (a) Ilustração do efeito da pressão sobre a bainha catódica. O lado esquerdo corresponde a uma situação hipotética de pressão baixa ( $P<$ ) e do lado direito a uma pressão excessivamente alta ( $P>$ ). (b) Efeito da metalização sobre os isoladores cerâmicos. A peça da direita é um isolador de alumina originalmente branco como mostrado na peça da esquerda.

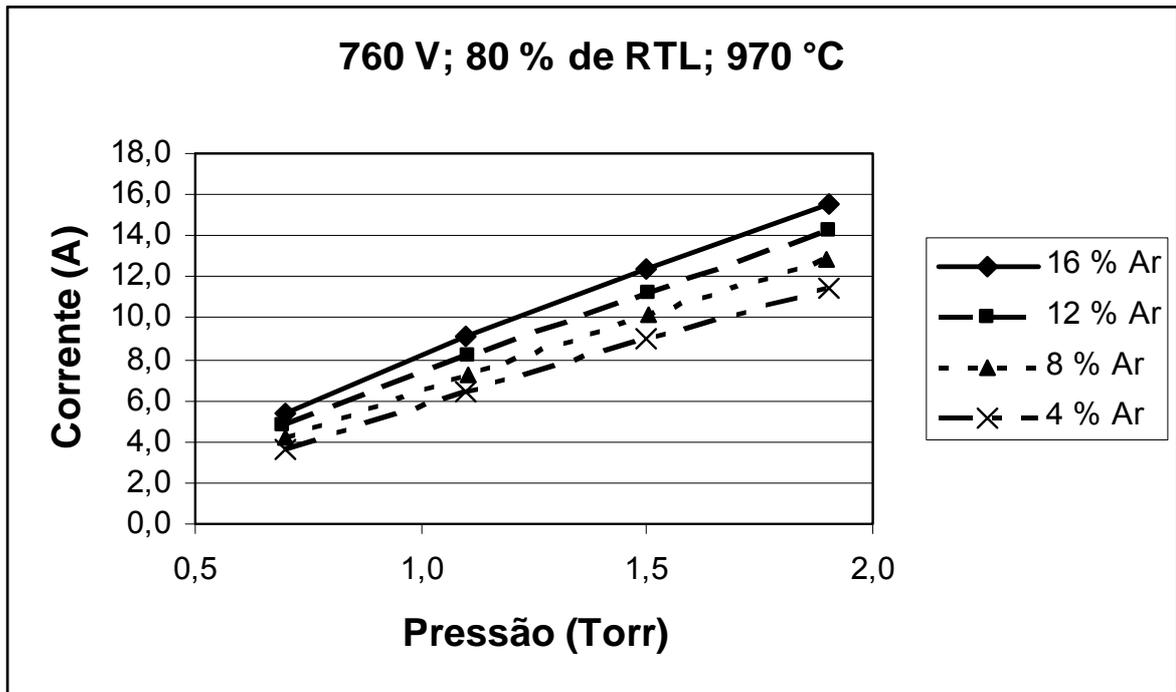


Figura 3.30 - Curvas características *Corrente do Plasma x Pressão* obtidas a 760 V, RTL = 80%; teor de argônio em quatro níveis e temperatura de 970 °C.

### 3.3.3.3 - Influência da razão de tempo ligado sobre a corrente elétrica do plasma

A influência da razão de tempo ligado, RTL, é menos intensa se comparada ao efeito do teor de argônio ou principalmente ao da pressão. A forma como esta variável influencia a corrente de plasma também é mais fácil de ser explicada. Para fins deste trabalho, no qual estão sendo desprezados os efeitos existentes nos instantes de desligamento e religamento do plasma, pode ser considerado simplesmente como a média tomada entre o intervalo de tempo ligado e o intervalo total de um ciclo característico da fonte. Desta forma, a RTL exerce uma influência média de caráter temporal e não instantânea, uma vez que esta não altera a energia dos elétrons ou íons e nem na quantidade destes no plasma, apenas determinam quanto tempo estes elétrons permanecem livres. Simplificando: num instante há plasma, no outro não há, e assim sucessivamente. Como os períodos transcorridos entre dois eventos similares são muito pequenos, da ordem de microssegundos, seu efeito médio entre intervalos regulares do processo de extração pode ser considerado uma excelente aproximação.

A figura 3.31 apresenta um gráfico da influência da RTL sobre a corrente de plasma. Algumas vezes este parâmetro é chamado de “potência de plasma”. Esta denominação é excessivamente simplista e deve ser empregada com cautela, pois a

potência do plasma pode ser modificada pelos demais parâmetros da descarga individualmente. A própria temperatura tem este efeito. A característica peculiar da RTL é que a mesma é estabelecida pela fonte e, portanto pode ser controlada diretamente pela própria.

Para efeito de potência dissipada pela fonte, pode-se adotar normalmente o conceito de tensão eficaz, cujo produto pela corrente resulta na potência para um determinado regime. Porém o valor da tensão eficaz não pode ser confundido com a tensão de pico do plasma (como de qualquer outra aplicação, salvo corrente contínua constante). Para a descarga o que influi é a tensão de pico instantânea; esta então estabelece o grau de ionização e o nível de energia das espécies do plasma. Exemplificando: uma descarga a 440 V de tensão de pico sob RTL muito baixas se mantém normalmente; ocorre que a tensão eficaz nestes casos pode ser de poucas dezenas de Volts, que seria insuficiente para acender a descarga. A figura 3.32 ilustra esta comparação. Em sinais como os mostrados na figura 3.32 quando  $t_l$  é igual a  $t_d$  a tensão eficaz tem o mesmo valor numérico da tensão média sendo metade do valor da tensão de pico.

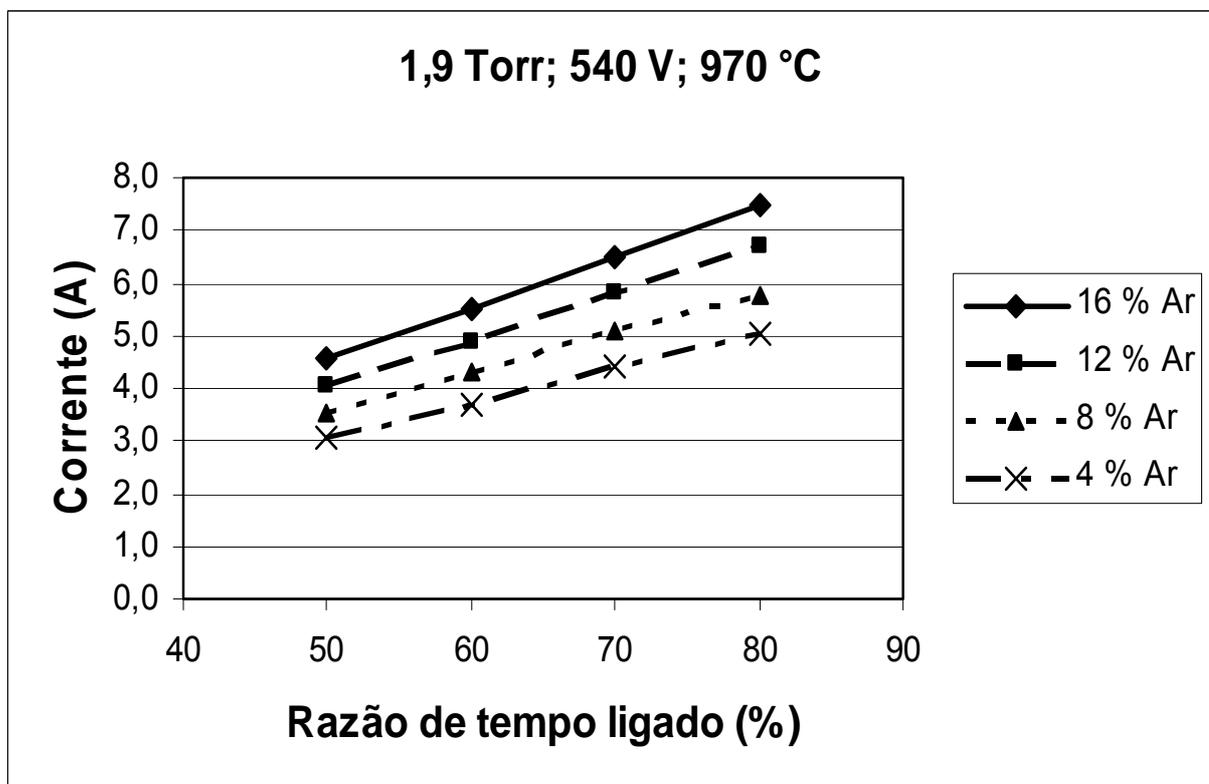


Figura 3.31 - Curvas características *Corrente x Razão de tempo ligado* obtidas a 540 V, 1,9 Torr, teor de argônio em quatro níveis e temperatura de 970 °C.

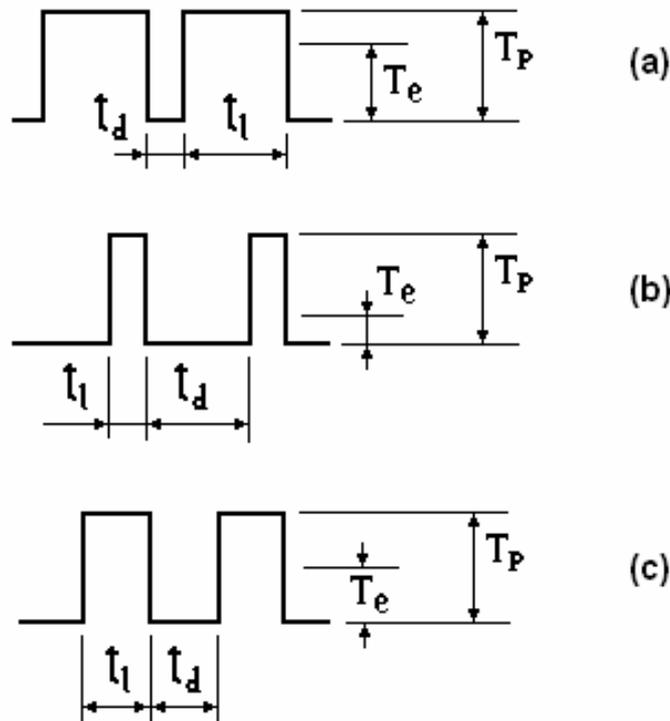


Figura 3.32 - A tensão eficaz,  $T_e$ , para corrente contínua pulsada comparada com a tensão de pico,  $T_p$ . (a)  $t_l > t_d$ ; (b)  $t_l < t_d$ ; (c)  $t_l = t_d$ .

#### 3.3.3.4 - Influência da tensão de pico sobre a corrente elétrica do plasma

A tensão de pico é uma variável importante porque influi na energia dos elétrons e íons e desta forma altera o grau de ionização do gás. Seu efeito aparece instantaneamente na elevação da intensidade de corrente seguido do aumento da temperatura. A figura 3.33 mostra o efeito da tensão de pico sobre a corrente de plasma para as diversas condições de descarga.

A energia dos íons é responsável pelo aquecimento do cátodo enquanto a energia dos elétrons é responsável por aumentar o número de partículas ionizadas. O primeiro fator é relevante para a manutenção do ciclo térmico nos padrões desejados, o segundo pela assistência do plasma no processo de extração. Imaginando-se o processo de extração a quantidade e energia dos elétrons deve ser tal que idealmente proporcione a quebra de todas as ligações C - C sem quebrar ligações C - H e ainda com a premissa de que na atmosfera exista hidrogênio disponível para completar as ligações C - H que ficariam incompletas com a quebra das cadeias. No entanto, este efeito tão seletivo é improvável e tensões de pico elevadas tendem a formar fuligem principalmente combinadas a outras variáveis agressivas como a pressão e o teor de argônio.

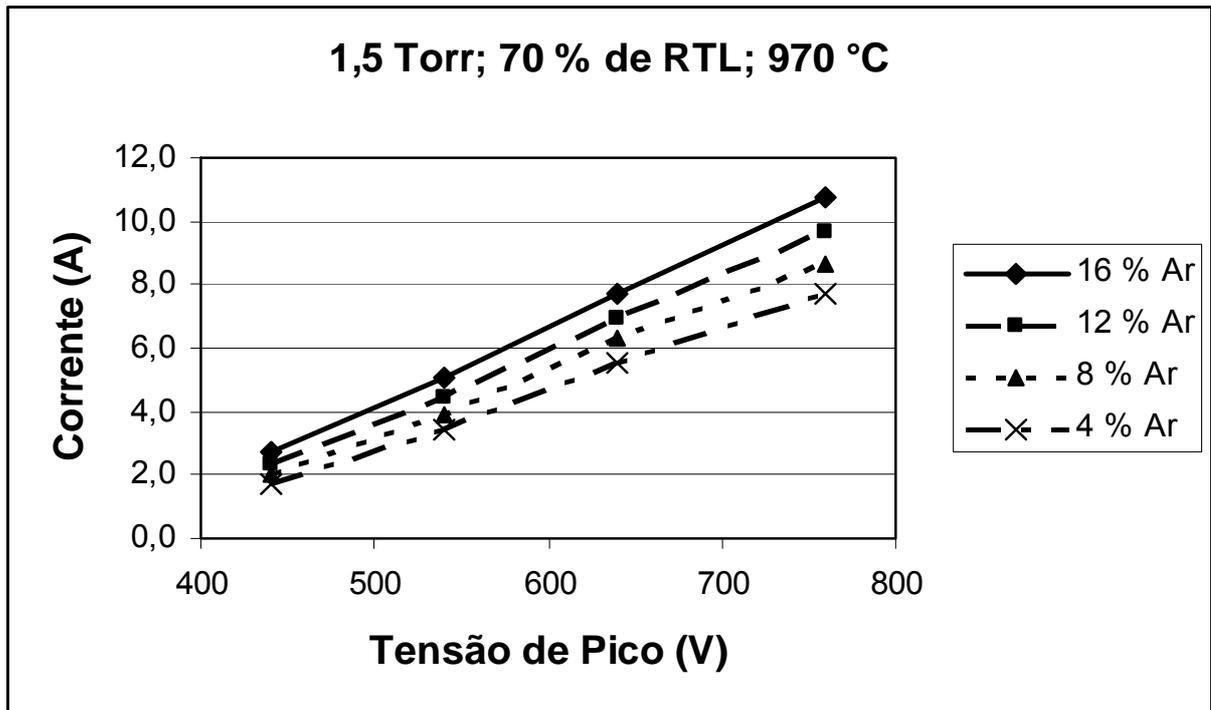


Figura 3.33 - Curvas características *corrente x tensão de pico* obtidas sob pressão de 1,5 Torr; 70% de RTL, teor de argônio em quatro níveis e temperatura de 970 °C.

### 3.3.3.5 - Efeito combinado das variáveis da descarga elétrica sobre a corrente elétrica do plasma

Neste tópico é analisado o efeito combinado das variáveis mais dinâmicas das descargas elétricas, no aspecto macroscópico. O planejamento experimental que permitiu esta análise consiste daquele mostrado pela Tabela 3.3 e figura 3.27. Tal procedimento gerou um planejamento experimental no modelo  $4^4$  resultando no total de 256 valores. A tabela completa consta no apêndice 1. Para o tratamento dos dados foi empregada a Estatística Multivariada, tendo sido adotado o método da Regressão Linear Múltipla [100,101] a qual permitiu mostrar o efeito combinado destas variáveis sobre a corrente elétrica do plasma.

A tabela 3.4 apresenta o vetor B estimado para o projeto delineado que tem como variáveis o teor de argônio, a pressão da mistura gasosa, a razão de tempo ligado, a tensão de pico e os desvios padrões destas variáveis; o resultado é válido para a temperatura de 970 °C na qual todo o experimento foi desenvolvido e considera também a média e o desvio padrão deste parâmetro. A variável de saída é a corrente elétrica do plasma.

Tabela 3.4 - Valores do vetor B estimado.

Variável correlacionada	Símbolo	* Vetor B estimado *	termo
-----	-----	-84.0397	<i>a</i>
Temperatura (°C)	<i>T</i>	0.0749	<i>b</i>
Desvio padrão da temperatura	$\sigma_T$	1.3154	<i>c</i>
Tensão de pico (V)	<i>V</i>	0.0071	<i>d</i>
Razão de tempo ligado (%)	<i>RTL</i>	0.0322	<i>e</i>
Pressão (Torr)	<i>P</i>	2.6114	<i>f</i>
Desvio padrão da pressão	$\sigma_P$	-0.0861	<i>g</i>
Teor de argônio (%)	<i>Ar</i>	0.1012	<i>h</i>
Desvio padrão do teor de argônio	$\sigma_{Ar}$	0.9571	<i>i</i>

Desta maneira foi obtida uma equação que fornece uma estimativa da corrente elétrica do plasma em função das variáveis da descarga elétrica. A equação 3.2 mostra o resultado deste desenvolvimento estatístico o qual é apresentado no apêndice 3.

$$I_p = a + b \cdot T + c \cdot \sigma_T + d \cdot V + e \cdot RTL + f \cdot P - g \cdot \sigma_P + h \cdot Ar + i \cdot \sigma_{Ar} \quad (3.2)$$

Onde:  $I_p$  é a corrente elétrica do plasma, em Ampéres;  $T$  é a temperatura em graus Celsius;  $\sigma_T$  é o desvio padrão da temperatura;  $V$  é a tensão de pico em Volts;  $RTL$  é a razão de tempo ligado em %;  $P$  é a pressão em Torr;  $\sigma_P$  é o desvio padrão da pressão;  $Ar$  é o teor de argônio em % e  $\sigma_{Ar}$  é o desvio padrão do teor de argônio.

Cada média e desvio padrão constante na tabela do apêndice 1 foi obtida a partir de 20 aquisições de leituras das respectivas variáveis. A aplicação direta desta equação, dando entrada somente nas variáveis principais do plasma  $T$ ,  $V$ ,  $RTL$ ,  $P$  e  $Ar$ , deve presumir que a variabilidade dos parâmetros seja semelhante à verificada durante a obtenção dos dados que a geraram.

A equação 3.2 apresenta resultados bastante satisfatórios para as condições de plasma que geram correntes elétricas na faixa de 2,0 até 15,5 A, ou seja, em quase todo o intervalo testado.

### 3.3.4 - Conclusões acerca do desenvolvimento do reator

Quanto ao projeto do equipamento, reator híbrido plasma-resistivo, sua construção e testes de funcionamento, pode se concluir que:

- A metodologia de Pahl e Beitz empregada como ferramenta para projetar o equipamento mostrou-se adequada para este propósito;
- O equipamento apresenta robustez estrutural e estabilidade térmica;
- O equipamento permite um controle de todos os parâmetros de processamento com suficiente precisão;
- A implementação de aquecimento resistivo auxiliar no reator de plasma tornou possível o controle independente e individual, dentro de amplas faixas, de qualquer parâmetro da descarga sem interferir no ciclo térmico do processo;
- O funcionamento simultâneo do sistema de aquecimento auxiliar e do sistema de geração de plasma demonstrou excelente estabilidade;
- No equipamento desenvolvido e nas faixas usuais de operação, a corrente elétrica do plasma apresenta (na faixa analisada) comportamento linear em função das variáveis da descarga na seguinte ordem de influência (da maior para a menor influência): tensão de pico, pressão do gás de trabalho, razão de tempo ligado e teor de argônio.

## CAPÍTULO 4 – ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO LIGANTE E SINTERIZAÇÃO ASSISTIDAS POR PLASMA

Este capítulo apresenta o aparato experimental, os materiais empregados nos experimentos e a metodologia de ensaio adotada para a realização do presente trabalho. Também aqui serão descritos os procedimentos de extração de ligante sob diversas combinações de parâmetros da descarga e dos ciclos e as condições de sinterização.

### 4.1 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização dos experimentos foram empregadas amostras fabricadas de aço ABNT 316L moldadas por injeção em dois formatos: (a) corpos de prova padronizados para ensaios de tração – *Small MIM Tensile – MPIF Standard 50* (*MIM – Metal Injection Molding – Moldagem por Injeção de Pós Metálicos; MPIF – Metal Powder Industries Federation – Federação das Indústrias da Metalurgia do Pó - EUA*) [102]. Este formato era seccionado e as suas “cabeças” constituíam as amostras denominadas *CP*, pelo fato de que com o corpo de prova inteiro não foi possível obter o carregamento máximo necessário aos testes (2,0 kg). As *hastes cilíndricas* centrais foram empregadas em alguns experimentos. (b) amostra formato “*Esfera*”, peça de fabricação seriada pela Steelinject. Os carregamentos de esferas comportaram até 4,0 kg no reator. Em alguns casos também as esferas foram seccionadas ao meio formando a amostra denominada *meia esfera*.

Amostras de liga ferro-níquel, empregados em ensaios preliminares e na validação do reator, permitiram carregamentos de 5,0 kg. Todas as amostras foram produzidas pela Steelinject – Lupatech em Caxias do Sul [64].

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam a geometria das amostras obtidas a partir do corpo de prova de ensaio de tração e as suas dimensões principais. A figura 4.3 apresenta o formato da amostra denominada *esfera*, devido ao seu formato predominantemente esférico, indicando também as suas dimensões principais. A mesma figura ilustra a variante do emprego deste componente através da amostra denominada *meia esfera* obtida pelo corte, ao meio, da peça original, resultando em duas amostras menores.

A constituição das amostras antes dos ensaios era de, aproximadamente, 95,85% de pó aço inoxidável ABNT 316L e 4,15% de polipropileno (em massa), pois

antes dos ensaios de extração por plasma a parafina foi removida via extração por solvente. Portanto, os ciclos no reator de plasma foram para remoção apenas de polipropileno, único componente do ligante ainda presente nas amostras. A remoção da parafina em ciclo com hexano foi realizada em ambiente industrial, também na empresa Steelinject. O percentual de ligante atribuído às amostras empregadas nos experimentos descritos a seguir foi estimado por extração até massa constante em ciclos com taxa de aquecimento de  $0,15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (sob plasma) e  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (sob plasma;  $99\% \text{ H}_2 + 1\% \text{ Ar}$ ,  $0,9\text{ Torr}$ ,  $90\%$  de RTL e  $440\text{ V}$ ) às temperaturas de  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (pré-sinterização por 1 hora). Também foram realizados ciclos a vácuo, associado com gás de arraste constituído de um fluxo de  $500\text{ sccm}$  de uma mistura gasosa constituída de  $99\%$  de  $\text{H}_2 + 1\%$  de  $\text{Ar}$  a  $300\text{ mTorr}$  nos quais se obteve resultados semelhantes.

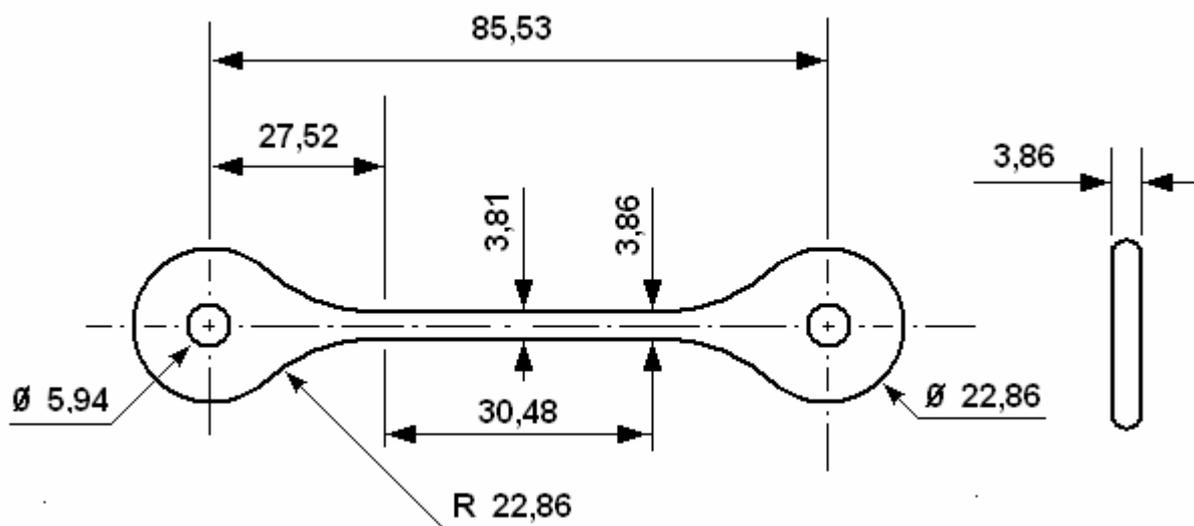


Figura 4.1 - Dimensões básicas do corpo de prova *Small MIM Tensile* (MPIF Standard 50) [102].

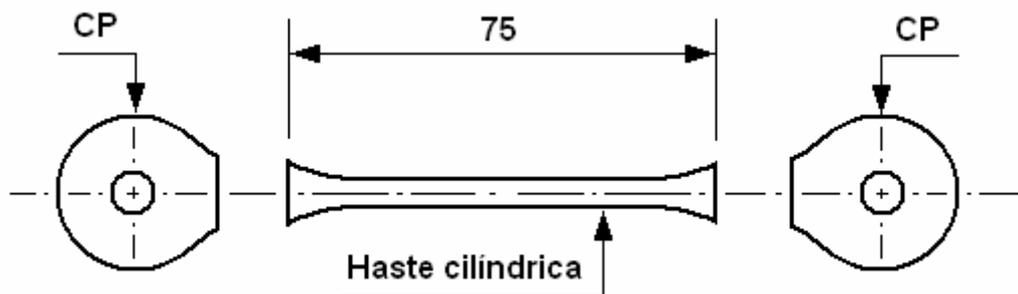


Figura 4.2 - Partição do corpo de prova de tração. Como resultado são obtidas três amostras: duas cabeças, denominadas simplesmente de *CP*, e uma *haste cilíndrica*, assim denominada apesar de suas extremidades fugirem deste formato.

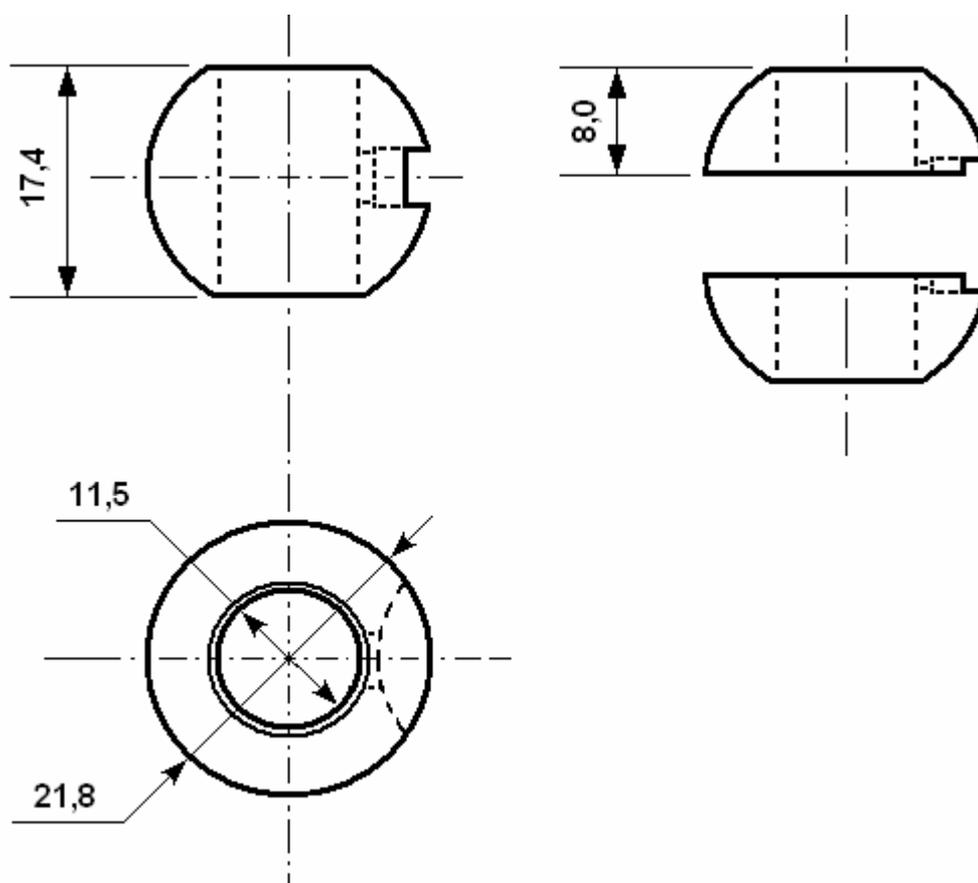


Figura 4.3 – Desenho das amostras nos formatos *esfera* e *meia esfera*. A primeira, nos desenhos à esquerda, vista frontal e vista superior; a segunda, nos dois desenhos do lado direito da figura, ambos na condição de vista frontal de cada uma das “metades” na posição em que foram originadas pelo corte da esfera inteira.

#### 4.2 - EQUIPAMENTOS EMPREGADOS

Para a realização dos experimentos e caracterização das amostras foram empregados os seguintes recursos:

- Caracterização da perda de massa e de densidade (método de Arquimedes): Balança Marte AR 2140 (0,1 mg).
- Determinação de carbono: *LECO WR 112 Carbon Determinator*.
- Espectrômetro: *SPECTRUN*
- Dureza: Durômetro Pantec RBS – M (Panambra).

Os ciclos de extração de ligante e sinterização foram realizados no **Reator Híbrido Plasma - Resistivo**, cujo desenvolvimento e configuração final encontram-se descrito no capítulo 3 desta tese.

### 4.3 - METODOLOGIA

Para realização desta etapa foi planejada uma seqüência de ensaios envolvendo a execução de ciclos com carregamento de amostras aplicando-se diferentes níveis das variáveis de processo de forma a se observar o seu efeito sobre a extração do ligante isoladamente e a sua eventual interação com as demais.

Para isto, foram consideradas as seguintes variáveis de entrada:

- teor de argônio na mistura gasosa;
- pressão da atmosfera na câmara;
- razão de tempo ligado;
- tensão de pico;
- taxa de aquecimento durante a extração de ligante;
- carregamento do reator.

Os valores das variáveis empregadas nesta etapa estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Conjunto das variáveis e respectivos valores adotados no estudo das suas influências sobre a extração de ligante.

<b>VARIÁVEL</b>	<b>Nível 1</b>	<b>Nível 2</b>	<b>Nível 3</b>	<b>Nível 4</b>
Teor de Ar (%)	1	8	16	---
Pressão (Torr)	0,5	0,9	1,3	---
RTL (%)	50	70	90	---
Tensão de pico (V)	440	540	640	---
Carregamento (kg)	0,5	1,0	1,5	2,0
Taxa de aquecimento (°C /min)	0,5	2,0	3,5	5,0

Todos estes parâmetros foram alterados em seus níveis de um ciclo para outro, porém sempre foram mantidos constantes dentro do mesmo ciclo, apesar da capacidade que o equipamento dispõe de poder variá-las, continua ou discretamente, dentro de um mesmo ciclo.

Como variáveis de saída, foram consideradas:

- *a corrente elétrica do plasma;*
- *a perda de massa de ligante dos componentes (após extração);*
- *a presença de resíduos nas partes frias do reator (após extração - qualitativo);*
- *a precipitação de fuligem (após extração - qualitativo);*
- *dimensão (após sinterização);*
- *densidade (após sinterização);*
- *teor de carbono residual (após pré-sinterização e após sinterização);*
- *o grau de estabilidade dos parâmetros de processo (qualitativo).*

Para a realização dos ensaios procedia-se a medição e registro da massa das amostras que eram igualmente distribuídas sobre dez placas cerâmicas, na quantidade que completasse a massa de cada ensaio (a medição de massa era realizada sempre com as amostras já sobre as respectivas placas). Procurou-se manter uniformidade na distribuição espacial para minimizar efeitos decorrentes da distância da amostra ao cátodo. Em seguida, as placas com as amostras eram levadas ao reator e posicionadas sobre o anodo. Com esta disposição, o experimento ficava com a configuração denominada “potencial flutuante” na amostra. A figura 4.4 esquematiza o posicionamento das amostras em relação aos eletrodos no arranjo experimental. Esta opção foi feita considerando que no caso de realização de ciclo único as amostras tendem a soldar nas placas caso estas sejam confeccionadas de metal, com as quais seria obtida a configuração anodo.

O sistema cátodo-anodo do reator é constituído por estruturas que permitem a disposição das amostras em cinco níveis, cada um com duas placas cerâmicas. Cada placa pode acomodar até 24 amostras do tipo “CP” ou 24 esferas, totalizando 240 amostras no caso de carregamento máximo. Para qualquer carregamento as amostras eram distribuídas igualmente entre as dez placas, nos cinco níveis.

Completado o carregamento planejado o reator era fechado e feito teste de estanqueidade (teste de vácuo). Considerava-se o reator pronto para o ciclo quando a pressão na câmara atingisse valores abaixo de 35 mTorr.

A etapa final de preparação consistia em acionar o sistema de resfriamento externo e ajustar a pressão nos reguladores dos gases, argônio e hidrogênio, junto aos cilindros reservatórios.

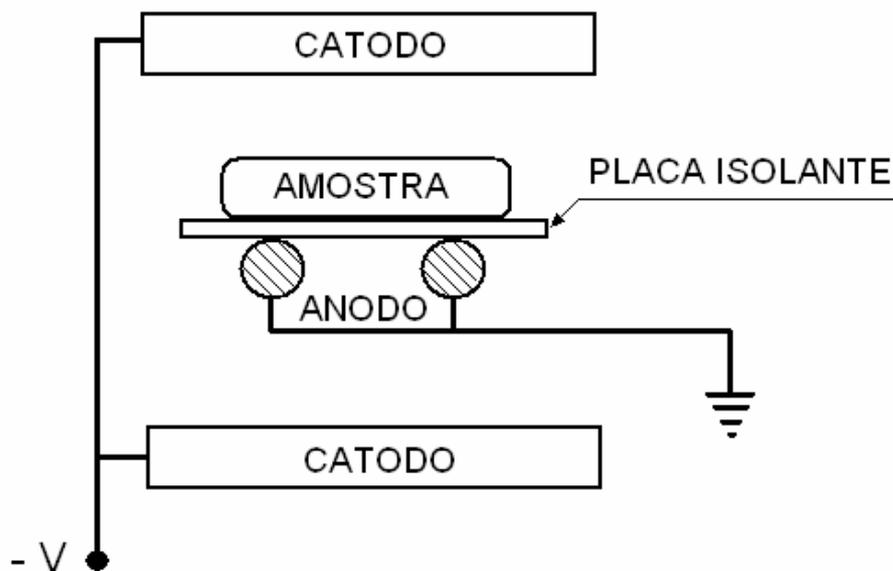


Figura 4.4 - Esquema simplificado do arranjo experimental.

O ciclo era então realizado segundo a sua programação específica anteriormente preparada no comando via *LabView®*. A aquisição dos dados (contínuos, discretos e histórico) era feita simultaneamente e ao longo de todo o ciclo pelo próprio *software* de controle.

Concluído o ciclo, era esperado o reator esfriar até abaixo de 60 °C para proceder a sua abertura. O primeiro passo a seguir era uma inspeção visual para avaliar as condições de “limpeza” da câmara, ou a deposição de resíduos e sua quantidade, caso houvesse. Era feita também a verificação da possível presença de fuligem. Inicialmente visual. Caso não houvesse fuligem para uma primeira percepção visual era passado um guardanapo branco sobre a placa e observado se havia ou não impregnação deste. Neste ponto, eram feitos registros fotográficos de detalhes que poderiam ser captados por esta técnica. Em seguida, as amostras eram levadas para nova medição de massa (sobre as mesmas placas) para o preenchimento das planilhas do ensaio.

Com as peças sinterizadas foram realizados posteriormente os ensaios de densidade conforme a norma *MPIF Standard 42* (princípio de Arquimedes) [102] e dimensional para avaliação do grau de sinterização. As medidas dimensionais foram feitas com paquímetro e micrômetro. Foram feitos ensaios de determinação de carbono para uma avaliação do teor residual de carbono e desta forma o quanto o processo de extração foi eficaz. Para este fim foram empregados o medidor de teor de carbono *Leco* e espectrômetro.

### 4.3.1 - Influência do teor de argônio da mistura gasosa sobre a extração do ligante

Neste trabalho, o principal constituinte da atmosfera do processo de extração foi o hidrogênio. Neste processo ele é responsável por reagir com o carbono oriundo da decomposição do ligante para fechar as cadeias, não deixando radicais livres.

O resultado final efetivamente desejado é a formação do CH<sub>4</sub>. Para isto é necessário o fornecimento adicional de hidrogênio visto que a quantidade inicial presente na composição do polímero não supriria as novas ligações C - H que surgiriam com as sucessivas quebras das cadeias poliméricas. Outra função importante é fornecer uma atmosfera protetora (reduzora) para o processamento com metais, principalmente aços inoxidáveis.

O argônio é introduzido na atmosfera de processo pela sua capacidade de ionização e por isto geração de mais elétrons livres desejáveis no processo. Assim, para avaliar estes efeitos no processo de extração de ligantes, foram realizados ciclos com a atmosfera contendo os teores de argônio mostrados na tabela 4.2 juntamente com os demais parâmetros empregados nos ciclos.

Tabela 4.2 - Valores do **teor de argônio** e demais variáveis para o estudo do seu efeito na extração.

VARIÁVEL	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Teor de Ar (%)	1	8	16	---
Pressão (Torr)	---	0,9	---	---
RTL (%)	---	---	90	---
Tensão de pico (V)	440	---	---	---
Carregamento (kg)	---	---	1,5	---
Taxa de aquecimento (°C /min)	---	2,0	---	---

O argônio, nas condições normais, é um gás nobre e como tal não reage quimicamente com qualquer elemento químico, seja ele do metal da peça, de outros constituintes da atmosfera ou mesmo do sistema ligante. Sob plasma, porém este se ioniza podendo dar origem a íons do tipo Ar<sup>+</sup>. Na atmosfera inicial para o processo de extração de ligante o argônio pode ser introduzido misturado numa certa proporção com o hidrogênio que embora nas condições normais também não

apresentem nenhuma reação entre si, sob plasma pode formar a molécula metaestável ( $\text{ArH}^-$ ).

No plasma o argônio tem a característica de aumentar a temperatura por ser um gás de massa atômica mais elevada que o hidrogênio. Seus íons, de massa bastante superior aos íons de hidrogênio, ao colidirem com as paredes do cátodo conferem maior transferência de energia. Entretanto, quantidades mais elevadas de argônio na atmosfera deixam a descarga mais instável com maior tendência à ocorrência do regime de arco, indesejável para o processo. Ocorre ainda o fato de que a impactação dos átomos e íons mais pesados proporcionam o fenômeno de pulverização catódica que quando indesejado pode causar certos problemas como a alteração da composição química na superfície das amostras, metalização dos isoladores cerâmicos e a conseqüente instabilização ou inviabilização da descarga em casos extremos. Todavia este fenômeno de impactação pode produzir um efeito adicional de limpeza do cátodo durante o processo reduzindo a formação de filmes isolantes elétricos.

#### 4.3.2 - Influência da pressão de trabalho sobre a extração do ligante

A pressão tem o efeito de aumentar a corrente elétrica do plasma e, portanto a oferta de elétrons ao processo, mas tem também o efeito de aumentar a temperatura, portanto o emprego de pressões mais altas é limitado por este fator.

Para avaliar o efeito da pressão no processo realizado dentro do reator piloto plasma-resistivo foi realizada uma seqüência de ensaios variando este parâmetro nos valores mostrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores da **pressão** e demais variáveis o para estudo do seu efeito na extração.

VARIÁVEL	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Teor de Ar (%)	1	---	---	---
Pressão (Torr)	0,5	0,9	1,3	---
RTL (%)	---	---	90	---
Tensão de pico (V)	440	---	---	---
Carregamento (kg)	---	---	1,5	---
Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ )	---	2,0	---	---

Outro importante efeito da pressão é de reduzir a dimensão da bainha catódica que, a partir de um limite, implica em desestabilização da descarga e no extremo inviabiliza a mesma em decorrência da formação de arcos.

#### 4.3.3 - Influência da razão de tempo ligado sobre a extração do ligante

Esta relação representa quanto tempo a descarga permanece efetivamente ligada, portanto gerando elétrons livres pela ionização do gás. Durante este intervalo de tempo também os íons e elétrons são acelerados pelo campo elétrico. Por esta razão, quanto maior esta proporção tanto maior é o tempo em que a energia é fornecida e desta forma esta variável também tem influência sobre a temperatura.

Em termos práticos representa também o tempo que o cátodo (e em menor escala o anodo) fica submetido ao bombardeio por íons enquanto o anodo é bombardeado por íons e elétrons. Como esta relação exprime também o número de vezes que o plasma liga e desliga por segundo, esta também é responsável pelos efeitos instantâneos dos fenômenos que ocorrem exatamente no momento em que ocorre o desligamento (estes transientes, no entanto não estão sendo considerados neste trabalho).

Para o processo de extração, a importância está em que ela determina por quanto tempo as moléculas originadas do ligante e presentes na atmosfera e na superfície das peças ficam expostas ao ambiente de plasma e aos seus espécimes altamente reativos e ao bombardeamento pelos elétrons. Para estimar a contribuição deste efeito no processo uma série de ciclos foi realizada com os valores desta variável indicados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores da **Razão de Tempo Ligado - RTL** - e demais variáveis para o estudo do seu efeito na extração.

VARIÁVEL	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Teor de Ar (%)	1	---	---	---
Pressão (Torr)	---	0,9	---	---
RTL (%)	50	70	90	---
Tensão de pico (V)	440	---	---	---
Carregamento (kg)	---	---	1,5	---
Taxa de aquecimento (°C /min)	---	2,0	---	---

#### 4.3.4 - Influência da tensão de pico sobre a extração do ligante

Esta variável apresenta importante contribuição aos efeitos da descarga, uma vez que afeta diretamente a energia fornecida aos elétrons e íons. Assim o grau de ionização aumenta com a tensão de pico e desta forma a corrente elétrica do plasma. Sendo os íons que bombardeiam o cátodo em maior quantidade e com mais energia causam um grande efeito sobre a temperatura. Adicionalmente, quando a energia dos elétrons for muito elevada, pode provocar quebras excessivas de ligações C - H, ocorrendo o risco também da formação de fuligem. O fenômeno da pulverização catódica também é intensificado pelo aumento do nível desta variável. O estudo da sua influência na remoção dos ligantes foi realizado com este parâmetro sendo alterado entre os níveis mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores da **Tensão de pico** e demais variáveis para o estudo do seu efeito na extração.

VARIÁVEL	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Teor de Ar (%)	1	---	---	---
Pressão (Torr)	---	0,9	---	---
RTL (%)	---	---	90	---
Tensão de pico (V)	440	540	640	---
Carregamento (kg)	---	---	1,5	---
Taxa de aquecimento (°C /min)	---	2,0	---	---

#### 4.3.5 - Influência do carregamento do reator

Carregamento do reator aqui se refere à quantidade de massa de amostra nele introduzido, ou seja, a carga de peças com a qual o ciclo foi realizado (em kg). O termo *carregamento* foi adotado para evitar eventuais confusões que o termo *carga* poderia ocasionar em relação às cargas elétricas (íons e elétrons) ou a outras variáveis das descargas elétricas. Com relação ao carregamento do reator, duas distintas abordagens podem ser feitas conforme descritas a seguir:

(a) variar a massa de carregamento do reator e variar o fluxo de gás na mesma proporção. Assim a relação massa das amostras pelo fluxo de gás seria mantida constante. Todavia, para carregamentos maiores isto acarretaria um fluxo

muito elevado dos gases da atmosfera para fora da região do plasma que poderia remover maior quantidade de resíduos antes da efetiva ação da descarga. Outro aspecto seria o elevado consumo de gás.

(b) variar a massa de carregamento do reator e manter constante o fluxo de gás. Isto implica em variar a relação *massa de amostra/massa de gás*, mas em princípio a velocidade dos gases na câmara seria a mesma. Esta última consideração também não é observada de fato porque a contribuição dos gases resultantes da decomposição dos polímeros faz com que para carregamentos menores a velocidade média do fluxo seja também menor. E como agravante, a proporção média destes gases na composição da atmosfera é também menor, apresentando comportamentos distintos sob o plasma.

Para a realização deste experimento, considerando o exposto acima, optou-se pela primeira alternativa. A tabela 4.6 mostra os valores adotados para os níveis de carregamento do reator assim como os demais parâmetros dos ciclos.

Tabela 4.6 – Valores do **Carregamento do reator** e demais parâmetros para o estudo do efeito desta variável.

VARIÁVEL	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Teor de Ar (%)	---	---	---	---
Pressão (Torr)	---	0,9	---	---
RTL (%)	---	---	90	-
Tensão de pico (V)	440	---	---	-
Carregamento (kg)	0,5	1,0	1,5	2,0
Taxa de aquecimento (°C /min)	---	2,0	---	---

#### 4.3.6 - Influência da taxa de aquecimento na extração do ligante

As taxas de aquecimento nos valores adotados para esta pesquisa não tem influência significativa sobre as propriedades instantâneas da descarga. Embora a temperatura exerça certa influência, pois esta modifica a densidade da atmosfera e desta maneira o livre caminho médio das espécies do plasma. Assim, neste aspecto, o efeito do aumento da temperatura é semelhante ao efeito da redução da pressão, todavia as propriedades do plasma são estabelecidas pelo valor instantâneo, não dependendo da taxa de aquecimento. Porém a duração do ciclo, que é um

importante fator de viabilidade técnica e econômica, está diretamente relacionada à velocidade de aquecimento. Estas razões justificaram os ensaios com o objetivo de avaliar a influência desta variável.

Na tabela 4.7 estão mostrados os valores desta variável para os ensaios juntamente com os demais parâmetros.

Tabela 4.7 – Valores da **Taxa de aquecimento** e demais variáveis para o estudo do seu efeito na extração do ligante.

VARIÁVEL	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Teor de Ar (%)	1	---	---	---
Pressão (Torr)	---	0,9	---	---
RTL (%)	---	---	90	---
Tensão de pico (V)	440	---	---	---
Carregamento (kg)	---	---	1,5	---
Taxa de aquecimento (°C /min)	0,5	2,0	3,5	5,0

#### 4.4 - SINTERIZAÇÃO

A sinterização das amostras foi realizada sempre à temperatura de 1350 °C por uma hora sob atmosfera de 99% hidrogênio e 1% de argônio. A aplicação de argônio visava assegurar que a tubulação, fluxímetros e reguladores de argônio permanecessem cheios deste gás para evitar uma possível infiltração de ar atmosférico através da rede de alimentação do próprio argônio. Foi adotado um baixo teor para manter pequena a sua influência sobre a descarga elétrica durante a etapa de sinterização bem como para minimizar a metalização das cerâmicas isoladoras.

Durante a sinterização, a pressão da mistura gasosa foi mantida em 0,9 Torr, a razão de tempo ligado em 5% e a tensão de pico selecionada foi de 440 V. Aqui o objetivo da manutenção do plasma era de estabelecer uma atmosfera protetora com hidrogênio atômico para uma mais eficiente redução de óxidos, particularmente por causa da presença do cromo na composição do aço empregado nas amostras (aço inoxidável ABNT 316L). Este procedimento visava a uma melhor densificação das amostras, visto que a presença de óxidos constitui um obstáculo à sinterização de componentes metálicos.

#### 4.5 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DO LIGANTE E DISCUSSÕES

O efeito das variáveis da descarga sobre a corrente elétrica do plasma já foi apresentado no capítulo três deste trabalho, que abordou o desenvolvimento do reator piloto com aquecimento auxiliar resistivo. Naquele estágio, trabalhou-se com o reator vazio. Mas, os resultados e discussões agora apresentados se referem aos efeitos verificados sobre o processo de extração do ligante, portanto, nesta etapa o reator apresenta-se carregado com peças que, inicialmente, contém ligante.

Para ilustrar uma situação real do processo de extração de ligante assistida por plasma no novo equipamento é apresentado um ciclo, cujo diagrama temporal para temperatura, corrente de plasma e pressão está mostrado na figura 4.5.

No ensaio descrito foi empregado um carregamento de 1,5 kg, constituído de corpos de prova de tração. O ciclo de remoção do ligante foi realizado com uma taxa de aquecimento de 3,5 °C/min sob uma atmosfera inicial constituída de 99% de hidrogênio e 1% de argônio. A pressão foi estabelecida em 0,9 Torr, a razão de tempo ligado do plasma (RTL) foi de 90% e a tensão de pico de 440 V.

A apresentação deste ensaio particular serve de plataforma para a análise de diversos outros que apresentaram comportamento geral similar, resguardado o valor instantâneo das variáveis.

Desta figura podem ser descritos os seguintes eventos:

- Os dez primeiros minutos correspondem à etapa de preparação do ciclo e colocação em funcionamento (partida dos subsistemas, transferência de dados do ciclo, inspeções, etc.). O fluxo de argônio e de hidrogênio (e, portanto a sua proporção), a pressão, a tensão de pico (da fonte de plasma) e a taxa de aquecimento desejada são estabelecidas já no início. Também o período de tempo necessário para que a razão de tempo ligado do plasma possa variar de 1% inicial até os 90% desejados para este ciclo é estabelecido já no momento inicial. De fato todos estes dados já se encontram armazenados numa planilha que é apenas transferida ao programa na fase de partida do ciclo.

A razão de tempo ligado é a única variável que requer um tempo maior para ser atingido o valor desejado para o processo, período no qual esta começa de um valor mínimo (usualmente 1%) e gradualmente vai incrementando seu valor até atingir o máximo programado. Tentar forçar uma rampa íngreme resulta em arcos que impedem o progresso do ciclo nas condições desejadas. Nos experimentos desta pesquisa o tempo empregado foi de 20 minutos.

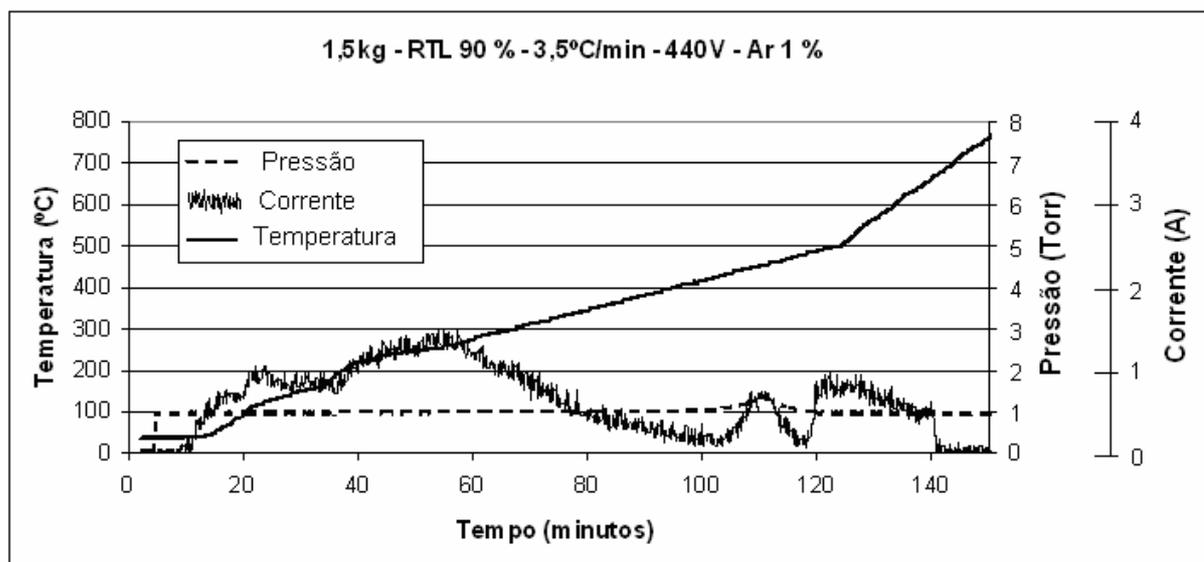


Figura 4.5 - Mostra os dados de temperatura, pressão e corrente de plasma para um ciclo de remoção de ligante.

A partir disto, o seu nível permanece constante, salvo alguma perturbação que faça atuar o supressor de arcos.

- Vinte minutos após o início do ciclo, a razão de tempo ligado atinge o nível de 90%, que foi o valor programado deste ciclo. Isto pode ser verificado pelo ponto mais elevado da curva da corrente daquele instante. O pequeno degrau formado antes do ponto máximo é resultante de instabilidades verificadas na fase inicial do ciclo (arcos). Neste ponto a temperatura deve ser da ordem de 100 °C. Os demais parâmetros permanecem fixos no valor inicial com exceção da própria temperatura que deve seguir o regime estabelecido. A partir deste ponto mais elevado a corrente apresenta uma leve e gradual redução da intensidade que é consequência, nesta fase, principalmente do aumento gradual de temperatura.

À medida que o ciclo evolui, surgem alterações no comportamento da corrente quando comparado ao de um ciclo em vazio. Na figura 4.5 isto se torna perceptível principalmente a partir de 180 °C onde se vê um importante aumento de intensidade atingindo valores bastante superiores ao que seria verificado em uma descarga sem amostras (~ 35 minutos de ciclo). Este efeito é demonstrativo de que gases desprendidos do ligante passam a modificar a atmosfera e assim interferir no comportamento da descarga, pois a intensidade de corrente é uma função da concentração de argônio, de hidrogênio e dos compostos hidrocarbonetos presentes na atmosfera de processo, ou seja,  $i = f([Ar], [H_2], [C_xH_y])$ .

O valor da corrente continua subindo, porém mais lentamente, até atingir um novo máximo em torno de 270 °C (~55 minutos de ciclo) para voltar a cair.

Nesta nova inversão da curva da corrente esta decai mais rapidamente que o efeito que seria causado apenas pela elevação da temperatura. Isto indica que a composição da atmosfera continua se alterando, associada à elevação da temperatura. Posteriormente ficou demonstrado que nesta região há um significativo aumento quantitativo dos produtos da decomposição do ligante, pois a taxa de remoção é elevada. Todavia, a corrente continua em queda para valores inferiores aos medidos com o reator vazio.

As curvas do gráfico da figura 4.5 mostram ainda um aumento pronunciado na intensidade da corrente elétrica do plasma logo a partir de cem minutos de ciclo quando a temperatura é de aproximadamente 420 °C. O que difere este efeito daquele verificado mais no início do ciclo é que agora coincide com um significativo aumento de pressão, não programado e, portanto, indesejável nesta etapa. O aumento da corrente ocorre na proporção do efeito da pressão sobre a corrente elétrica do plasma.

Para explicar o aumento de pressão, verificou-se que o sistema de bombeamento de vácuo já estava funcionando próximo de seu limite desde o início do ciclo. Isto fez com que, devido ao aumento do volume de gases gerado face à decomposição do ligante, a capacidade das bombas fosse superada resultando no aumento de pressão no sistema. O fator favorável deste episódio foi revelar que, nesta faixa de temperatura, ocorre uma intensa liberação de produtos gasosos a partir do ligante, sugerindo uma alta taxa de remoção. Ensaios posteriores demonstraram que nesta região do ciclo ocorre a retirada da maior parte do ligante. O ponto culminante ocorre a aproximadamente 450 °C quando então a corrente volta a cair rapidamente. A queda de corrente ocorre novamente a valores inferiores aos que seriam verificados caso o reator estivesse sem amostras. Também aqui se verifica o efeito da composição dos gases,  $i = f([Ar], [H_2], [C_xH_y])$ .

À medida que o ciclo de extração se aproxima do final, a corrente apresenta um súbito aumento para valores novamente maiores que os verificados com o reator sem carga. Isto demonstra que o processo de degradação do ligante ainda não está totalmente concluído, mas que existem produtos na atmosfera que proporcionam à descarga correntes superiores às que seriam geradas sob a mistura inicial de 99% de H<sub>2</sub> e 1% de Ar. Gases formados a partir de resíduos de ligante ainda presente dentro da amostra são capazes de provocar mudanças perceptíveis na corrente

devido a sua ionização, pois pequena quantidade de  $C_xH_y$  altera significativamente a corrente do plasma. Ocorre também que, com o andamento do ciclo, a temperatura, nas diversas partes do reator, inclusive nas regiões mais frias, continua aumentando; assim, resíduos que tenham se condensado em regiões antes mais frias do reator e que com a evolução do ciclo voltam a se aquecer, volatilizam-se novamente, mantendo mais elevados os valores da corrente mesmo após todo o ligante ter saído das amostras. A parte final da curva de corrente, a partir de 140 minutos corresponde ao período em que a RTL foi reduzida para apenas 1%.

As oscilações verificadas nos indicadores de corrente são devidas a ruídos no sistema de leitura e não correspondem em variações reais nos valores instantâneos da corrente. Verificou-se posteriormente que somente em torno de 700 °C um ciclo com carregamento de amostras passa a ter comportamento similar ao de um ciclo em vazio, quando a carga seria essencialmente metálica e a atmosfera constituída unicamente da mistura hidrogênio e argônio. Este é o ponto em que, dentro da dinâmica do ciclo, pode se afirmar estar concluído o processo de remoção de ligante, inclusive com eliminação de todo resíduo. Métodos adicionais de caracterização da atmosfera, como por exemplo, pelo emprego de espectroscopia ótica, espectroscopia de massa e sonda eletrostática, podem dar maiores informações a este diagnóstico.

#### 4.5.1 - Influência do teor de argônio da mistura gasosa

A figura 4.6 apresenta a leitura da corrente de plasma durante o processamento com diferentes teores de argônio. Nesta série de ensaios a temperatura máxima foi de 425 °C para permitir uma posterior análise de perda de massa, desta maneira não foi ultrapassado o ponto onde ocorreria a elevação de pressão. Na mesma figura pode ser notada uma maior diferença no início dos ciclos, mas com uma redução máxima da corrente para todos eles em temperaturas próximas de 420 °C. Pode se notar que a corrente neste caso particularmente nos teores de 8% e principalmente de 16% a corrente permaneceu em valores relativamente altos se comparados com outras séries. Por outro lado, se comparados os valores iniciais estes aqui também são mais elevados, podendo assim se afirmar que a redução conserva proporções semelhantes. Este fato também encontra explicação na dependência funcional da corrente com a composição da mistura gasosa,  $i = f([Ar], [H_2], [C_xH_y])$ .

Adicionalmente foi observado que com as atmosferas mais ricas em argônio ocorre um efeito de limpeza do cátodo pelo bombardeamento dos íons deste elemento contribuindo, assim, com a manutenção de correntes mais elevadas, mas que com o aumento da temperatura e a intensificação dos vapores condensáveis na atmosfera do processo acaba sendo significativo o recobrimento do cátodo com produtos da degradação do ligante, ainda que em menor escala.

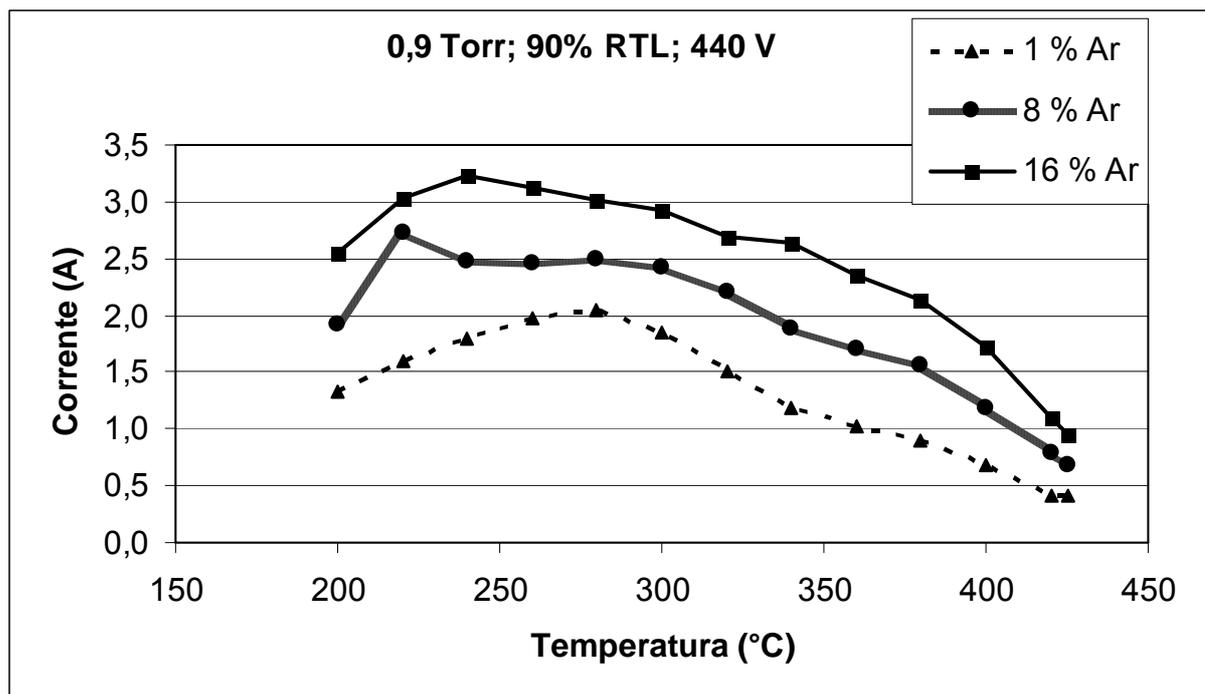


Figura 4.6 - Corrente elétrica do plasma em função da temperatura para três valores de teor de argônio.

Construindo-se a curva característica *Corrente x Teor de argônio*, como a mostrada na figura 4.7, verifica-se uma família de curvas com tendências bem definida, demonstrando uniformidade das leis que regem o fenômeno.

A perda de massa do ligante foi determinada para os ensaios contendo 1% e 16% de argônio na mistura gasosa inicial. Os resultados mostraram que praticamente 26% do ligante foi removido nos dois casos, revelando assim que o teor de argônio, nos valores testados, não interferiu no processo de extração. Considerado que os ciclos não foram conduzidos até o final do processo de remoção, tendo sido interrompidos imediatamente antes do pico de extração, pode-se fazer esta afirmativa com boa segurança.

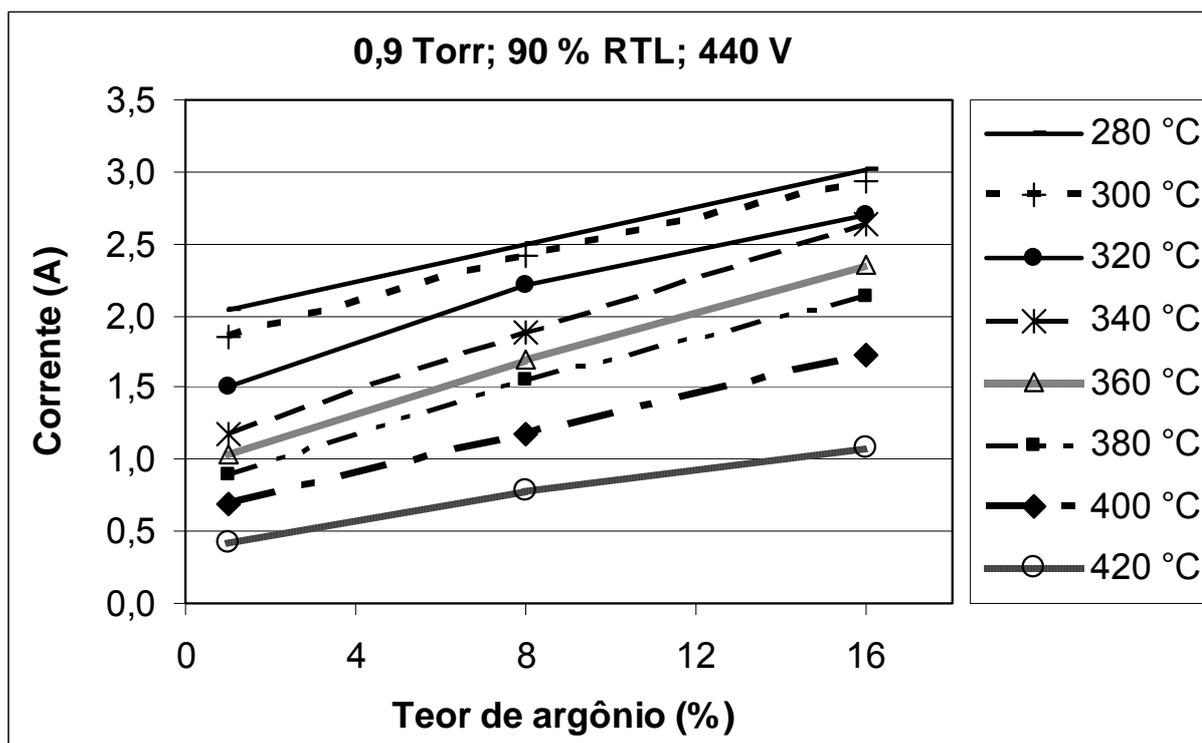


Figura 4.7 - Corrente elétrica do plasma versus teor de argônio medida em diversas temperaturas.

Os teores de argônio combinados aos valores adotados para as demais variáveis desta série contribuem de forma bastante discreta para reduzir a quantidade de resíduos formados.

#### 4.5.2 - Influência da pressão

A pressão exerce grande influência sobre a taxa de ionização do plasma como pode ser notado pelo aumento da corrente mostrado nas figuras 4.8 e 4.9. Nota-se uma tênue tendência que a queda de corrente seja deslocada para temperaturas mais elevadas. Este comportamento é explicado pela pequena mudança na dinâmica da composição da atmosfera, devida à diferença na taxa de ionização causada pela pressão da mistura gasosa. Também o aumento de pressão do gás intensifica o efeito de limpeza por pulverização catódica contribuindo para a manutenção de correntes mais elevadas por períodos mais longos por retardar o processo de revestimento do cátodo por substâncias isolantes.

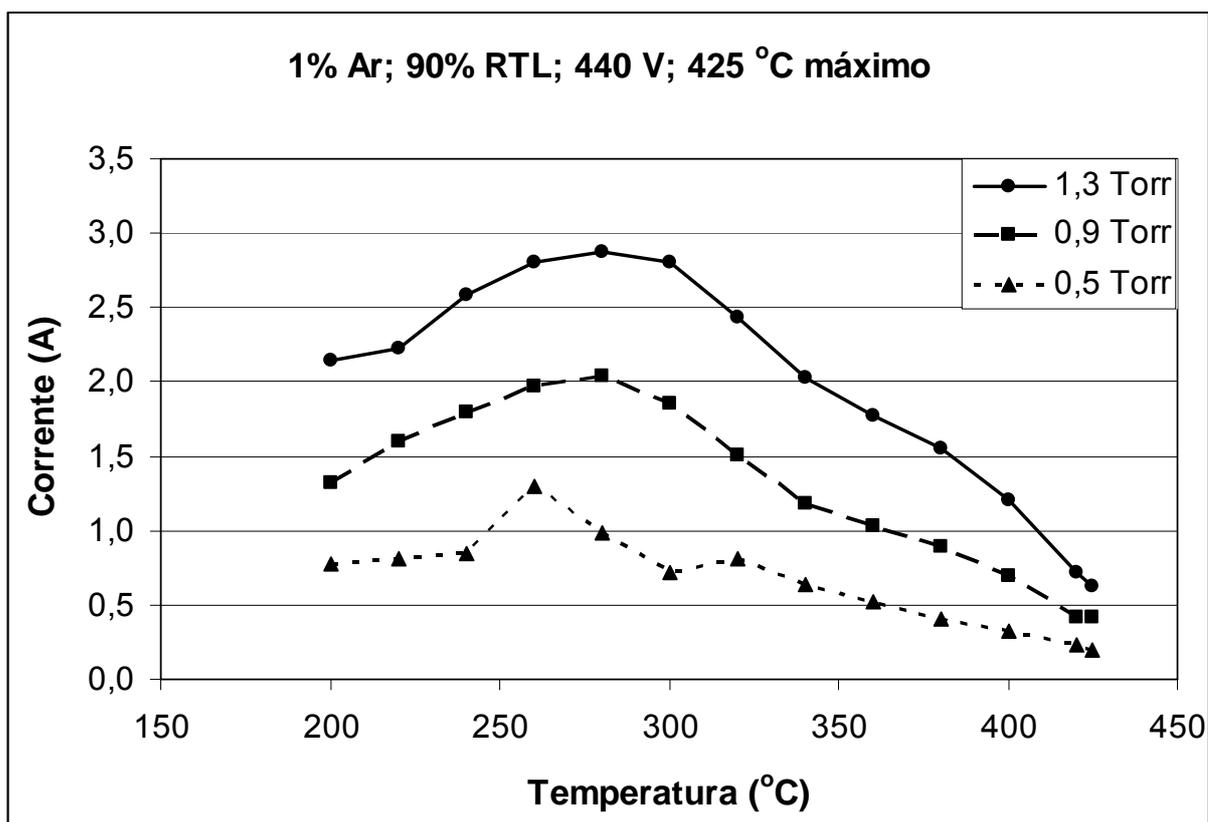


Figura 4.8 - Corrente versus temperatura para três pressões diferentes.

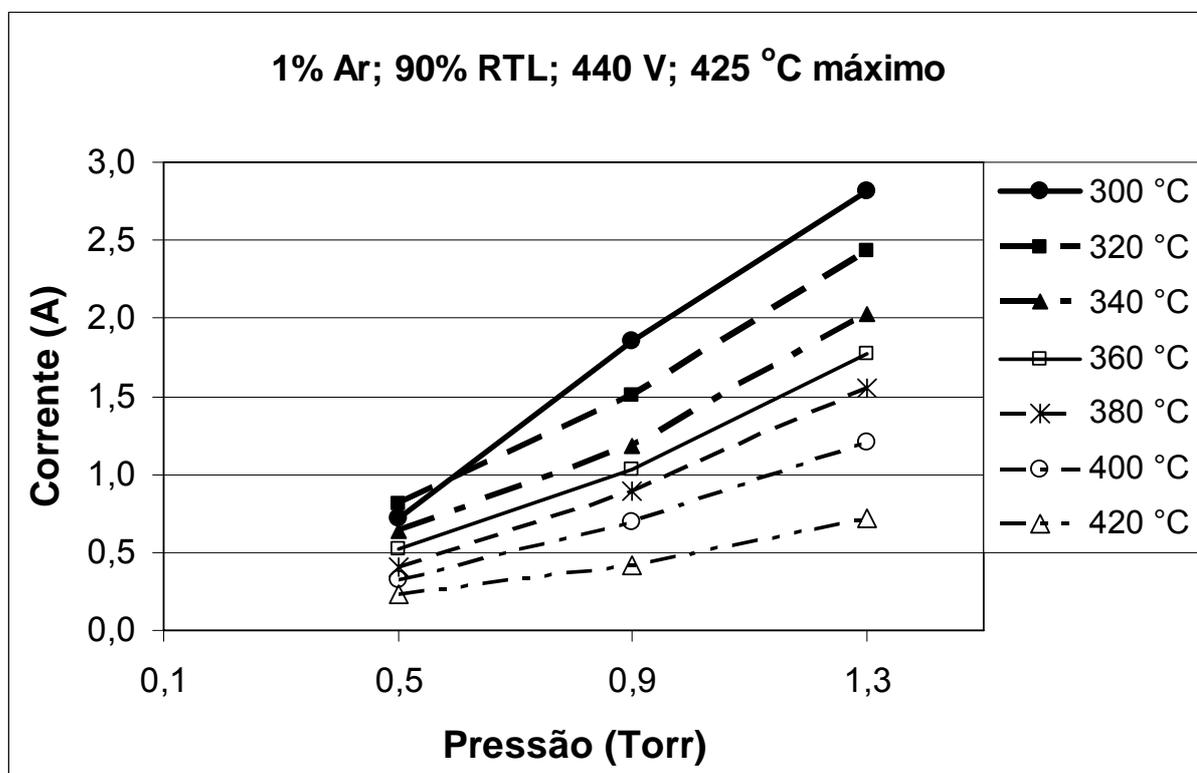


Figura 4.9 - Curvas características da corrente como função da pressão.

O gráfico da influência da pressão sobre a remoção do ligante polimérico está apresentado na figura 4.10 na qual se verifica um aumento da retirada de ligante nas pressões mais elevadas. Também esta série de ensaios foi realizada até a temperatura máxima de 425 °C. A remoção mais eficiente em pressões mais elevadas pode ser explicada pela maior quantidade de elétrons presentes na região da descarga. Isto pode ser verificado através da corrente elétrica medida no plasma, a qual aumenta de intensidade com a pressão.

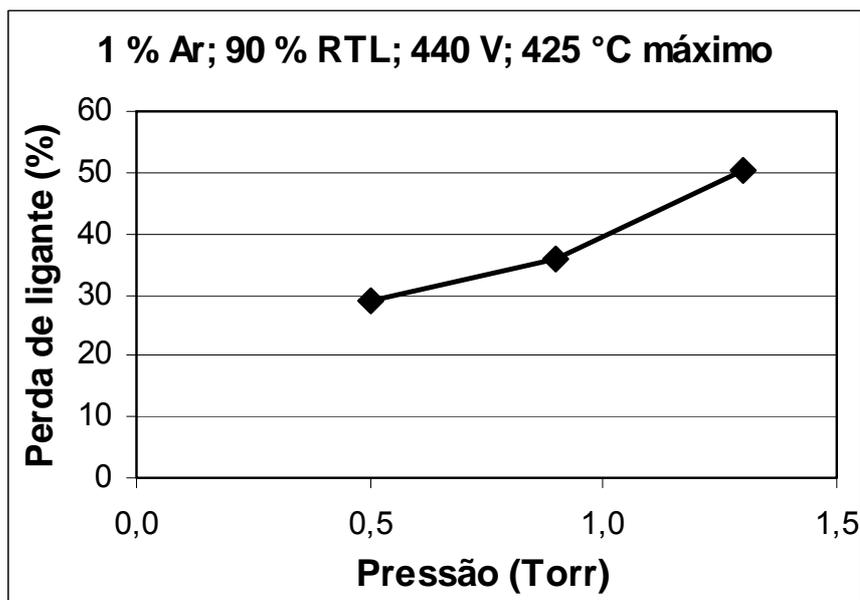


Figura 4.10 - Perda de massa de ligante em função da pressão. (Ensaio realizado com haste cilíndrica).

Sobre a superfície do anodo e das amostras, mesmo estas estando em potencial flutuante, ocorre maior bombardeamento de elétrons (e íons negativos) o que provoca a quebra de maior número de ligações das cadeias poliméricas que constituem o ligante. Isto acelera a saída de ligante degradado favorecendo a migração de mais polímero fundido do interior das amostras para a sua superfície. Este movimento é regido por forças capilares e é tanto mais intenso quanto mais vazios estiverem os canais porosos na sua terminação com a superfície.

Na atmosfera de processo, o choque de elétrons energéticos contra as moléculas  $C_xH_y$  nela presentes, originadas da degradação do polímero, conduz à quebra progressiva destas cadeias poliméricas em partições cada vez menores, gerando constituintes diferentes dos que são encontrados na superfície da amostra e, desta maneira, causando um potencial químico maior entre a atmosfera e a superfície da amostra aumentando ainda mais a retirada do ligante. É o efeito da

redução da pressão parcial de vapor do polímero degradado na atmosfera interna do reator intensificando o processo de remoção.

Por sua vez, é interessante que ocorra a quebra das espécies da atmosfera até a formação de produtos que não venham a se condensar ao chegar às regiões frias do reator ou do sistema de vácuo. É desejável a transformação de todo o ligante orgânico em  $\text{CH}_4$  e a sua conseqüente retirada pelas bombas de vácuo mantendo o reator, as amostras e o sistema de bombeamento de gás limpos.

O aumento da pressão contribui com a redução de resíduos e tende a diminuir a quantidade de sólidos, ou seja, o resíduo apresenta uma menor consistência. Por outro lado, em pressões mais elevadas ocorre o aparecimento incipiente de fuligem dentro do reator.

Os ensaios desta série requerem atenção especial ao serem comparados diretamente com os resultados das demais porque foram realizados com as hastes cilíndricas dos corpos de prova de tração, portanto apresentam geometria distinta e, assim, comportamento também influenciado por esta.

#### **4.5.3 - Influência da razão de tempo ligado**

É marcante a influência que a razão de tempo ligado exerce sobre a deposição de resíduos. Com pouca RTL, a quantidade de resíduos aumenta drasticamente no interior do reator, nos dutos de vácuo, válvulas e alcançando até as bombas (no caso do ciclo com 50% de RTL). Quando este parâmetro da descarga elétrica é mantido em 50%, têm-se inclusive a formação de resíduos sólidos, semelhantemente ao encontrado nos ciclos com o plasma desligado (não mostrados nesta série). Esta é uma importante prova do papel desempenhado pelo plasma no processo de extração.

Então, nesta série de ensaios verificou-se que sob tempo ligado muito pequeno a quebra das moléculas do ligante é incompleta, resultando na deposição dos resíduos. Isto é conseqüência do baixo número de elétrons que colidem com as cadeias poliméricas do ligante.

Esta deposição de resíduos, mostrada na figura 4.11, representa um mau desempenho do processo, pois embora o ligante tenha saído das peças, a sua condensação nas partes frias representa custos de limpeza do reator e sistema de vácuo. Por outro lado para tempo ligado muito elevado pode ocorrer uma incipiente formação de fuligem dentro do reator.

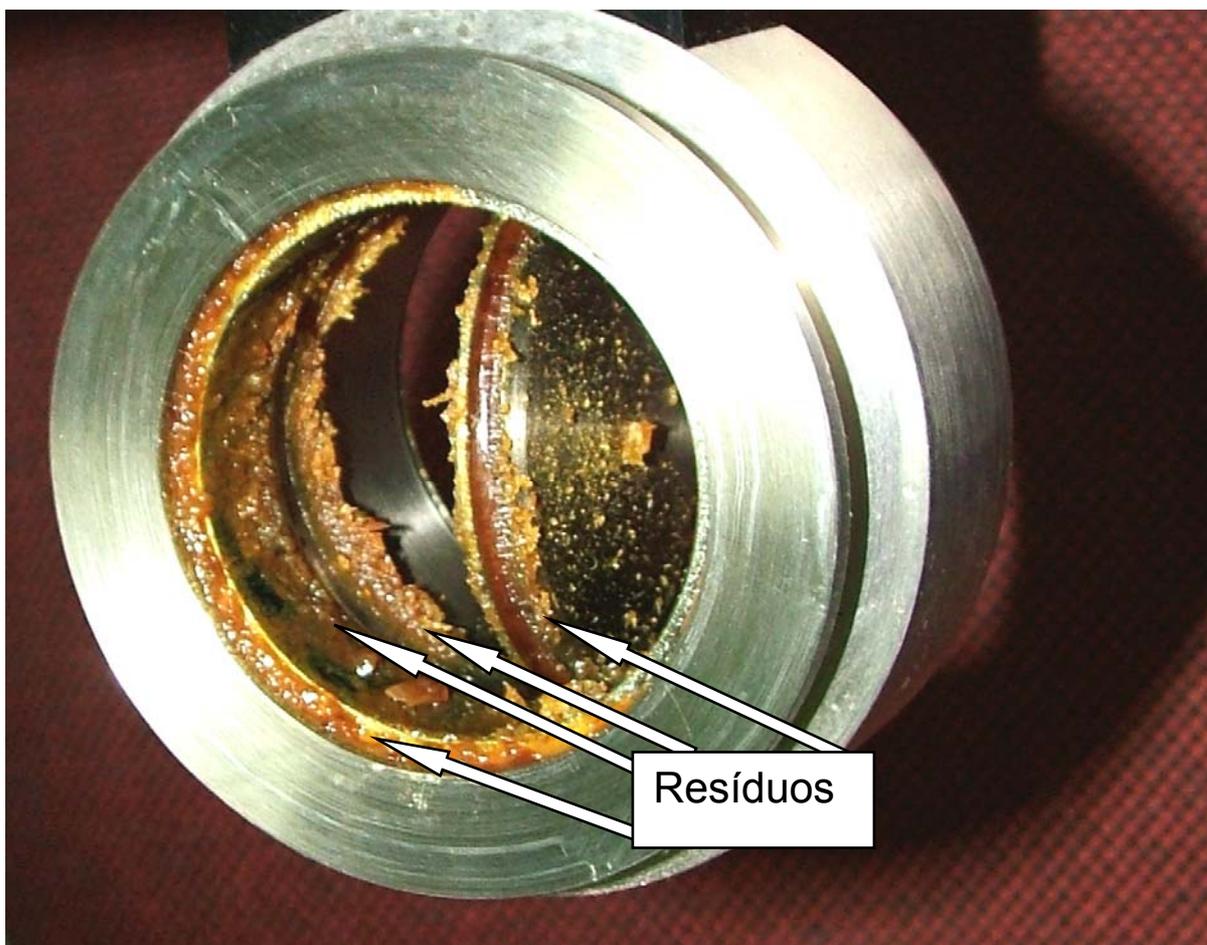


Figura 4.11 - Aspecto da deposição de resíduos na válvula de controle de pressão em ciclo com menor razão de tempo ligado.

O comportamento da corrente de plasma para este caso é mostrado na figura 4.12 para a taxa de aquecimento de 2 °C/min. Como esperado, para maiores RTL verificaram-se correntes mais elevadas e o típico decaimento da corrente com a temperatura. Como estes ciclos foram conduzidos até a temperatura de 450 °C é verificada a inversão da curva de corrente após os 420 °C.

A figura 4.13 mostra o comportamento de perda de massa de ligante em função da razão de tempo ligado de plasma (RTL).

Verifica-se que a RTL não exerce uma influência muito significativa sobre a taxa de extração do ligante, sendo o seu efeito mais importante a quebra mais completa das cadeias poliméricas do ligante de forma a evitar a formação de resíduos sólidos e borras dentro do reator. Assim, o processo torna-se substancialmente mais limpo e aumenta significativamente a disponibilidade do equipamento. Soma-se a isto a proteção da saúde do operador e do meio ambiente pela redução, ou não formação, destes resíduos.

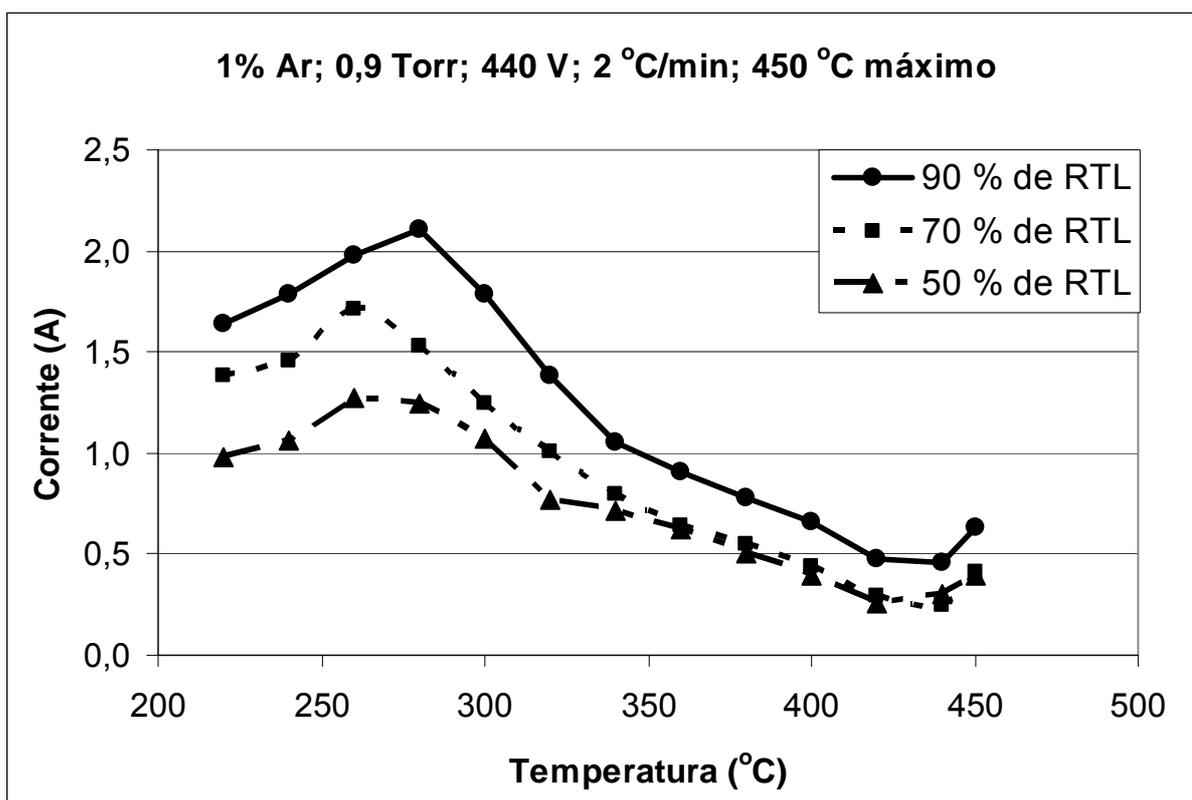


Figura 4.12 - Curvas *Corrente x Temperatura* para três diferentes razões de tempo ligado (Ciclo a 2 °C/min).

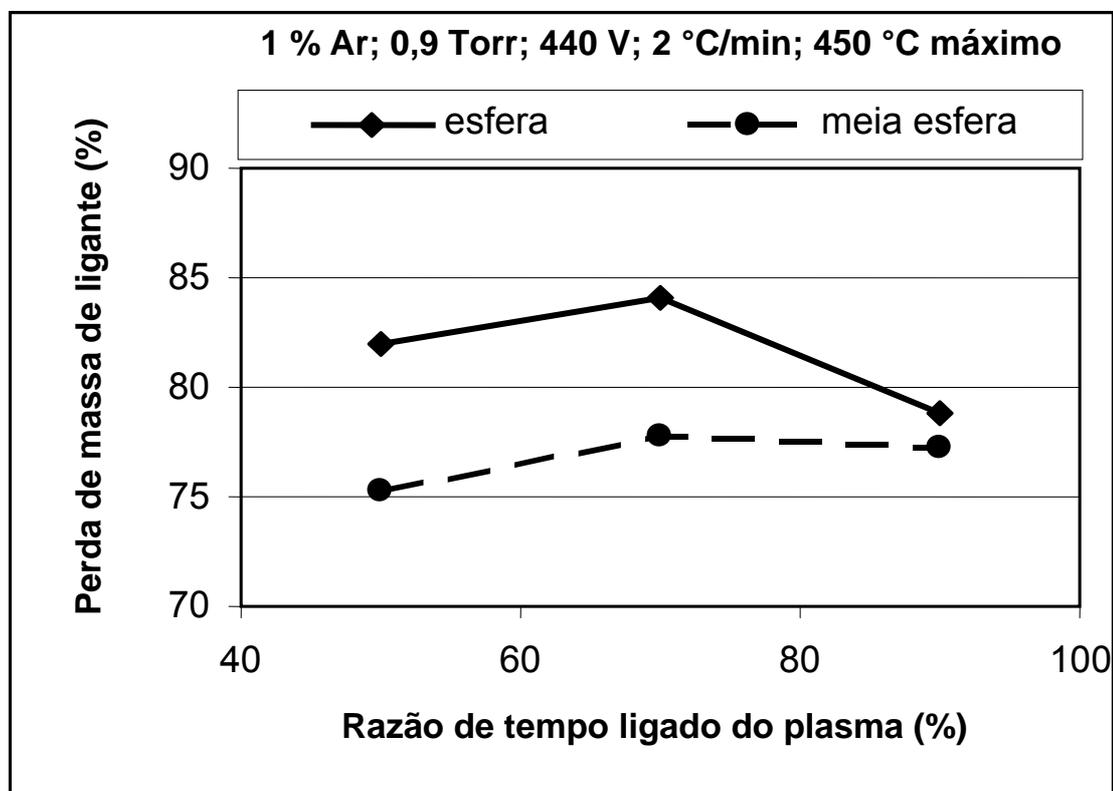


Figura 4.13 - Perda de massa do ligante em função da razão de tempo ligado para ciclos com taxa de aquecimento de 2 °C/min.

Nesta série de ensaios foram utilizados dois tipos de amostras, como pode ser observado na legenda do gráfico da figura 4.13, a *esfera* e *meia esfera* e, embora os valores individuais tenham sido um pouco diferentes, a tendência foi conservada. Posteriormente será feita uma breve abordagem em relação ao comportamento, um pouco diferenciado, dos dois tipos de amostras durante os experimentos, tanto pelo caráter térmico da extração quanto pelo efeito do plasma.

#### 4.5.4 - Influência da tensão de pico

A tensão de pico exerce significativa influência sobre a descarga. A variação da tensão de pico é acompanhada por uma instantânea mudança na corrente. Com o aumento da tensão de pico, mais energia é transferida aos elétrons e, portanto, aumenta o grau de ionização. Outra consequência é a maior aceleração dos íons que, mais energéticos, aquecem mais o cátodo através das suas colisões e, pela mesma razão, faz aumentar o efeito de pulverização catódica. Portanto, o aumento da tensão de pico também contribui com a limpeza do cátodo removendo filmes de resíduos de ligante. Porém, tensões mais elevadas tendem a deixar a descarga mais instável. A figura 4.14 apresenta os valores de corrente elétrica do plasma obtidos em diversas temperaturas em ensaios conduzidos sob três tensões de pico diferentes.

Observa-se o aumento da corrente com a tensão de pico. Mais uma vez é verificada a redução da corrente com o aumento da temperatura para as três situações. É importante observar que, conforme aumenta a tensão, o abaixamento da corrente é deslocado para mais próximo dos 420 °C. Isto é particularmente visível na curva correspondente à tensão de 540 V. Na curva de 640 V verifica-se um pequeno desvio do ponto correspondente aos 360 °C devido à ocorrência de arcos, nesta temperatura, em um dos experimentos.

A figura 4.15 mostra a característica de como a corrente depende da tensão do plasma; as leituras foram feitas em diversas temperaturas para melhor entendimento da dinâmica do processo durante os ciclos.

Nas tensões mais elevadas, pode ser notada uma relativa mudança de tendência conforme são atingidas temperaturas mais altas. Também nestes ensaios as tendências das curvas de corrente são conduzidas pela combinação dos efeitos da concentração dos produtos gasosos, particularmente pela variação da concentração dos compostos  $C_xH_y$ , e do efeito de limpeza do cátodo pelos íons.

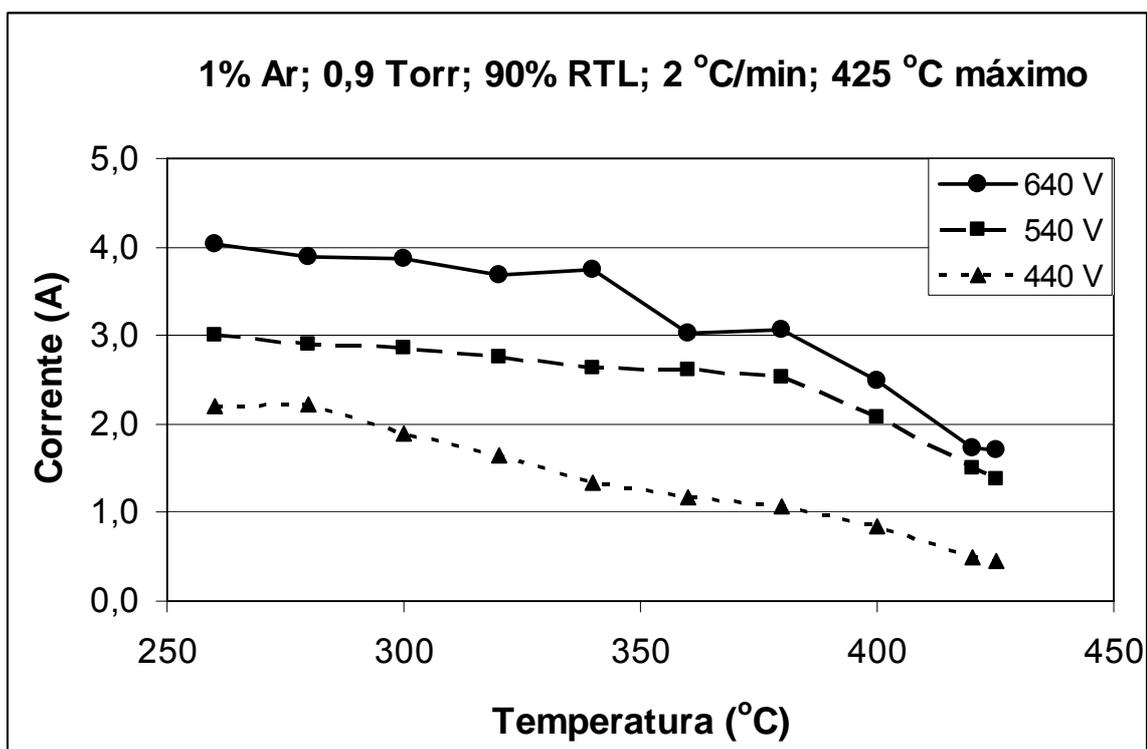


Figura 4.14 - Corrente do plasma em função da temperatura da câmara em três valores de tensão do plasma.

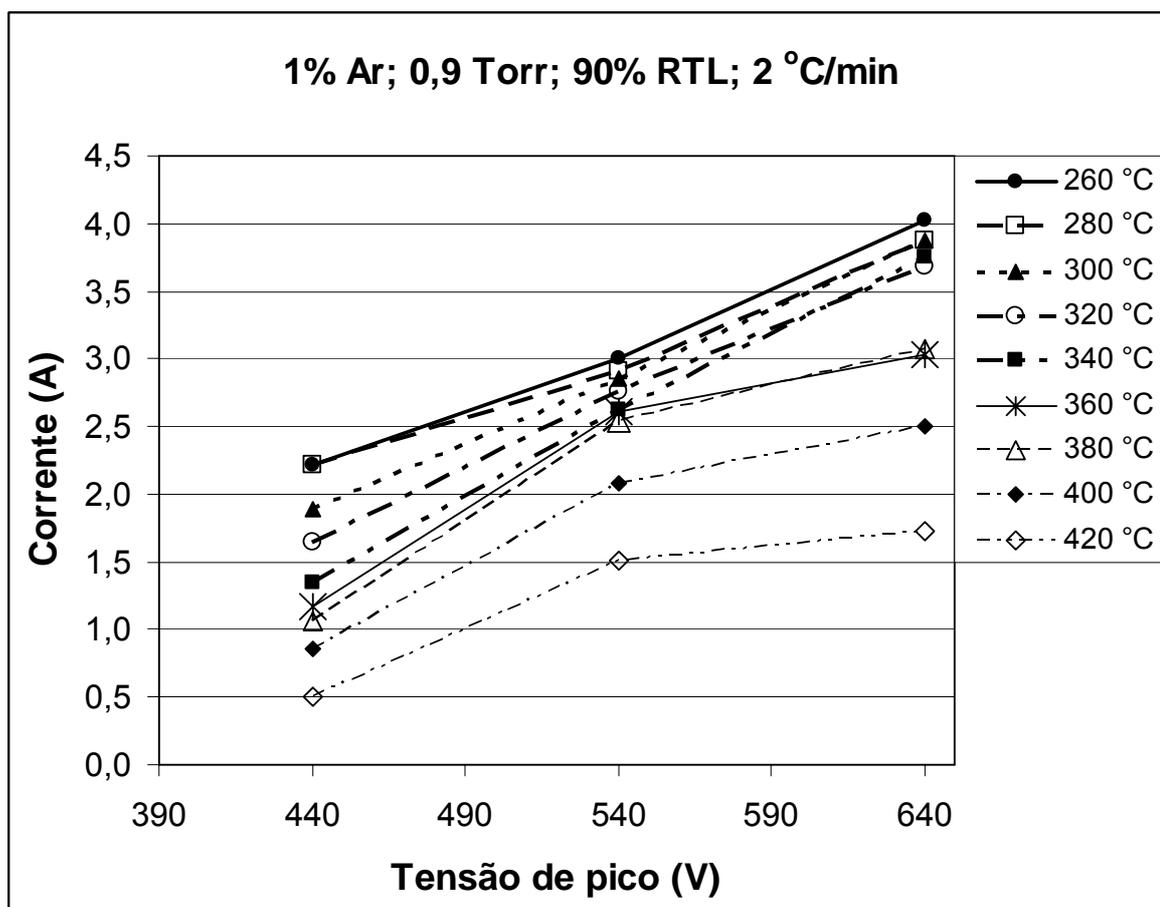


Figura 4.15 - A corrente em função da tensão de pico em diversas temperaturas.

A perda de massa de ligante foi maior para tensões mais elevadas, como pode ser visto na figura 4.16. Este efeito está associado ao maior número de elétrons resultante do grau de ionização mais elevados, aos mais altos níveis de energia dos elétrons sob esta condição, e também a uma combinação destes dois fatores. Tendo o ciclo sido interrompido aos 425 °C era esperado que a remoção estivesse incompleta. Mesmo assim, até este ponto foi verificada maior eficiência na remoção para tensões mais elevadas.

Para o processo, é conveniente que a remoção seja gradual, distribuída ao longo de toda a faixa de remoção (não necessariamente uniforme). A vantagem disto é a maior garantia de manutenção da forma das amostras, menor efeito de recobrimento do cátodo (por haver mais facilidade de uma “limpeza” simultânea), e menor variação na taxa de ionização do plasma (esta variação na taxa de ionização propicia pouca quebra das cadeias e, portanto, maior deposição de resíduos nas regiões frias do reator).

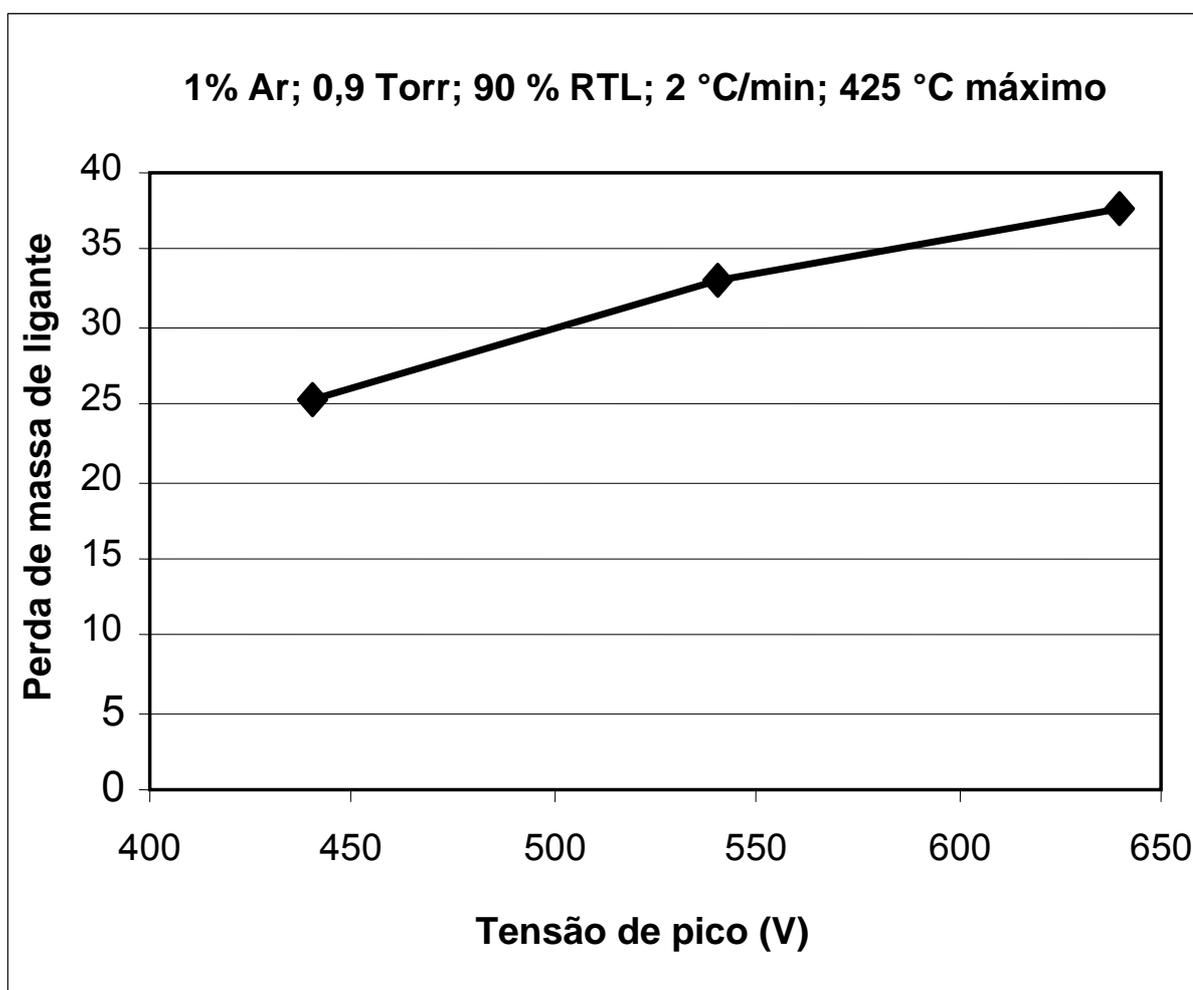


Figura 4.16 - Perda de massa, até 425 °C, para três níveis de tensão.

#### 4.5.5 - Influência do efeito combinado do teor de argônio e da tensão de pico

A figura 4.17 mostra o comportamento da corrente de plasma durante a extração em diferentes valores da tensão de pico com teor de argônio de 16%.

Observa-se que, para a curva de 640 V, já está bastante atenuado o efeito de abaixamento da corrente do plasma quando a temperatura se aproxima de 420 °C, enquanto para as curvas correspondentes às tensões de 540 V e 440 V este efeito ainda é significativo. As causas da queda da corrente elétrica do plasma são as mesmas dos casos anteriores: a variação da composição da mistura gasosa, principalmente pelos compostos  $C_xH_y$  e a deposição de filmes sobre o cátodo.

Neste aspecto, os ciclos de 640 V com 16% de Ar evidenciam o efeito de limpeza do cátodo pelo bombardeamento de maior quantidade de íons mais pesados e mais energéticos, removendo filmes isolantes e assim mantendo uma maior área catódica efetiva e sustentando a corrente em valores mais elevados.

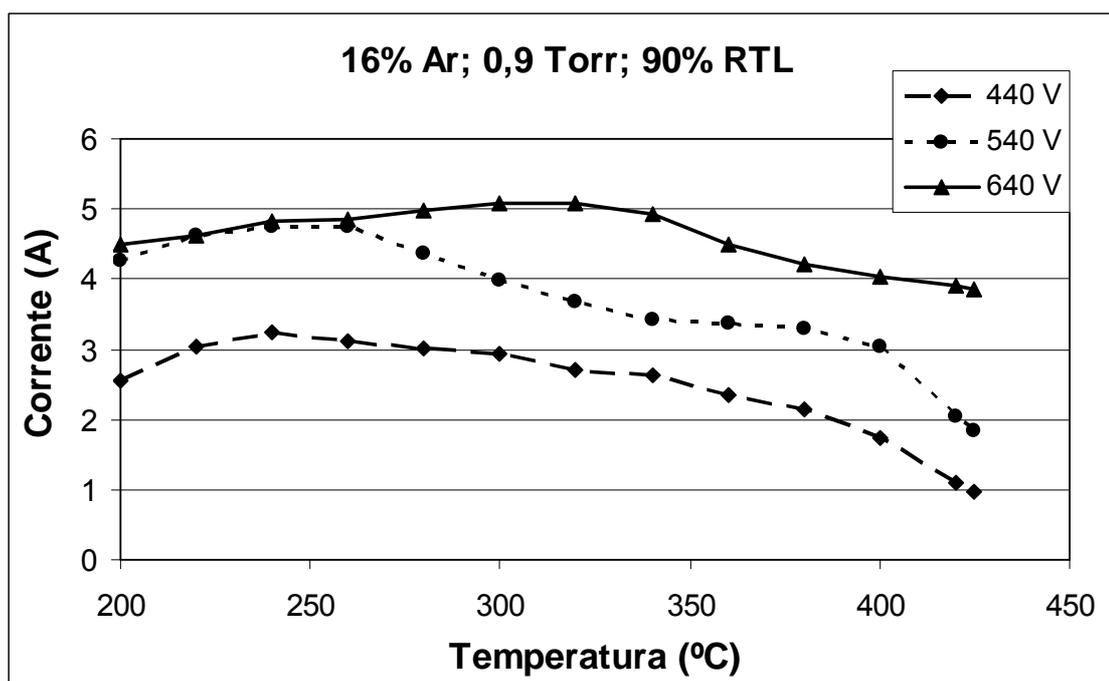


Figura 4.17 - Curvas de corrente em função da temperatura para ciclos com 16% de argônio em três tensões de pico.

A figura 4.18 apresenta o gráfico da corrente de plasma em função da tensão de pico em diversas temperaturas, que, comparado com diagramas similares obtidos nas outras séries de ensaios, mostra que esta combinação (atmosfera inicial de 16% Ar + 84%  $H_2$  e tensão de pico de 640 V) é a que apresentou a menor redução (proporcional) de corrente durante o processo no intervalo de 300 °C até 420 °C.

O valor relativamente baixo da corrente no início dos ciclos a 640 V (similares aos obtidos com 540 V quando deveriam ser mais altos) é consequência de uma menor RTL imposta no início destes ensaios devido às instabilidades ocorridas (arcos).

A combinação de uma maior tensão de pico com teores mais elevados de argônio mostrou-se mais eficiente para a redução de resíduos no reator. Ainda assim, a incipiente ocorrência de resíduos nas partes mais frias foi favorecida, ainda que não completamente, pelo fato de tal combinação haver aplicado uma taxa inicial de aquecimento mais elevada do que foi programada para o processo. Isto porque sob a tensão de 640 V os níveis energéticos mais intensos das descargas aumentam o aporte de calor e desta forma a temperatura na câmara de processo sobe muito rapidamente.

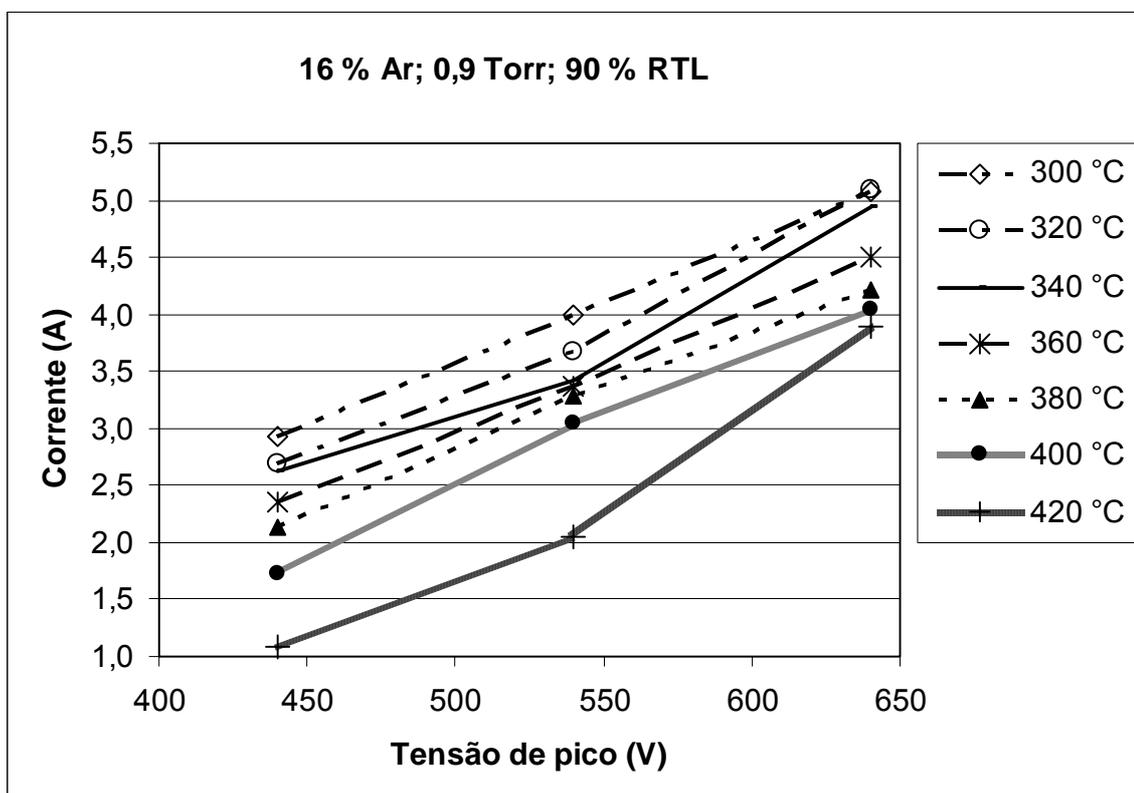


Figura 4.18 - Curvas características da corrente do plasma em função da tensão de pico com 16% de argônio na atmosfera inicial.

Todavia, esta combinação é responsável também pelo aparecimento de pequena quantidade de fuligem, observada principalmente no ciclo com 16% Ar a 640 V. A fuligem ocorre por excesso de quebras das ligações C - H causado pela alta densidade eletrônica e também pela elevada temperatura eletrônica do plasma, resultando em carbono amorfo.

A deposição preferencial de fuligem exatamente sob as barras do catodo é um indicativo também de que o filme formado na superfície do catodo, que é pulverizado pelo bombardeamento de íons, acaba por se depositar logo abaixo do mesmo. A quantidade de fuligem constatada no ciclo de 16% de Ar e 640 V, ainda que pequena, é a maior verificada em todas as séries de ensaios realizados sob a taxa de 2,0 °C/min. Isto é indesejável, pois o carbono penetra nas peças por difusão alterando sua composição química; o mesmo ocorre em relação aos componentes do reator degradando os seus materiais. Representa, além disto, um ônus adicional em termos de limpeza do equipamento.

A figura 4.19 mostra o comportamento da perda de massa de ligante indicando maior remoção com a tensão de 540 V; porém deve ser considerado o superaquecimento inicial do ciclo a 640 V e a sua menor duração, com isto faltando tempo para a saída de maior quantidade de ligante do interior das amostras.

Este motivo, no entanto não justifica a manutenção da corrente em valores mais elevados, pois, por comparação com outras séries de ensaios, pode-se afirmar que a quantidade de ligante removido e, portanto, que esteve presente na atmosfera, seria suficiente para provocar o encobrimento do cátodo não fosse a atuação do bombardeamento por íons de argônio.

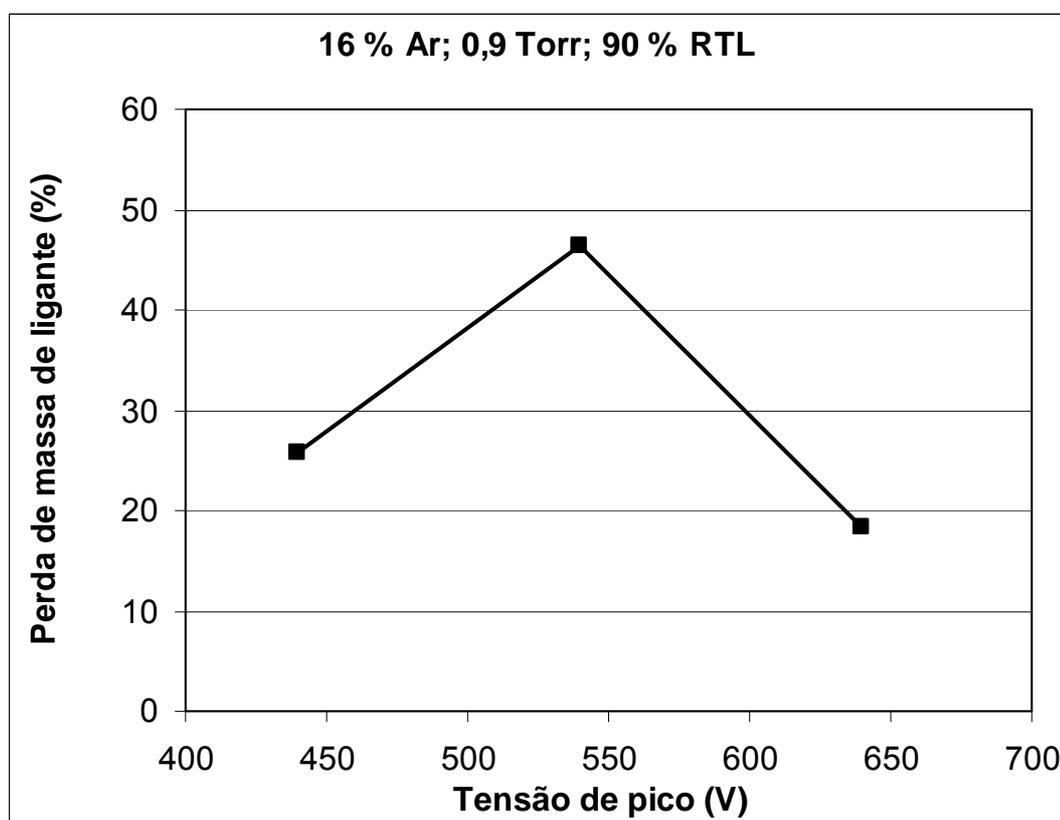


Figura 4.19 - Perda de massa em função da tensão de pico com 16% de Ar.

Sob estes aspectos, destaca-se também que ambos os parâmetros, teor de argônio e tensão de pico, têm importante influência sobre a temperatura e sobre o comportamento da descarga, portanto a combinação destes deve ser feita com moderação para manter a estabilidade do ciclo térmico e do plasma.

Foram efetuados experimentos com o objetivo de avaliar o efeito de limpeza do cátodo pelo bombardeamento dos íons energéticos. Assim, foram realizados ciclos pouco reativos para produzir o filme de resíduos sobre o cátodo. Constatada a formação do filme, conduziu-se então a realização de ciclos sob as seguintes condições: 640 V, 16% Ar, 0,9 Torr e 2,0 °C/min. O resultado obtido comprovou que efetivamente ocorre o processo de limpeza. A figura 4.20 mostra o aspecto da superfície do cátodo antes e depois da realização destes ciclos.

Em teste semelhante, todavia sob menor tensão e mais baixos teores de argônio, não há diferença perceptível no aspecto do cátodo para os dois ciclos seguidos, permanecendo o aspecto completamente enegrecido causado pelo filme depositado. Testes com o reator vazio e o cátodo inicialmente “sujo” mostraram que, sob temperatura e os demais parâmetros constantes, ocorre ao longo do ciclo um pequeno e gradual aumento da corrente, até estabilizar num valor acima do inicial.

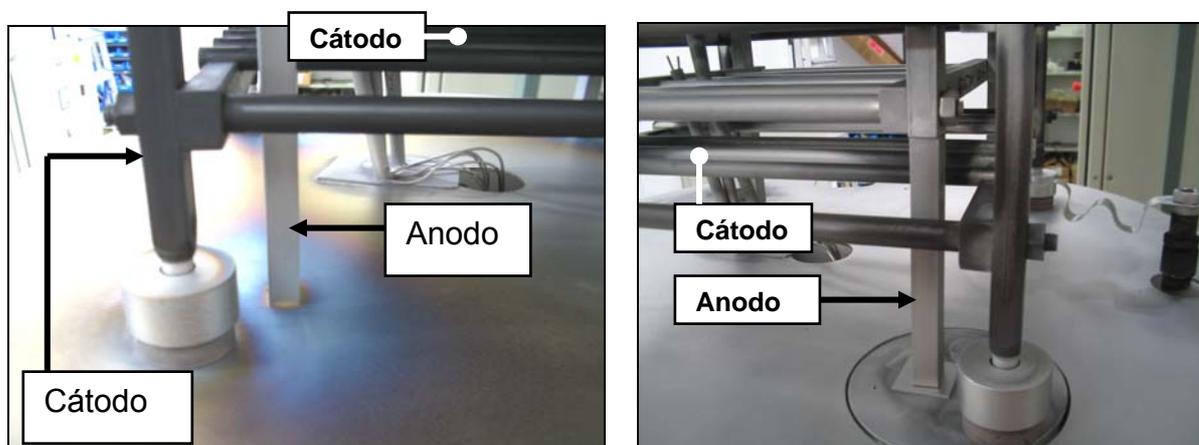


Figura 4.20 – Efeito de limpeza do cátodo pelos íons. À esquerda aspecto da superfície do cátodo antes do ciclo de limpeza e à direita depois do ciclo.

A partir destes resultados, um método baseado neste princípio, sob 760 V de tensão de pico, 90% de RTL, 0,9 Torr, 70% de Ar e 30% H<sub>2</sub>, foi adotado como padrão para a limpeza, mais rápida e mais eficiente, do cátodo entre os ensaios. Esta atividade antes era realizada por métodos mecânicos, empregando lixas para a remoção do filme, e químicos, com o uso de acetona, para a limpeza final dos resíduos ainda aderidos ao cátodo.

#### 4.5.6 - Influência do carregamento do reator

O carregamento do reator não constitui uma variável das descargas elétricas. Todavia, a presença de ligantes orgânicos aquecidos dentro da câmara libera produtos de degradação e altera a atmosfera inicial e desta forma interfere diretamente nesta variável da descarga. Em princípio, é desejado o maior carregamento possível, porém é necessário avaliar o seu limite dentro do processo.

Os valores obtidos das correntes elétricas do plasma em ciclos nos quais se variou o carregamento estão mostrados na figura 4.21 cujo gráfico apresenta novamente o típico caimento da corrente à medida que se aproxima da temperatura de 420 °C. A tendência de aumento discrepante apresentada pelas curvas correspondentes a 1,5 kg e 2,0 kg (em menor escala para 1,0 kg) quando se aproximam de 470 °C se deve ao aumento de pressão conforme já explicado no início deste capítulo. Com o carregamento de 0,5 kg, o fenômeno não é perceptível, pois a quantidade de produtos liberados para a atmosfera de processo, mesmo naquela faixa de temperatura, ainda é pequeno e, portanto, não altera a pressão.

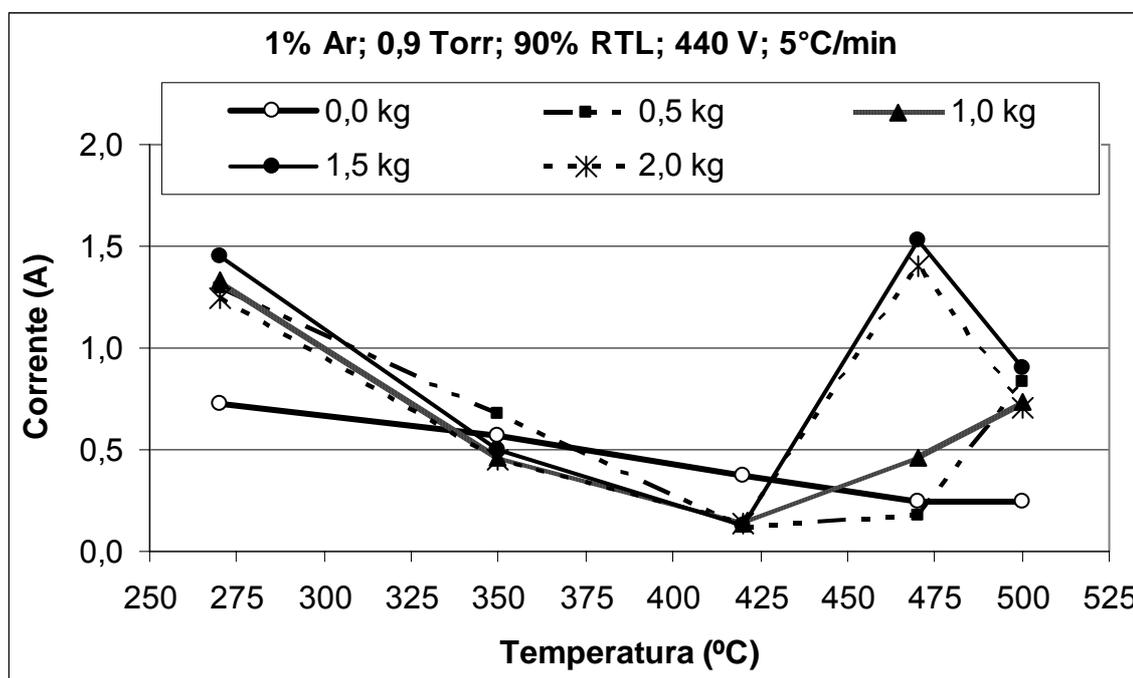


Figura 4.21 - Comportamento da corrente com a temperatura para 4 carregamentos distintos e para um ciclo em vazio (0,0 kg).

No gráfico da figura 4.21 está mostrado também o comportamento verificado para um ciclo sem carga (na legenda indicado por “0,0 kg”) no qual a queda, linear, de corrente é causada somente pelo aumento da temperatura.

Ainda no gráfico da figura 4.21 a linha correspondente ao ensaio com 0,5 kg apresenta um caimento menos intenso, embora em 350 °C ainda apresente uma corrente mais elevada que do ciclo em vazio para a mesma temperatura. Isto se deve à presença de impurezas  $C_xH_y$ , provenientes do ligante, na atmosfera do plasma, mas em quantidade relativamente pequena de maneira que a corrente do plasma seja incrementada e o revestimento do cátodo, apenas insipiente, não apresente efeito significativo.

Na figura 4.22 o diagrama da corrente em função do carregamento mostra a falta de uniformidade das tendências e, portanto, a alternância dos fenômenos que predominam sobre o comportamento do sistema em temperaturas diferentes naqueles ciclos. A seqüência apresentada pelo reator vazio é a mais previsível para as condições planejadas dos ciclos (Ar 1%, 0,9 Torr, 90% de RTL, 440 V, área catódica completa e com o reator limpo). Nas demais ocorre a combinação, em diferentes proporções ao longo do aquecimento, do efeito da variação na composição da atmosfera ( $[C_xH_y]$ ) com o efeito do encobrimento do cátodo devido a massa de polímero que começa a aquecer e liberar produtos “condensáveis”, e nas temperaturas mais elevadas, com o aumento da pressão devido ao excessivo volume dos gases liberados.

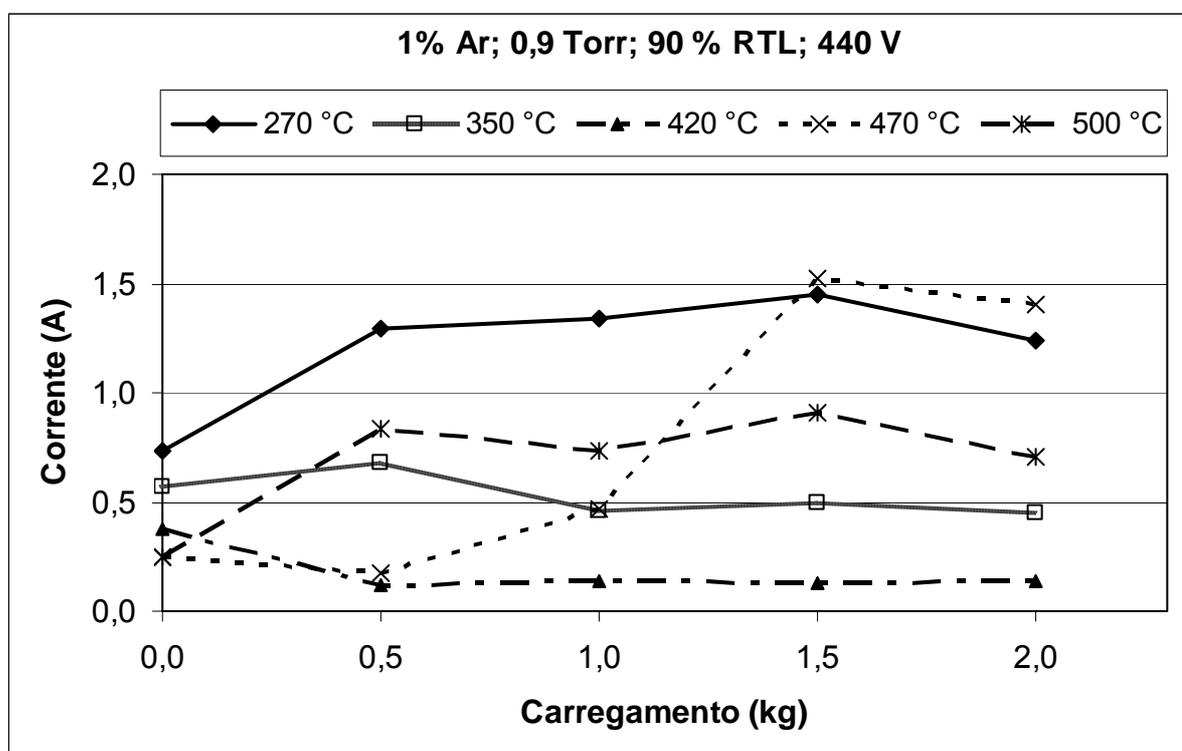


Figura 4.22 - Corrente elétrica do plasma em função do carregamento do reator e em diversas temperaturas.

A intensidade destes efeitos depende do carregamento, embora em dado instante, a massa de polímero aquecida não é a única responsável por eles, mas também a área de superfície aparente de polímero e, portanto a geometria das peças (ao longo do tempo é a combinação de ambas); a abundância de vapores de polímero na atmosfera conduz mais rapidamente à saturação e deposição, inclusive sobre o cátodo. A consequência final é menos área catódica efetiva e menos corrente.

Na figura 4.22 a curva de 350 °C demonstra o mesmo efeito de forma mais generalizada para os diversos carregamentos. Para a curva de 420 °C, o predomínio deste efeito é notável, embora extremamente inconveniente, pois para todos os carregamentos quase neutraliza o principal “ingrediente” deste processo, o *plasma*. Para a curva de 470 °C, a subida íngreme do valor da corrente demonstra o efeito da pressão sobre a descarga já afetada pela isolação do cátodo. Finalmente, a curva de 500 °C apresenta-se relativamente coerente sob a premissa de que quase todo o ligante tenha sido retirado, pois neste caso independeria da quantidade de peças dentro do reator, ainda que rigorosamente neste caso devesse apresentar a mesma corrente que o reator vazio, pois no interior do reator haveria apenas massa metálica, sem polímero. O maior valor da corrente é devido à presença de produtos residuais,  $C_xH_y$ , na atmosfera, produtos estes resultantes de quantidade muito pequena de resíduo de ligante ainda no interior das amostras. Ocorre também que produtos poliméricos que já haviam saído das amostras e se depositado em partes antes mais frias do reator, com a evolução do ciclo e aumento da sua temperatura, voltam a evaporar e novamente interferir na corrente do plasma. O gráfico da figura 3.5 permite o entendimento da dinâmica do aquecimento do reator.

Como pode ser visto na figura 4.23 ao ser aberto o reator é verificada a presença de um filme escuro sobre praticamente toda a área catódica. Este revestimento mostrou-se mais intenso nos carregamentos maiores e normalmente acompanhado de maior deposição de resíduos condensados nas regiões mais frias do reator; portanto a corrente é diminuída pelo revestimento do cátodo, porém o efeito da atmosfera sobre a corrente compensa em diferentes proporções conforme varia a temperatura, sem grande influência do carregamento, exceto, indiretamente, para a temperatura de 470 °C devido ao aumento de pressão. Para a taxa de aquecimento empregada nesta série de ensaios (5 °C/min), maiores carregamentos do reator resultam em maior depósito de resíduos como mostra a figura 4.24. Por outro lado não houve a formação de fuligem em nenhum dos ciclos desta série.

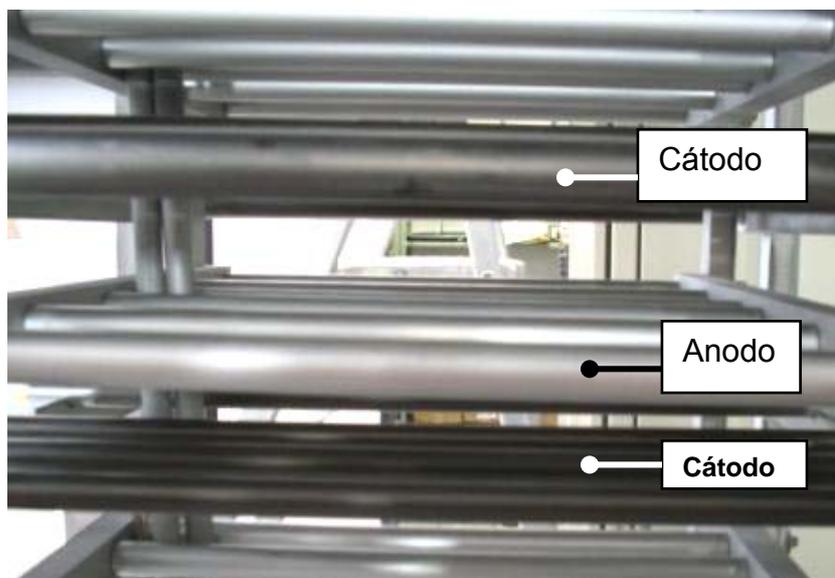


Figura 4.23 - Aspecto do cátodo, mais escuro, contrastando com o anodo após os ciclos com carregamentos maiores.

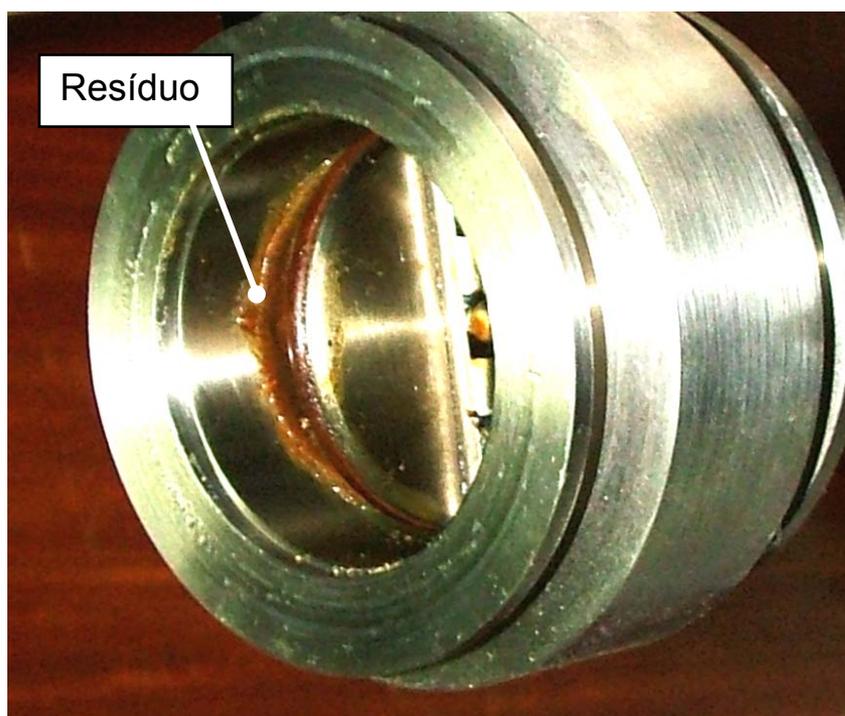


Figura 4.24 - Depósito de resíduos na válvula controladora de pressão após os ciclos com carregamentos de 2,0 kg (440 V, 90 RTL, 1% Ar, 0,9 Torr, 5,0 °C/min).

As perdas de massa estão indicadas na figura 4.25 que mostra a remoção praticamente completa, mas deve ser considerado que estes ciclos foram conduzidos até 900 °C, e neste caso a determinação da perda de massa tem apenas a função de estabelecer uma confirmação rápida da saída total do ligante.

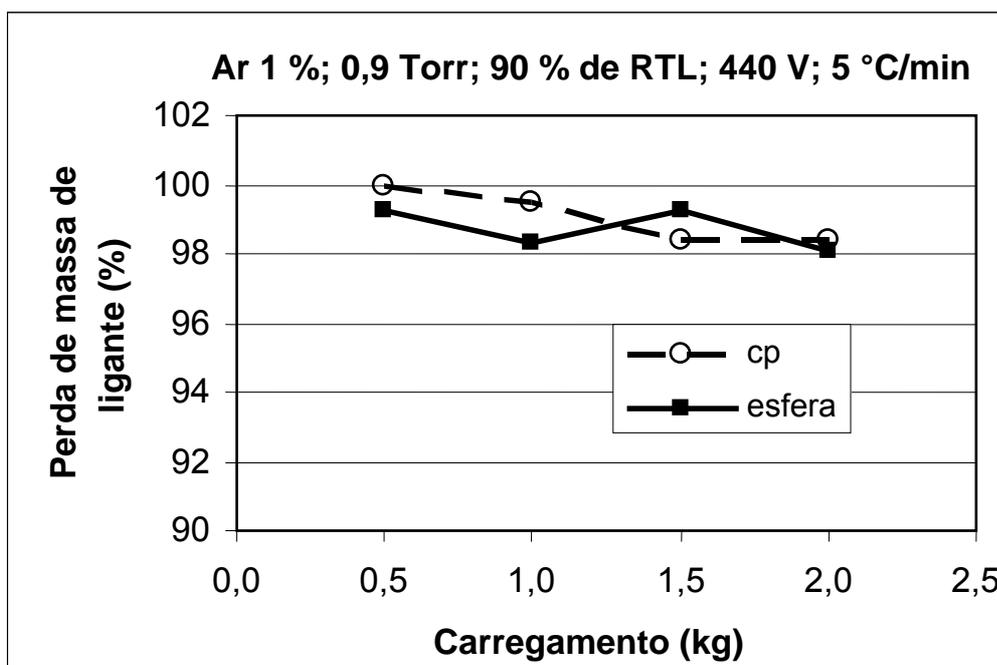


Figura 4.25 - Perda de massa das amostras em função do carregamento do reator em cada ciclo.

#### 4.5.7 - Influência da taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento apresentou alguns efeitos similares aos do carregamento do reator. Já foi dito que a taxa de aquecimento, nos valores adotados para este estudo, não constitui propriamente uma variável das descargas elétricas nos gases. Todavia, é um importante parâmetro tecnológico por questões de produtividade do processo, semelhantemente ao que acontece com o carregamento do reator. Além disto, quando há peças dentro do reator, a velocidade de aquecimento também interfere diretamente em parâmetros próprios da descarga elétrica, principalmente na composição da atmosfera. Isto acontece porque a taxa de aquecimento define o intervalo de tempo no qual o material permanece numa determinada faixa de temperatura, influenciando na quantidade de gases liberados e, assim, no plasma.

O tempo necessário para que o polímero fundido em meio à massa de pó consiga migrar até a superfície, segundo as leis das forças capilares, de difusão ou de permeação, está relacionado à dinâmica do ciclo térmico de remoção; da mesma forma que a velocidade de degradação do ligante, esta última regida pela cinética química. Estes aspectos definem a saída do ligante das amostras. Por estes fatores, a taxa de aquecimento faz variar a concentração instantânea dos gases resultantes

da degradação do polímero na atmosfera e com isto modifica as características da descarga. A constituição destes produtos também pode ser influenciada pela taxa de aquecimento. Em casos extremos, estas reações podem causar aumento de pressão caso o sistema de bombeamento esteja próximo do limite, como foi demonstrado no início deste capítulo. Ocorrendo isto, a descarga muda novamente para se adaptar às novas condições. Estas situações refletem instantaneamente na corrente elétrica do plasma e resultam em mudanças no aporte inicial de energia, podendo ocasionar até o descontrole da variável temperatura. Associado a estes aspectos ainda está o fato de que existe uma taxa de aquecimento máxima até onde é possível realizar a remoção dos ligantes sem introduzir defeitos nas amostras como bolhas, distorções, segregação dos pós mais finos, etc. Finalmente, o processo deve garantir que a remoção seja completa, e para isto é necessário tempo suficiente.

A figura 4.26 mostra a variação da corrente de plasma com a temperatura para quatro diferentes velocidades de aquecimento mostrando o já descrito comportamento de queda conforme a temperatura se aproxima dos 420 °C.

O comportamento da corrente, apresentado nesta série de experimentos, também resulta da sobreposição dos efeitos da variação da composição do gás e o envolvimento do cátodo por resíduos originados do ligante polimérico e a partir de 420 °C, aproximadamente, aparece também o efeito do aumento da pressão.

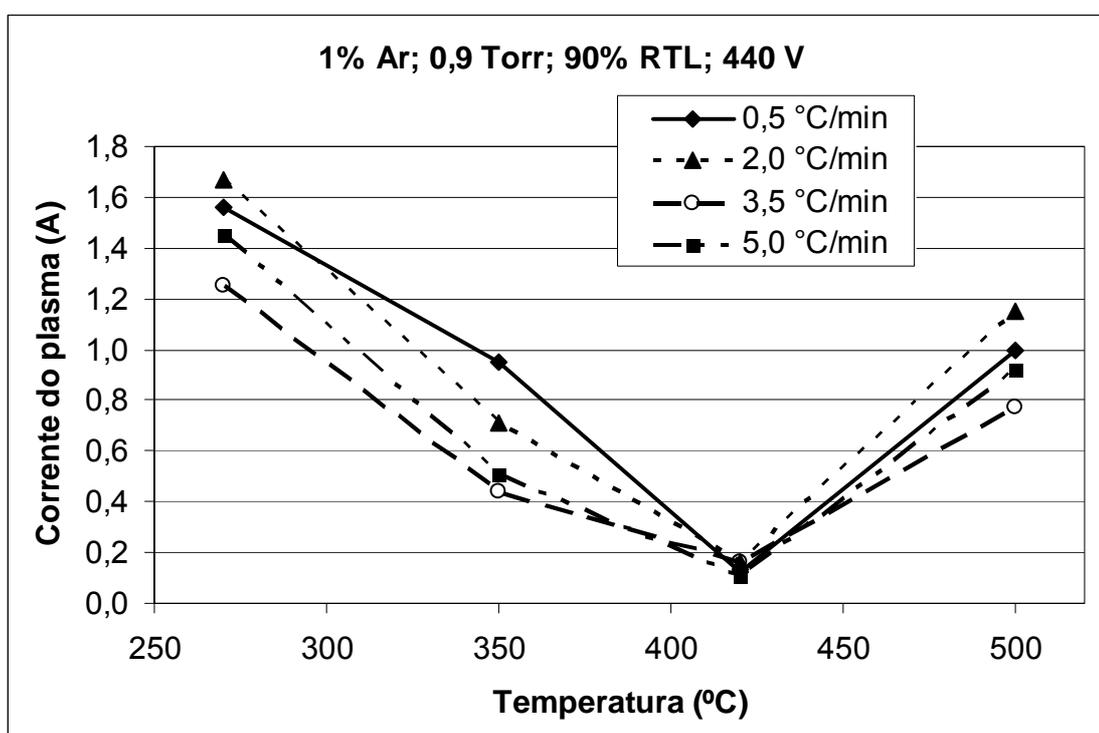


Figura 4.26 - Comportamento da corrente do plasma durante o ciclo de extração.

A figura 4.27 mostra que praticamente todo o ligante foi removido em todos os ciclos, estando de acordo com o esperado, pois também nesta série de ensaios a temperatura final foi elevada. Os ensaios mostraram um comportamento satisfatório, de acordo com testes preliminares, buscando uma validação para o método. Assim, para a técnica de caracterização empregada, pode-se afirmar com boa aproximação que todo o ligante foi removido. Traços de resíduos ou carbono difundido no material necessitam ser determinados por outras técnicas (análise de carbono, espectrometria ótica, microscopia eletrônica de varredura ou microssonda).

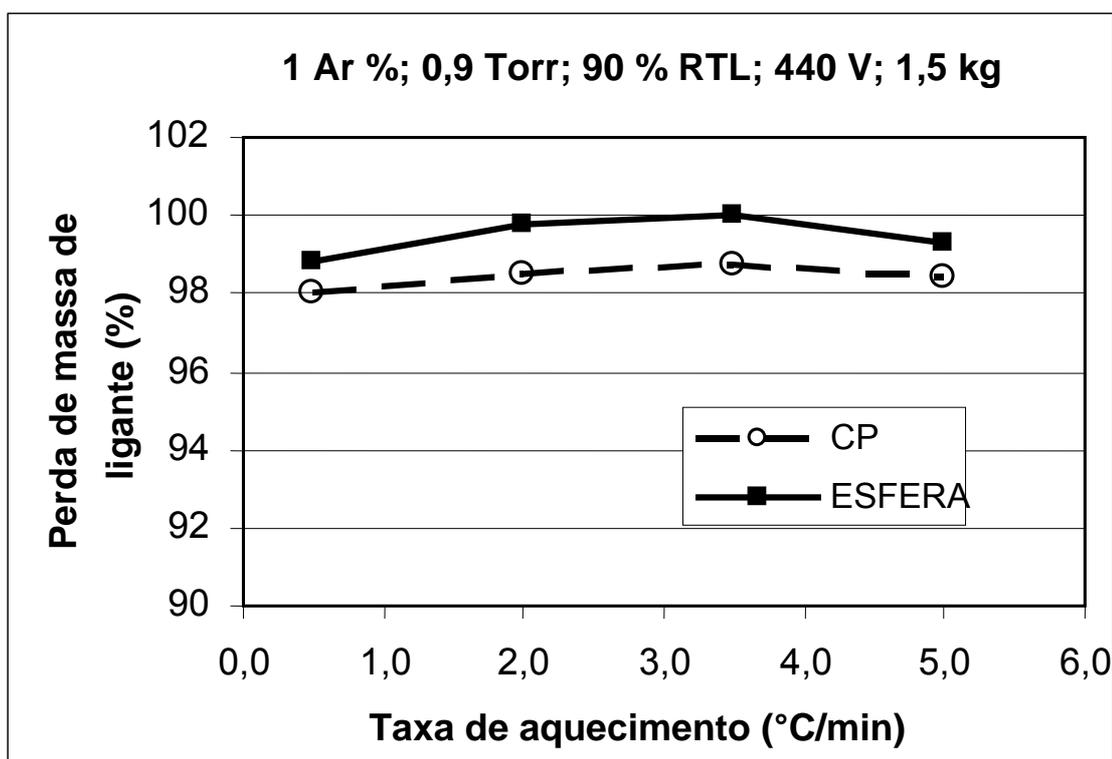


Figura 4.27 - Mostra a perda de massa de ligante como função da taxa de aquecimento.

A deposição de resíduos é muito pequena para as menores taxas de aquecimento. Nos ciclos realizados a 0,5 °C/min ocorreu apenas a condensação de pouca quantidade de um líquido pouco viscoso que molhou as paredes mais frias do reator como no lado interno da “camisa d’água” e no fundo do mesmo; na foto da figura 4.28 (a) este resíduo não chega a ser perceptível. Entretanto, os ciclos realizados a 5,0 °C/min apresentaram significativos depósitos de resíduos nas partes frias do reator, conforme mostrado na figura 4.28 (b), parte destes com consistência pastosa, os quais atingiram a tubulação de vácuo, tendo, inclusive, com pequena quantidade destes resíduos alcançado até as bombas de vácuo.

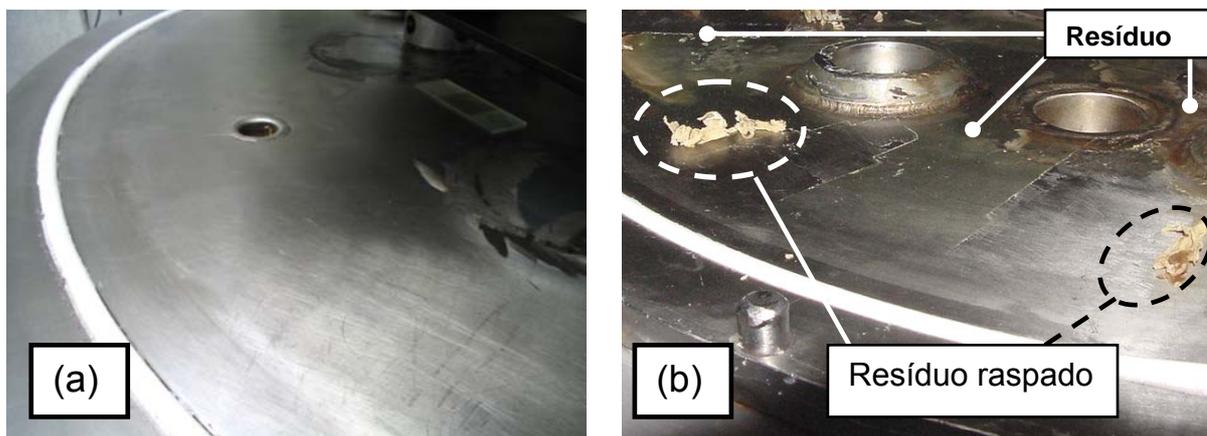


Figura 4.28 - Interior do reator após a realização de ciclos. (a) Taxa de aquecimento de  $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . (b)  $5,0 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Uma raspagem com espátula evidencia o resíduo.

Este comportamento resulta de que nestas condições o grau de saturação da superfície das peças por produtos da decomposição do ligante é elevado demais para permitir a quebra total das cadeias pelo plasma; o mesmo acontece na atmosfera de processo, não havendo elétrons em quantidade suficiente para a quebra das ligações entre carbonos da cadeia como desejado. Um aperfeiçoamento da forma construtiva do cátodo que contemple maior área catódica é indicado para melhorar o desempenho nestas condições, todavia, com o cuidado de não causar um impacto muito grande sobre a temperatura para manter o ciclo térmico independente da ação do plasma.

Os ciclos realizados nas taxas de  $2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $3,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  apresentaram características intermediárias nas proporções aproximadas das taxas aplicadas, tendo já o ciclo de  $2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  apresentado pequenas condensações de resíduos nas partes mais frias do reator sem, contudo, chegar ao sistema de vácuo. A ocorrência de fuligem se deu na ordem inversa, os ciclos mais rápidos não apresentaram fuligem enquanto o ciclo mais lento ( $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) mostrou muito pouca formação de fuligem (inspeção visual). Os ciclos a  $2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $3,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $5,0 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  não apresentaram fuligem. Outros ciclos realizados com taxas de  $0,15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $1,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (não apresentados nesta série) apresentaram fuligem, detectada por inspeção visual para  $0,15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , e somente vestígios de fuligem foram encontrados nos ciclos com taxa de aquecimento de  $1,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

A figura 4.29 mostra a presença de fuligem no ciclo realizado sob a taxa de aquecimento de  $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Isto pode significar que nesta situação as cadeias poliméricas ficam submetidas ao bombardeamento de elétrons por tempo muito prolongado, resultando no final no excesso de quebra das ligações C - H. Estas quebras são indesejáveis e deve-se tentar minimizá-las, pois evitá-las

completamente não é possível, ou criar condições para que sejam refeitas, por exemplo, através da oferta de hidrogênio atômico em quantidade suficiente, que é obtida pelo fluxo de  $H_2$  e condições adequadas da descarga elétrica.

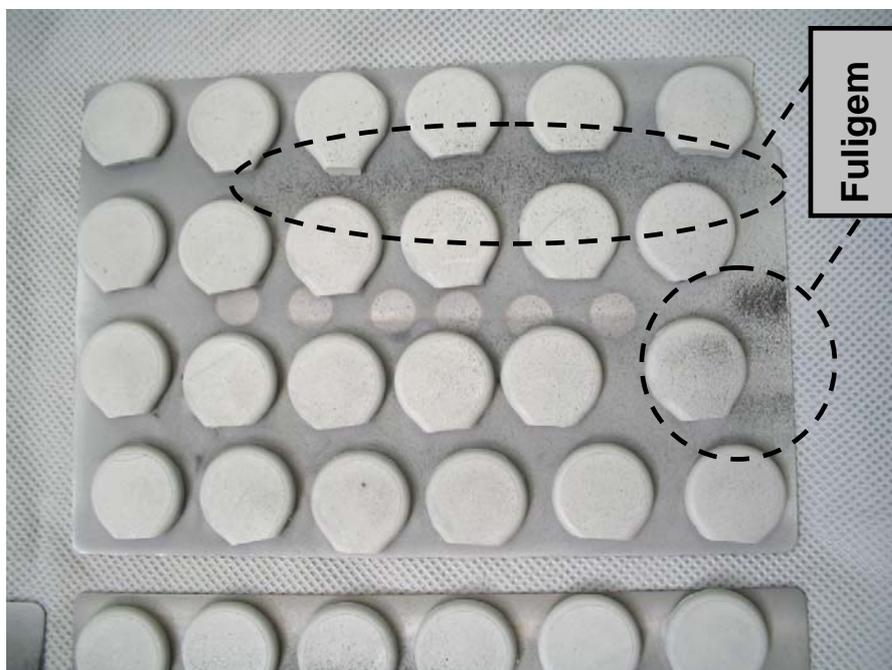


Figura 4.29 - Fuligem depositada no ciclo a  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Outra causa possível para a ocorrência de fuligem é a pulverização do filme depositado sobre a superfície do cátodo devido ao longo tempo de exposição ao bombardeamento de íons, pois também aparece deposição preferencial sob as barras do cátodo.

#### **4.5.8 - Influência da combinação de razão do tempo ligado e da taxa de aquecimento**

A figura 4.30 mostra o comportamento da corrente com a temperatura dos ciclos realizados à taxa de  $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  enquanto a figura 4.31 repete o gráfico da figura 4.12, onde a taxa foi de  $2,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ambos os gráficos apresentam resultados para três diferentes RTL, conservando constantes os demais parâmetros. Há bastante semelhança de comportamento entre os dois, demonstrando não haver, neste caso, influência da taxa de aquecimento sobre a corrente do plasma. Por outro lado, a deposição de resíduos dentro do reator é muito grande para os ciclos com taxas de aquecimento de  $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 50% de razão de tempo ligado, embora não tenha ocorrido aparecimento de fuligem em nenhum destes casos.

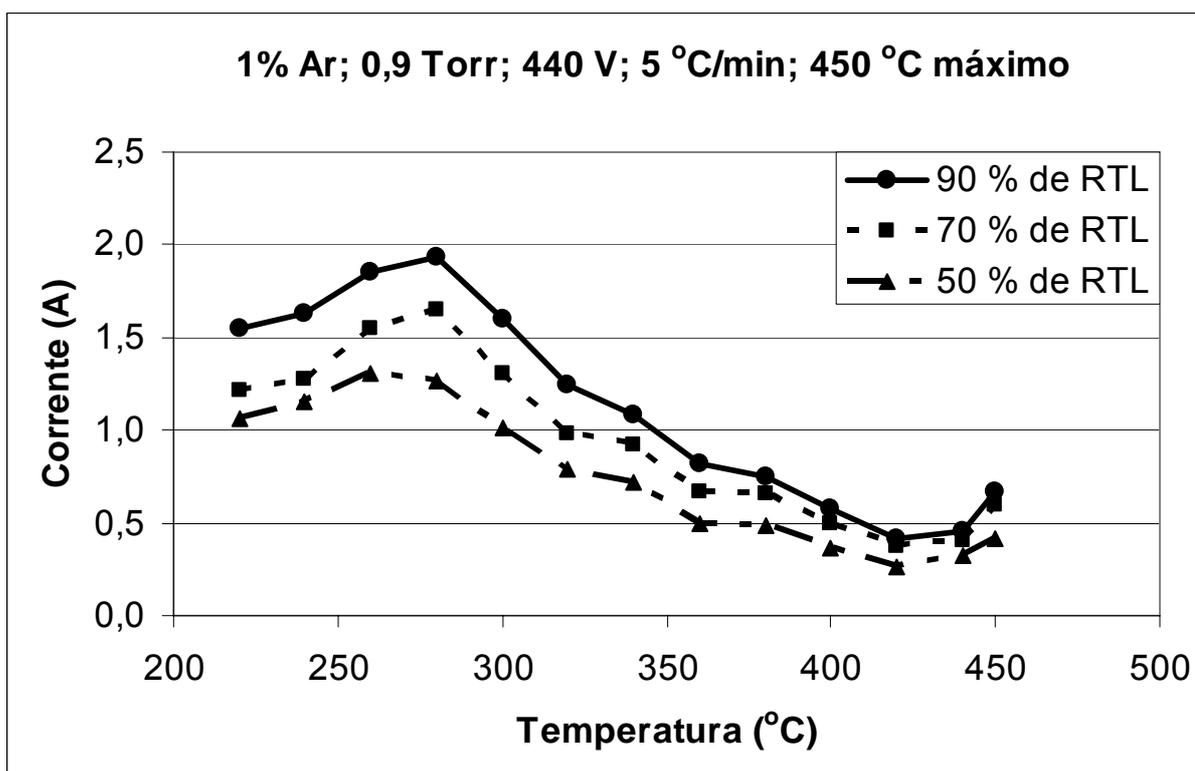


Figura 4.30 - Curvas de *corrente versus temperatura* para três diferentes razões de tempo ligado (taxa de aquecimento de 5,0 °C/min).

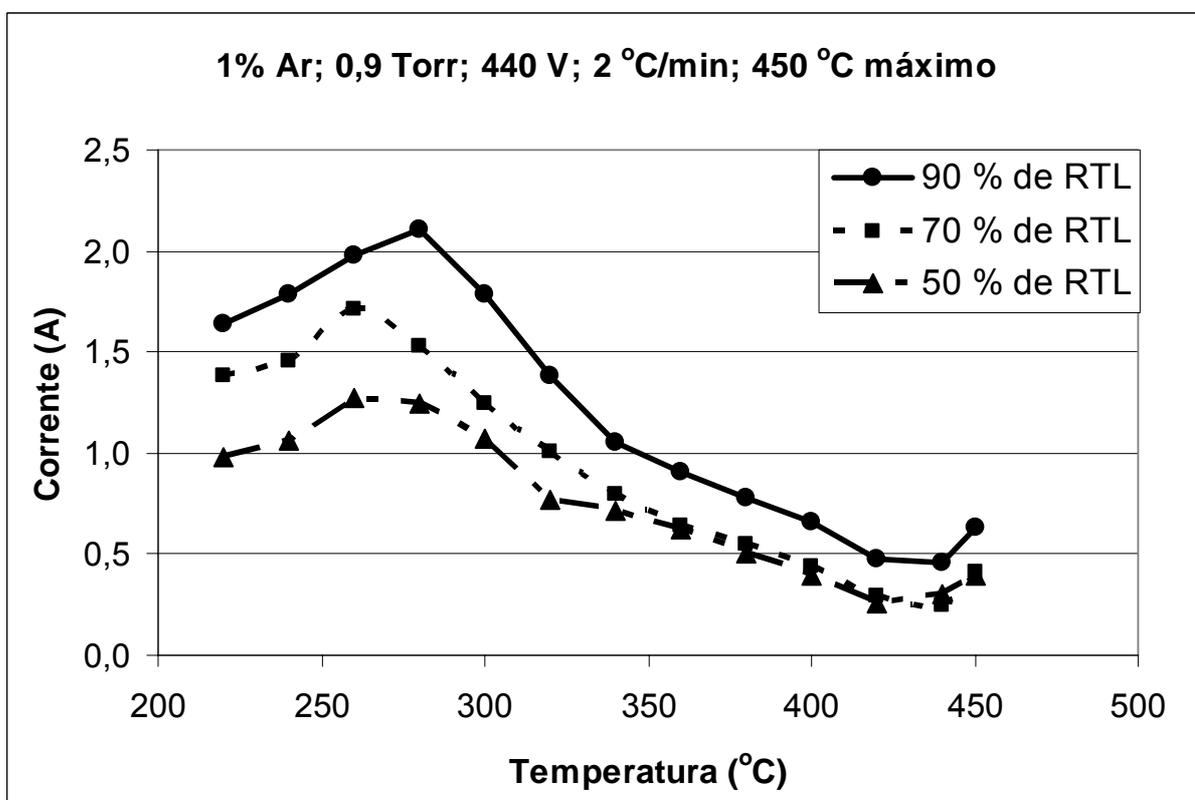


Figura 4.31 - Curvas *corrente versus temperatura* para três diferentes razões de tempo ligado (com taxa de aquecimento de 2,0 °C/min - repetição do gráfico da figura 4.12).

A figura 4.32 mostra a perda de massa para o ciclo realizado a 5,0 °C/min, enquanto a figura 4.33 é uma adaptação do gráfico da figura 4.13 para a mesma escala da figura 4.32 para facilitar a comparação.

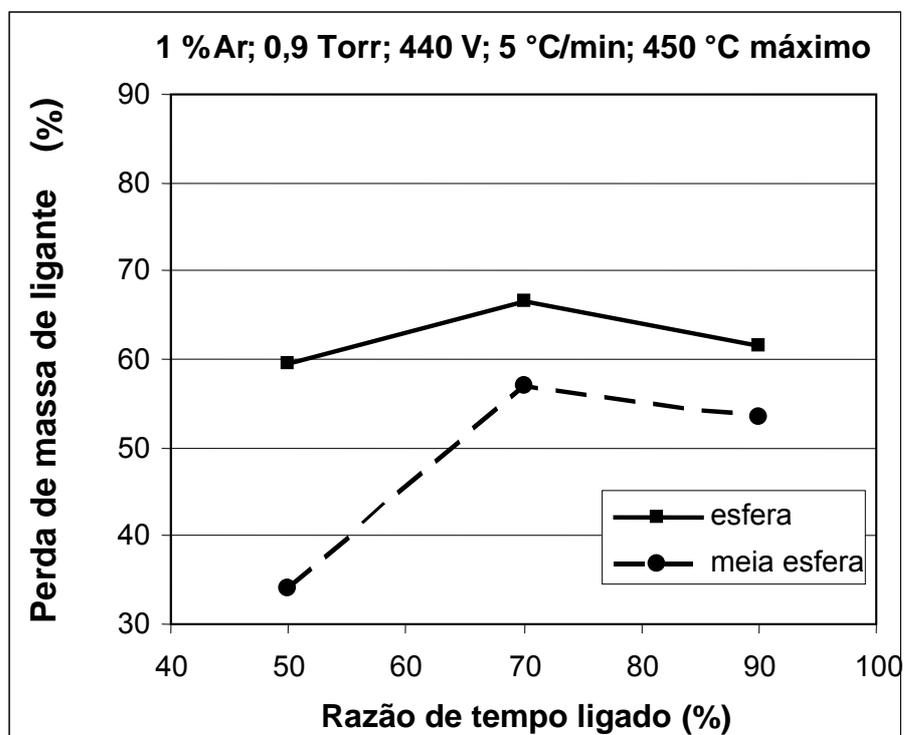


Figura 4.32 - Perda de massa do ligante em função da razão de tempo ligado para o ciclo de 5,0 °C/min.

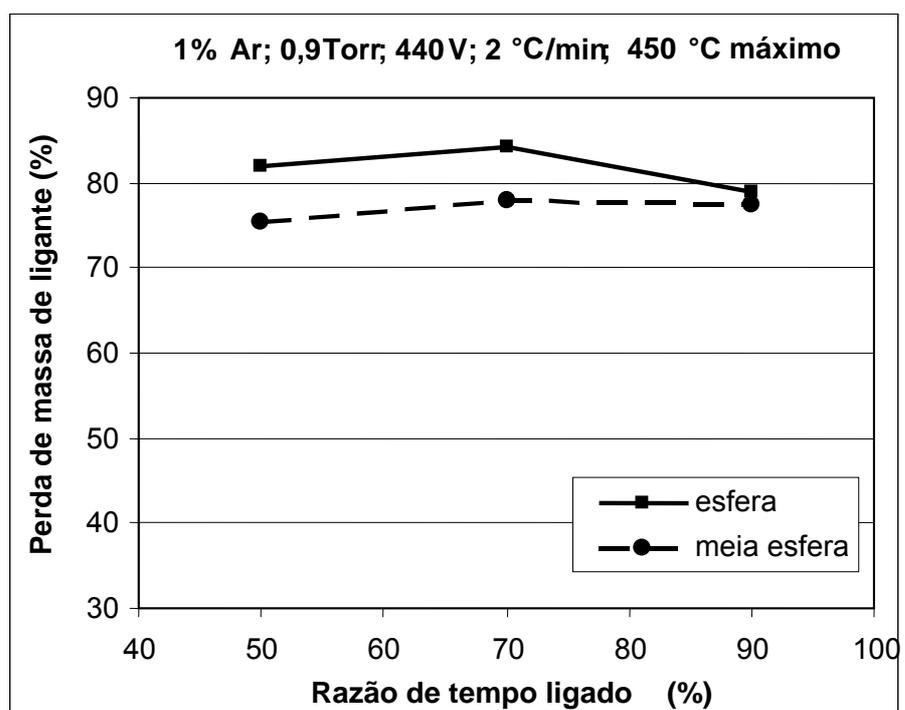


Figura 4.33 - Perda de massa do ligante em função da razão de tempo ligado para o ciclo de 2,0 °C/min. (Adaptação do gráfico da figura 4.13).

Vê-se aqui a superioridade do desempenho do ciclo mais lento em termos de remoção de ligante. A 5,0 °C/min, particularmente com 50% de RTL, o resultado foi muito modesto principalmente com a meia esfera. A figura 4.34 mostra uma amostra com ligante ao lado de outra cujo ligante foi removido na taxa de 5,0 °C/min e já pré-sinterizada, pois no limite do processo de extração não apresenta resistência ao manuseio.

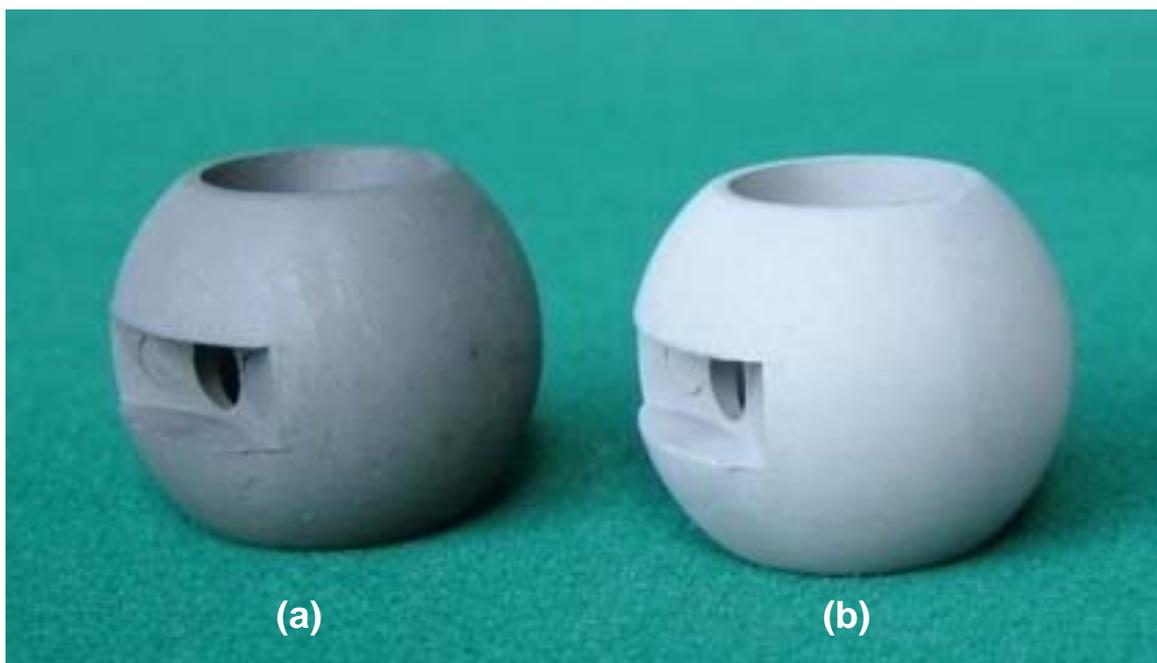


Figura 4.34 - Amostras com ligante e sem ligante. (a) Amostra com Polipropileno. (b) Amostra em que o polipropileno foi removido num ciclo sob 1% de argônio na mistura gasosa, 90% de RTL, pressão de 0,9 Torr, tensão de pico de 440 V, taxa de aquecimento de 5,0 °C/min e em seguida foi pré-sinterizada a 900 °C por 30 minutos.

Agora se torna oportuno uma análise sucinta da influência, se não apenas da forma, mas da altura da amostra; ou, com maior rigor, da distância entre a amostra e o cátodo. Se analisada unicamente sob o enfoque térmico, a meia esfera deveria apresentar maior remoção que a esfera inteira. Isto porque a meia esfera apresenta um caminho médio menor entre a região mais interna da peça e a superfície; adicionalmente possui, também, uma maior área de superfície externa para a saída do ligante.

Embora este aspecto não tenha sido suficientemente testado, parece haver uma relação da velocidade de remoção do ligante com a distância da amostra ao cátodo. Existe inclusive uma leve diferença de coloração entre a parte inferior de

uma esfera inteira com a sua parte superior, mostrando que há alguma diferença entre a interação de cada porção da superfície com a região luminescente da descarga. Este é um aspecto que merece um estudo específico a ser realizado em outro trabalho. Os valores obtidos para a perda de massa destas duas séries de ensaios não devem ser comparados diretamente com os resultados das outras séries, pois nestas a temperatura alcançou 450 °C, contra 425 °C nas demais. Deve ser considerado especialmente que nesta faixa de temperatura ocorre uma das mais elevadas taxas de remoção de todo o ciclo, por isto a diferença significativa no resultado da perda de massa de ligante.

#### **4.5.9 - Efeito geral das variáveis e combinações**

Neste ponto da discussão, é importante mencionar que os primeiros ensaios realizados com equipamentos antes da realização deste projeto (ensaios para obtenção de dados preliminares) apresentaram resultados com formação de fuligem exorbitante, ainda que em alguns casos praticamente sem deposição de resíduos. Parece haver um balanço entre a condensação de resíduos e a formação de fuligem em proporção inversa. Resultados preliminares indicam que o ponto de equilíbrio passa também por uma proporção adequada de área catódica em relação ao carregamento de amostras no reator.

Experimentos realizados com um reator industrial construído na empresa Steelinject, baseado no projeto do reator piloto desenvolvido e empregado nesta tese, apresentaram resultados ainda mais otimistas [65,68,69]. Neste novo projeto, mostrado nas figuras 4.35, 4.36 e 4.37, apoiado nos primeiros resultados obtidos já no início da presente pesquisa, foi aumentada intencionalmente a proporção da área catódica. No equipamento industrial foi implantado também um sistema de resfriamento forçado para as peças após a sinterização. Os primeiros ensaios realizados com o reator industrial indicam que a extração pode ser completada em temperaturas mais baixas e tempos ainda menores (equipamento patenteado).

A combinação dos valores otimizados das demais variáveis da descarga elétrica e as tecnológicas ainda não foram determinadas, mas certamente resultarão em ciclos melhorados e industrialmente bastante competitivos. Para elevadas razões de tempo ligado, a estabilidade da descarga tende a diminuir pela maior facilidade de ocorrência de arcos, principalmente sob pressões mais elevadas, sob teores mais altos de argônio e principalmente com tensões de pico mais elevadas.

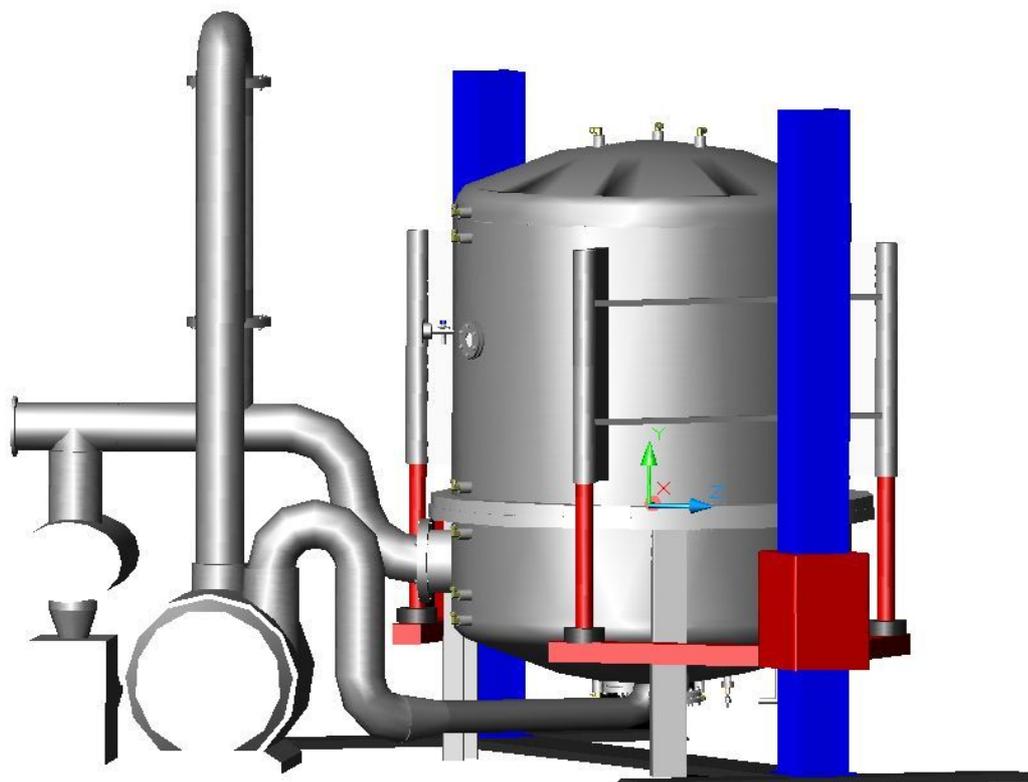


Figura 4.35 - Desenho do reator industrial híbrido plasma-resistivo projetado para aplicação industrial na Steelinject. Projeto baseado no reator piloto do LABMAT e incorporando os desenvolvimentos obtidos nas pesquisas do LABMAT – UFSC [68].

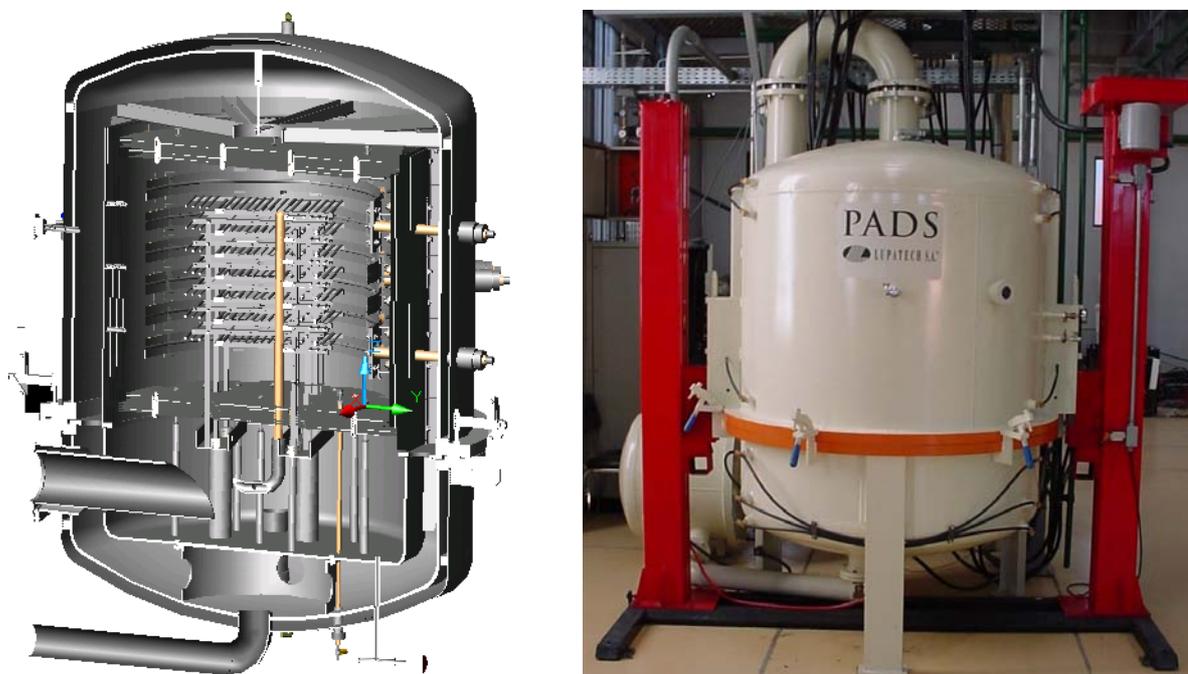


Figura 4.36 - Reator industrial híbrido plasma-resistivo. (a) Desenho em corte do projeto do equipamento. (b) Fotografia do reator após construção e implantação na Steelinject, Caxias do Sul/RS [68].



Figura 4.37 - Detalhe da construção do conjunto cátodo-anodo do reator industrial da Steelinject [68].

Soluções construtivas contemplando a maximização da área catódica possivelmente devem permitir combinações otimizadas das variáveis com o objetivo de obter o efeito da quebra completa das cadeias, idealmente formando apenas  $\text{CH}_4$ . Quando se combinam níveis elevados destas variáveis pode ocorrer instabilidade da descarga, superaquecimento da câmara ou ambos os fenômenos. Uma menor RTL tende a reduzir este problema, pois o instante de desligamento juntamente com aquele período que a descarga permanece desligada funciona como um exterminador de arcos ou evita que estes venham a se formar; por esta razão, as estratégias de supressão de arcos se baseiam na redução do tempo ligado. Já foi mostrado que uma RTL muito baixa, no entanto, reduz o desempenho do processo. Altas RTL tendem, por outro lado, a favorecer o aparecimento de fuligem. Mas, afortunadamente também já foi visto que os melhores resultados também não ocorreram com a RTL máxima.

O gráfico da figura 4.38 resume o comportamento em relação à extração de ligante de diversos ciclos realizados no reator do LABMAT durante a realização desta pesquisa. A linha contínua corresponde a uma série completa de ensaios, todos sob as mesmas condições, porém interrompidos em temperaturas diferentes. Nesta série pode ser percebido claramente que neste equipamento a maior taxa de remoção ocorre entre as temperaturas de 425 e 450 °C (região mais inclinada da curva). De fato, mais de 85% do ligante é removido entre as temperaturas de 400 °C e 475 °C. Os demais pontos apresentados no mesmo gráfico correspondem a ciclos

sob outros níveis das variáveis (indicados na legenda do gráfico) e cujos ciclos foram interrompidos a 425 °C. O gráfico mostra similaridade de comportamento para diversos ciclos na temperatura de 425 °C e indica que o melhor resultado em termos de perda de massa foi obtido com o ciclo de 16% de argônio, 0,9 Torr e 540 V e 90% de RTL. Dever ser lembrado, contudo, que este ciclo apresentou sinais de fuligem. Não foram realizados ensaios combinando os níveis de 16% de argônio, 0,9 Torr, 540 V e 70% de RTL.

Entre os ciclos com melhores resultados globais, destacam-se os de 1% de argônio a 0,9 Torr, 540 V e 2,0 °C/min. Os ciclos que até 425 °C apresentaram a menor retirada de ligante foram os realizados a 0,5 Torr, 1% de argônio e 440 V. Neste ciclo não houve formação de fuligem, mas a ocorrência de resíduos condensados foi significativa.

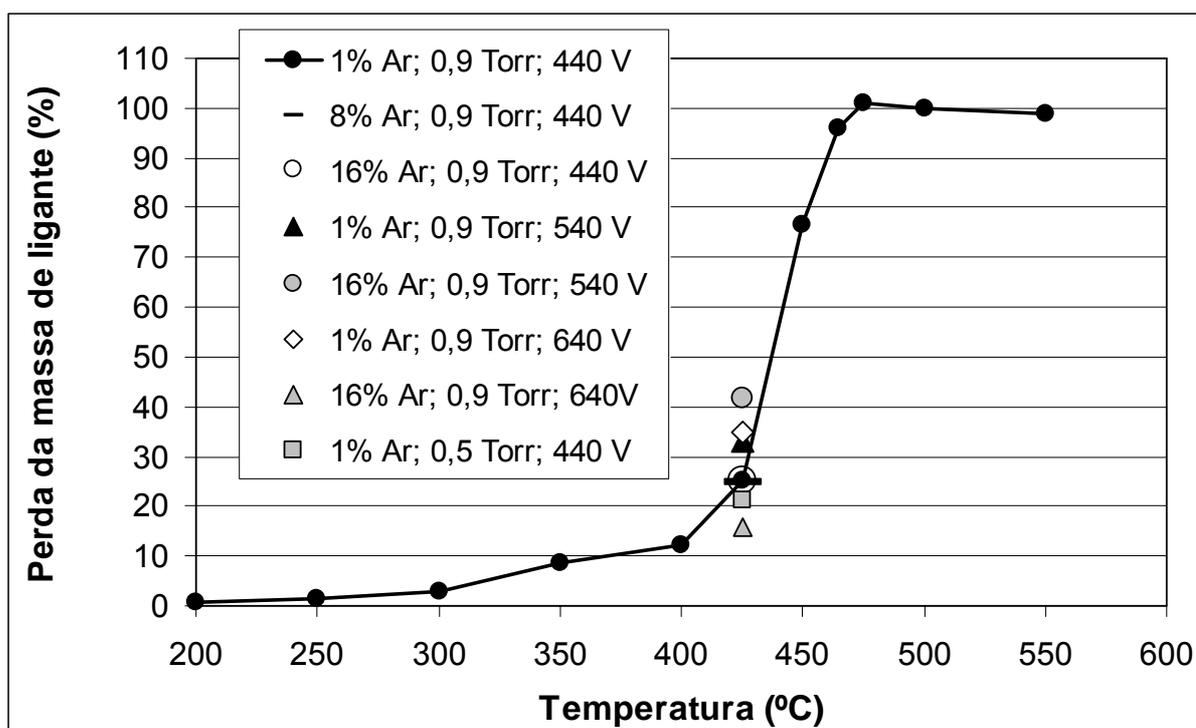


Figura 4.38 - Gráfico *Perda de massa versus Temperatura* mostrando o resultado de diversos ciclos de extração. A taxa programada de aquecimento foi de 2,0 °C/min em todos estes ciclos (exceto o ensaio realizado com 16% de argônio, 0,9 Torr e 640 V que não seguiu o ciclo térmico planejado, e chegou muito rapidamente em 425 °C). A RTL foi de 90% em todos os ciclos da figura.

O valor mais baixo mostrado no gráfico, representado por  $\Delta$ , é referente ao ciclo com aquecimento muito rápido e não deve ser considerado nesta comparação (16% Ar, 640 V e 0,9 Torr); o aquecimento adiantou-se em relação ao programado em virtude do grande aporte de energia realizado pelo plasma.

Em tais circunstâncias, o aquecimento resistivo já havia sido automaticamente reduzido ao mínimo pelo controle (o que corresponde a aproximadamente 2% da capacidade). A permanência deste resultado neste trabalho é para enfatizar que a combinação de níveis arrojados das variáveis pode ir contra o objetivo de um ciclo bem controlado e com bons resultados. Assim, o ciclo ideal certamente consiste de uma combinação de diferentes valores para as variáveis em distintas faixas de temperaturas. Estas variações podem ser feitas de forma contínua ou discreta para otimizar a influência de cada uma delas. Sabe-se que, no início do ciclo de extração, as condições da descarga devem ser conservadoras, para preservar o ciclo térmico, podendo ser intensificadas próximo do final da extração do ligante, onde justamente o plasma é mais necessário.

O ciclo térmico, em termos de taxa de aquecimento, pode ser mais arrojado no início para ser abrandado no final, ainda que este arrojado deva permanecer dentro de limites. Desta maneira, o ciclo pode iniciar com taxas de 5,0 °C/min até atingir 170 °C, seguido de aquecimento com taxas próximas de 2,0 °C/min, ou mais, até a temperatura de 300 °C, seguido por um alívio para taxas intermediárias (1,0 °C/min a 1,5 °C/min) de 300 a 400 °C. A partir deste ponto até 475 °C, a taxa deve ser bastante suavizada (algo como 0,5 °C/min) para permitir a saída do ligante com a garantia da estabilidade de forma da amostra com o mínimo de deposição de resíduos no reator, manutenção da área catódica limpa e total ausência de fuligem.

A manutenção, por um breve intervalo de tempo, com aquecimento ainda lento, é recomendável para que a remoção seja efetivamente completa e sem resíduos dentro das amostras. Entre 500 e 550 °C uma taxa de 5,0 °C/min pode ser mantida para assegurar a completa eliminação dos resíduos. Acima disto as taxas podem ser mais elevadas de acordo com a liga metálica e as características do pó para levar o material para a temperatura de sinterização no caso de ciclo único, ou a temperatura de pré-sinterização para as peças que necessitem de rebarbação.

Estes números são aplicáveis ao equipamento do LABMAT dentro dos limites empregados até aqui e com o tipo de amostra descrito no procedimento experimental. Por fim, devem ser considerados os indícios de que a distância da amostra do cátodo pode interferir significativamente no processo de extração do ligante e o efeito benéfico do aumento da área catódica. Um estudo em tensões diferentes daquelas empregadas nesta pesquisa também pode trazer resultados importantes. Assim níveis entre 300 V e 400 V e outros intermediários àqueles já empregados podem ser testados.

Esta pesquisa não contemplou o estudo de efeitos como eventualmente da radiação ultravioleta, provavelmente presente durante os ciclos com descargas elétricas como as aqui descritas. Estes efeitos devem agir concomitantemente aos efeitos colisionais dos elétrons e à própria degradação térmica. A intensidade deste fenômeno, por sua vez, também pode estar associada às características da descarga, ou seja, ao nível das variáveis desta. Portanto, um estudo específico pode revelar a sua real influência.

Por outro lado, a importância das descargas elétricas no processo de remoção de ligantes orgânicos de componentes moldados por injeção de pós já defendida em outros trabalhos fica mais uma vez demonstrada neste estudo. Fica também comprovada a grande eficácia do emprego de um reator com aquecimento auxiliar resistivo, no qual os parâmetros da descarga podem ser ajustados, individual ou simultaneamente, sem que isto venha a afetar o ciclo térmico.

Para finalizar esta discussão sobre a extração de ligantes por plasma, são apresentados os estados verificados nos componentes do sistema de vácuo do reator ao final de ciclos sem emprego de plasma, mostradas nas figuras 4.39 e 4.40, complementadas pela figura 4.41, em comparação com as válvulas limpas, ou seja, sem uso, como estão mostradas na figura 4.42. A figura 4.41 mostra também o interior do reator após o ciclo sem plasma e os resíduos depositados.

Os ciclos realizados com as condições mais favoráveis de plasma apenas impregnaram estes componentes com uma tênue oleosidade praticamente indistinguível em uma imagem fotográfica comum.

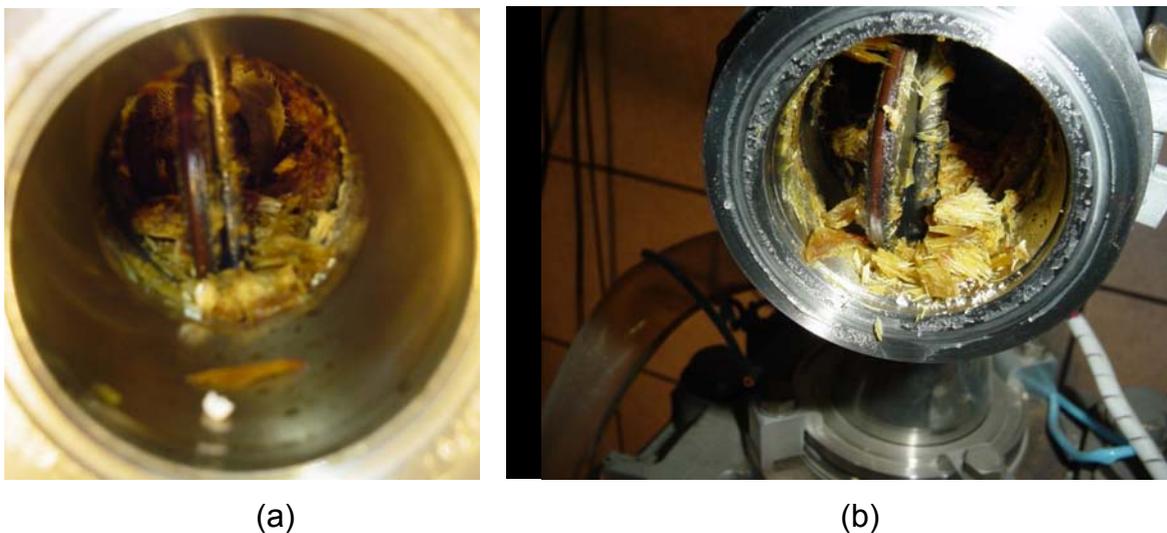


Figura 4.39 - Aspecto da válvula controladora de pressão após um ciclo sem plasma. (a) Com redução à montante, (b) removida a redução (parte da tubulação).



(a)



(b)



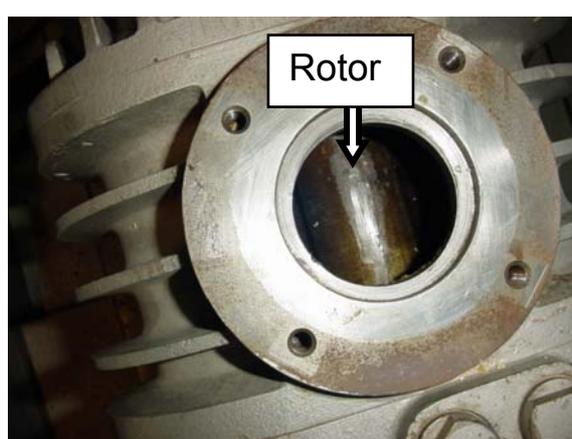
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.40 - Aspecto de outros componentes do sistema de vácuo após um único ciclo sem plasma. (a) e (b) Válvula de retenção. (c) Duto logo na saída do reator, no qual, parte do resíduo foi removida para visualizar o teor. (d) Conexão de acesso à bomba *roots* na qual uma pequena região foi limpa para destacar o teor. (e) Entrada da bomba *roots*. (f) Após limpeza parcial e raspagem de uma região do rotor da bomba *roots*.

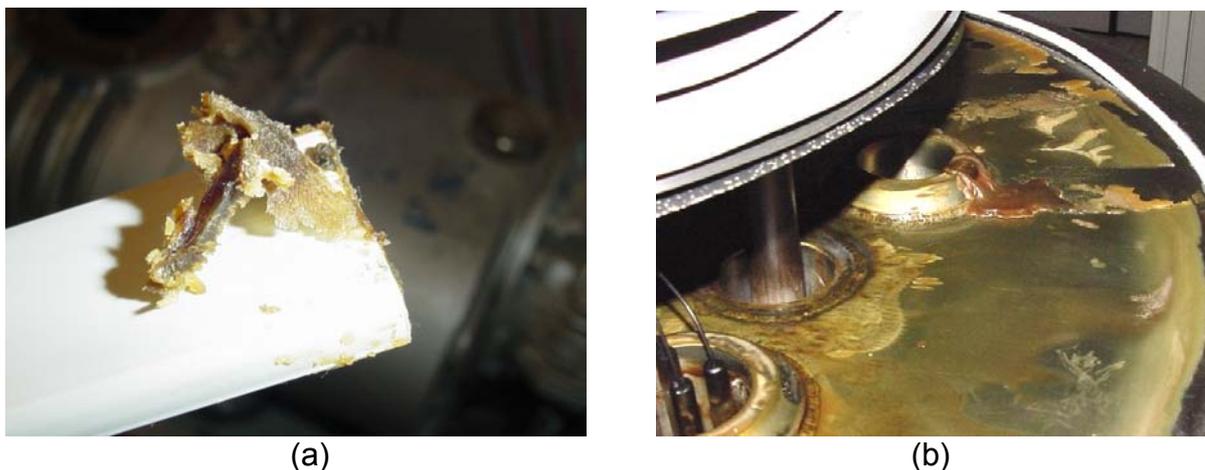


Figura 4.41 – (a) Resíduo obtido pela raspagem do rotor da bomba *roots* após o ciclo sem plasma. A marca da raspagem é visível na figura 4.40 (f). (b) Interior do reator onde pode ser vista a quantidade de resíduos formada no ciclo sem plasma.

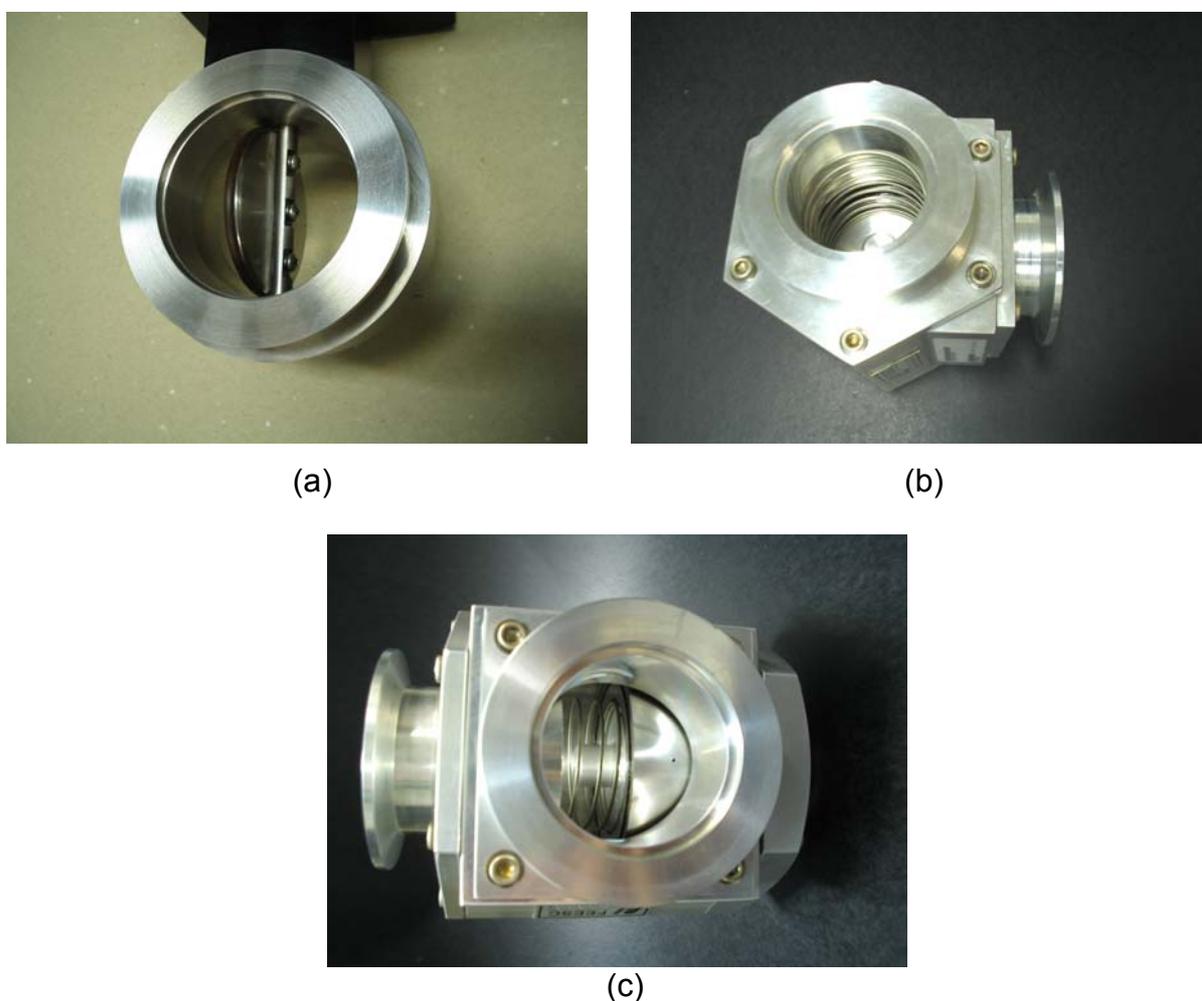


Figura 4.42 - As válvulas como se apresentam antes da realização dos ciclos. (a) Válvula reguladora de pressão (válvula borboleta); (b) e (c) Válvula de retenção.

Visualmente, o aspecto destes componentes após ciclos sob condições mais favoráveis do plasma é semelhante ao que se apresenta nas fotos da figura 4.42.

#### 4.6 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste primeiro grupo correspondem aos obtidos com amostras no formato “esfera”, por serem mais fáceis de comparar com o padrão industrial que lhe deu origem.

A tabela 4.8 mostra os valores obtidos em comparação com o padrão de produção da empresa Steelinject, ou seja, com os valores de projeto, os mesmos obedecidos pela linha de produção daquela empresa. Portanto, as amostras sinterizadas em ciclo único atenderam as exigências dimensionais, tendo permanecido dentro das tolerâncias requeridas.

Tabela 4.8 - Dimensões e densidade das esferas de aço ABNT 316L sinterizadas.

<b>Instrumento amostra</b>	<b>Paquímetro (mm)</b>	<b>Paquímetro (mm)</b>	<b>Micrômetro (mm)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
1	14,31	9,46	17,98 - 17,99	7,554
2	14,34	9,46	17,99 - 18,02	7,560
3	14,30	9,48	17,97 - 18,01	7,560
4	14,30	9,50	18,01 - 17,99	7,556
5	14,31	9,45	18,00 - 17,99	7,586
6	14,31	9,45	17,99 - 18,01	7,560
7	14,31	9,49	18,00 - 18,00	7,566
<b>média</b>	<b>14,31</b>	<b>9,47</b>	<b>18,00</b>	<b>7,563</b>
<b>Especificação</b>	<b>14,15-14,45</b>	<b>9,30-9,70</b>	<b>17,85 - 18,05</b>	<b>-----</b>

O valor médio da densidade obtida na linha de produção é de 7,57 g/cm<sup>3</sup>.

Os primeiros ensaios de espectrometria revelaram um teor de carbono médio de 0,0105%, portanto abaixo do valor máximo permitido, que é de 0,03%. O padrão obtido pela empresa costuma ser inferior a 0,01% (em massa). Os resultados estão apresentados na tabela 4.9.

Outro grupo de amostras, desta vez contemplando esferas e CP (feitos a partir de corpos de prova de tração), apresentou os resultados de teor de carbono que estão mostrados na tabelas 4.10.

Tabela 4.9 - Teor de carbono das amostras sinterizadas obtido por espectroscopia.

Amostra	1	2	3	Média	DP
Teor de carbono	0,0102	0,0104	0,0109	0,0105	0,00036

Na tabela 4.10 estão agrupados todos os ensaios que aparecem desmembrados nas tabelas 4.11 para todas as amostras que foram apenas pré-sinterizadas e na tabela 4.12 para o estado sinterizado (porém, outras amostras).

A tabela 4.13 mostra os resultados obtidos com as esferas (sinterizadas e apenas pré-sinterizadas) e por fim as amostras constituídas a partir de corpos de prova de tração, CP, na tabela 4.14. Os parâmetros gerais aplicados na extração do ligante foram 440 Volts; 0,9 Torr; 99% de H<sub>2</sub> e 1% de Ar. Os demais parâmetros estão indicados nas próprias tabelas.

Tabela 4.10 - Resultados de ensaios de teor de carbono, em massa (LECO).

Condição da amostra	Parâmetros			Tipo de amostra	Teor de carbono (%)
	Carregamento (kg)	RTL (%)	Taxa de aquecimento (°C/min)		
Pré-sinterizado	1,0	90	5,0	esfera	0,1164
Sinterizado	1,0	90	5,0	esfera	0,0028
Pré-sinterizado	1,0	90	5,0	CP	0,0741
Sinterizado	1,0	90	5,0	CP	0,0017
Sinterizado	2,0	60	3,5	esfera	0,0025
Sinterizado	2,0	60	3,5	CP	0,0029
Sinterizado	2,0	60	3,5	CP	0,0025
Pré-sinterizado	2,0	60	3,5	CP	0,0668
Pré-sinterizado	2,0	60	3,5	CP	0,0722
Pré-sinterizado	2,0	60	3,5	esfera	0,1242
Sinterizado	0,5	90	5,0	CP	0,0029
Sinterizado	0,5	90	5,0	esfera	0,0052
Pré-sinterizado	0,5	90	5,0	esfera	0,1322
Pré-sinterizado	0,5	90	5,0	CP	0,0610
Pré-sinterizado	2,0	90	5,0	esfera	0,1576
Pré-sinterizado	2,0	90	5,0	CP	0,0656
Sinterizado	2,0	90	5,0	CP	0,0029
Sinterizado	2,0	90	5,0	CP	0,0017
Sinterizado	2,0	90	5,0	CP	0,0031
Sinterizado	2,0	90	5,0	esfera	0,0048

Na tabela 4.11 é observado que para as mesmas condições de processamento (extração de ligante e pré-sinterização) resultou num teor de carbono mais elevado nas esferas que nos CP. Isto é decorrente de que neste formato partes da amostra apresentam espessura maior que a espessura do corpo de prova de tração, desta forma interferindo no processo de remoção.

Tabela 4.11 - Teor de carbono, em massa: resultados obtidos na pré-sinterização.

Condição da amostra	Parâmetros			Tipo de amostra	Teor de carbono (%)
	Carregamento (kg)	RTL (%)	Taxa de aquecimento (°C/min)		
Pré-sinterizada	1,0	90	5,0	esfera	0,1164
Pré-sinterizada	1,0	90	5,0	CP	0,0741
Pré-sinterizada	2,0	60	3,5	CP	0,0668
Pré-sinterizada	2,0	60	3,5	CP	0,0722
Pré-sinterizada	2,0	60	3,5	esfera	0,1242
Pré-sinterizada	0,5	90	5,0	esfera	0,1322
Pré-sinterizada	0,5	90	5,0	CP	0,0610
Pré-sinterizada	2,0	90	5,0	esfera	0,1576
Pré-sinterizada	2,0	90	5,0	CP	0,0656

Tabela 4.12 - Teor de carbono: resultados obtidos com amostras sinterizadas.

Condição da amostra	Parâmetros			Tipo de amostra	Teor de carbono (%)
	Carregamento (kg)	RTL (%)	Taxa de aquecimento (°C/min)		
Sinterizada	1,0	90	5,0	esfera	0,0028
Sinterizada	1,0	90	5,0	CP	0,0017
Sinterizada	2,0	60	3,5	esfera	0,0025
Sinterizada	2,0	60	3,5	CP	0,0029
Sinterizada	2,0	60	3,5	CP	0,0025
Sinterizada	0,5	90	5,0	CP	0,0029
Sinterizada	0,5	90	5,0	esfera	0,0052
Sinterizada	2,0	90	5,0	CP	0,0029
Sinterizada	2,0	90	5,0	CP	0,0017
Sinterizada	2,0	90	5,0	CP	0,0031
Sinterizada	2,0	90	5,0	esfera	0,0048

Considerando, porém, que este mesmo formato de amostra também apresenta regiões de espessura menor que a espessura do CP os valores médios do teor residual de carbono foram mais influenciados pela porção mais espessa da amostra, que é mais propensa à retenção de resíduos. Isto reforça a grande dependência que tem o tempo de extração em relação à espessura já bastante descrito na literatura.

Tabela 4.13 - Teor de carbono: resultados obtidos com esferas.

Condição da amostra	Parâmetros			Tipo de amostra	Teor de carbono (%)
	Carregamento (kg)	RTL (%)	Taxa de aquecimento (°C/min)		
Pré-sinterizada	1,0	90	5,0	esfera	0,1164
Sinterizada	1,0	90	5,0	esfera	0,0028
Sinterizada	2,0	60	3,5	esfera	0,0025
Pré-sinterizada	2,0	60	3,5	esfera	0,1242
Sinterizada	0,5	90	5,0	esfera	0,0052
Pré-sinterizada	0,5	90	5,0	esfera	0,1322
Pré-sinterizada	2,0	90	5,0	esfera	0,1576
Sinterizada	2,0	90	5,0	esfera	0,0048

Tabela 4.14 - Teor de carbono: resultados com amostras obtidas dos corpos de prova de tração.

Condição da amostra	Parâmetros			Tipo de amostra	Teor de carbono (%)
	Carregamento (kg)	RTL (%)	Taxa de aquecimento (°C/min)		
Pré-sinterizada	1,0	90	5,0	CP	0,0741
Sinterizada	1,0	90	5,0	CP	0,0017
Sinterizada	2,0	60	3,5	CP	0,0029
Sinterizada	2,0	60	3,5	CP	0,0025
Pré-sinterizada	2,0	60	3,5	CP	0,0668
Pré-sinterizada	2,0	60	3,5	CP	0,0722
Sinterizada	0,5	90	5,0	CP	0,0029
Pré-sinterizada	0,5	90	5,0	CP	0,0610
Pré-sinterizada	2,0	90	5,0	CP	0,0656
Sinterizada	2,0	90	5,0	CP	0,0029
Sinterizada	2,0	90	5,0	CP	0,0017
Sinterizada	2,0	90	5,0	CP	0,0031

Na tabela 4.12 observa-se uma importante redução do teor de carbono quando comparado com aquele verificado com as peças pré-sinterizadas, particularmente nas esferas. Para todas as condições de processamento apresentadas na tabela 4.12 o teor de carbono se encontra abaixo do teor máximo admitido para este material (aço inoxidável ABNT 316L:  $C_{\text{máx}} = 0,03\%$ ). Para taxas de aquecimento, durante a extração, de  $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  as esferas apresentaram um teor de carbono um pouco mais elevado que os CP. Este fato também está associado ao efeito da espessura, agravado pela elevada taxa de aquecimento durante a remoção do ligante. A figura 4.43 apresenta uma amostra pré-sinterizada a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos ao lado de uma sinterizada a  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos.

Focando uma análise apenas nas esferas, tabela 4.13, observa-se mais facilmente a grande diferença no teor de carbono das amostras sinterizadas em relação às pré-sinterizadas. A presença de hidrogênio atômico na atmosfera durante a sinterização, devido ao plasma, contribui com esta significativa redução do teor residual de carbono.

A dureza obtida nas esferas sinterizadas ficou entre 56 e 58 HRB.

Por outro lado, uma análise exclusiva sobre os CP(s), tabela 4.14, mostra que também ocorreu significativa redução do teor de carbono na sinterização, no entanto menos intensa que no caso das esferas. Pode-se observar ainda que o carregamento não influi no teor final de carbono do corpo sinterizado e nem do pré-sinterizado.

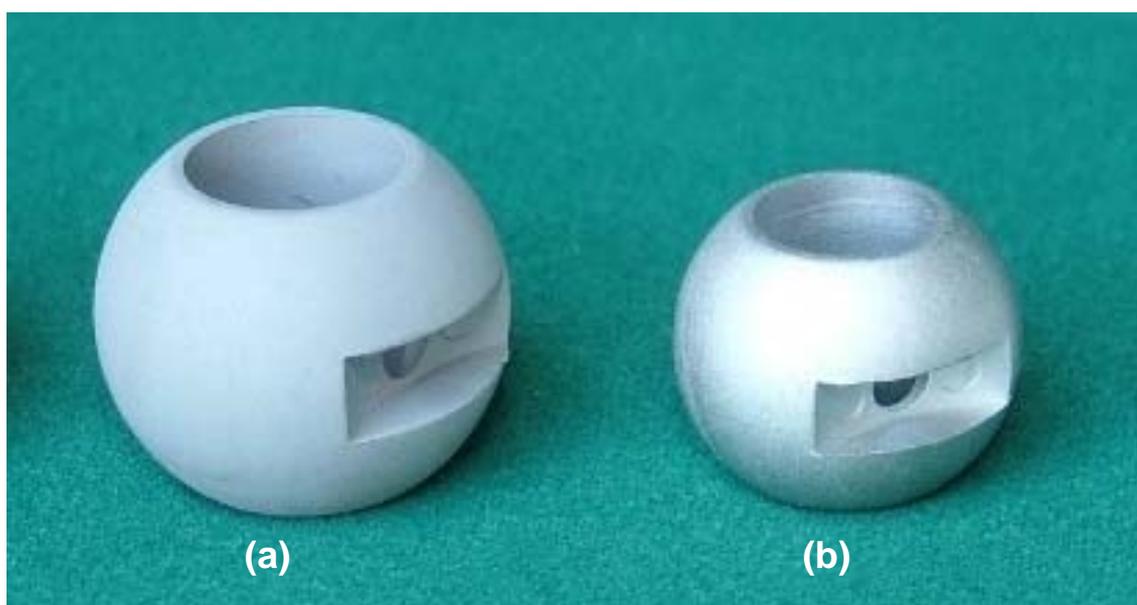


Figura 4.43 - Amostras processadas. (a) pré-sinterizada a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos. (b) sinterizada a  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 60 minutos.

## 4.7. CONCLUSÕES

As conclusões obtidas a partir desta pesquisa serão apresentadas em duas partes. Inicialmente para a etapa de remoção do ligante e em seguida para a etapa de sinterização.

### 4.7.1 - Etapa de remoção de ligantes

Quanto aos resultados dos ensaios de extração de ligantes em reator a plasma com aquecimento auxiliar resistivo, realizados na presente pesquisa, pode-se concluir que:

- o emprego da descarga luminescente anormal, associada ao uso de sistema de aquecimento resistivo, permite realizar a remoção de ligantes orgânicos de componentes moldados por injeção de pós;
- para os níveis de tensão de pico empregados, a remoção de ligantes foi mais intensa nas tensões mais elevadas;
- a razão de tempo ligado a partir de 70% proporcionou os melhores resultados de extração de ligantes como função desta variável. Valores menores reduzem a extração e aumentam drasticamente a deposição de resíduos;
- na faixa de pressão de 0,5 Torr até 1,3 Torr as pressões mais altas promovem melhores resultados de remoção de ligante;
- o teor de argônio na faixa de 1% até 16% não apresentou influência sobre a extração de ligante realizado a 440 V de tensão de pico, mas influencia no processo quando aplicado em combinação com tensões de pico mais elevadas;
- o emprego da combinação de teores de argônio mais elevados com tensões de pico também mais elevadas é limitado pelo efeito de aquecimento que faz aumentar drasticamente a taxa de aquecimento a níveis prejudiciais ao processo;
- existe grande influência dos produtos de degradação do ligante na atmosfera de processo e, portanto no plasma;
- os produtos resultantes da degradação dos ligantes levam à formação, ou deposição, de filmes sobre a superfície do cátodo de forma a contribuir com uma redução gradual da corrente elétrica do plasma à medida que transcorre o processo de extração;

- em condições de maior saturação da atmosfera, em condições de menor reatividade da descarga e principalmente na combinação destas duas, a formação do filme é intensificada (são condições que proporcionam maior saturação da atmosfera: carregamentos maiores e taxas mais elevadas de aquecimento na extração; são condições de menor reatividade da descarga as baixas tensões de pico, as baixas pressões, os baixos teores de argônio, as baixas razões de tempo ligado e combinações entre estas);
- as condições mais reativas do plasma resultam em menores deposições de resíduos no reator;
- condições muito reativas de plasma conduzem à formação de fuligem;
- as condições mais reativas do plasma geram as correntes elétricas mais elevadas na descarga;
- o aumento do carregamento do reator acarreta maior deposição de resíduos poliméricos nas partes frias do reator;
- o aumento da taxa de aquecimento resulta em maiores depósitos de resíduos nas regiões frias do reator;
- em taxas de aquecimento muito baixas ocorre tendência de formação de fuligem;
- amostras mais espessas requerem maior tempo para a extração total do ligante.

#### **4.7.2 - Etapa de sinterização**

Quanto aos resultados dos ensaios de sinterização realizados em reator a plasma com aquecimento auxiliar resistivo, pode-se concluir que:

- obtêm-se boa densificação nos produtos obtidos por extração de ligantes e sinterização em ciclo único no reator de plasma;
- é possível obter baixos níveis do teor de carbono em componentes obtidos por MPI nos processos de sinterização assistidos por plasma;
- a presença de hidrogênio atômico na atmosfera de processamento, devido ao plasma, contribui com a redução do carbono residual;
- obtêm-se boas tolerâncias dimensionais nas peças processadas em ciclo único.
- em componentes com menor espessura, a taxa de aquecimento aplicada na extração, dentro dos valores aplicados nesta pesquisa, não influencia o teor de carbono após a sinterização; todavia em componentes mais espessos, aquecimentos

mais rápidos na remoção dos polímeros resultam em maior teor de carbono residual na peça sinterizada;

- o carregamento do reator não influi no teor de carbono após a sinterização;
- com o ciclo único obtêm-se menores tempos de processamento se comparado ao processo térmico convencional.

## CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E SÍNTESE DOS RESULTADOS

A extração de ligantes assistida por plasma, ou via plasma, usa a reatividade do ambiente de plasma para dissociar as moléculas orgânicas presentes nos ligantes utilizados nos processos de injeção e compactação de pós. O processo de extração de ligantes utilizando plasma foi desenvolvido, na sua fase inicial, utilizando pequenos reatores de plasma de laboratório, possuindo como fonte térmica apenas um par de eletrodos (sistema com configuração *catodo-anodo confinado*). Nestes reatores, o calor é gerado exclusivamente pela colisão de íons e partículas neutras rápidas contra o cátodo. Assim, a temperatura é função dos parâmetros do plasma (tensão, densidade de corrente, pressão de trabalho, composição da atmosfera, entre outros) e para alcançar as temperaturas necessárias (ciclo térmico) para o processamento é necessário utilizar “plasma com elevada energia”, em geral maior do que a necessária para aproveitar adequadamente o efeito reativo (por exemplo, dissociar moléculas orgânicas na extração de ligantes).

O desenvolvimento, no presente trabalho experimental de tese, do reator possuindo no mesmo ambiente de processamento, além de sistema anodo-cátodo (para gerar a descarga elétrica), resistores elétricos (aquecimento resistivo), que passam a ser a principal fonte de geração de calor, permitiu ajustar os parâmetros do plasma para aqueles valores mais adequados para promover as reações físico-químicas de interesse. Como a energia dos íons e demais espécies ativas do plasma é função dos parâmetros da descarga, havia muitas dificuldades para se desenvolver os processos de extração de ligantes e de sinterização em plasma e estudar a influência dos parâmetros de processamento sobre a cinética dos processos. Assim, a implantação do reator piloto de plasma com aquecimento resistivo tornou viável o desenvolvimento e a aplicação industrial do método de extração de ligantes assistida por plasma e principalmente a extração de ligante seguida de sinterização em ciclo único. A comprovação desta viabilidade foi demonstrada nos resultados experimentais desta pesquisa, os quais somente foram possíveis por circunstância do projeto e implantação do reator híbrido plasma-resistivo, que se constituiu, desta forma, numa etapa tão imprescindível quanto laboriosa deste trabalho.

O ato definitivo para afirmar o método como uma nova realidade do mercado da moldagem de pós por injeção, MPI, foi estabelecido com a construção do reator industrial já em plena operação na empresa Steelinject na cidade de Caxias do Sul, RS. O equipamento/processo foi decisivo para aumentar a competitividade daquela

empresa de forma a torná-la capaz de ganhar inúmeras concorrências internacionais para a fabricação de lotes de milhões de peças especiais, antes hegemonia das potências econômicas. Também, muito relevante no contexto da extração de ligante e sinterização em ciclo único é que processo e equipamento renderam patentes com registro no Brasil e em diversos outros países de grande importância no cenário econômico e tecnológico mundial, como Estados Unidos, Alemanha, Inglaterra, Itália e França. O reconhecimento da importância desta inovação também ficou demonstrado pelo Prêmio de Inovação concedido pela FINEP à empresa Lupatech (Steelinject) por este empreendimento. O presente trabalho representa apenas mais uma etapa deste grande desenvolvimento, reconhecidamente passível de maiores aperfeiçoamentos.

Além de ter possibilitado o desenvolvimento em escala do processo de extração de ligantes e sinterização assistidas por plasma, o reator desenvolvido se constitui em uma ferramenta nova para a realização de outras pesquisas antes não viáveis. Isto porque o equipamento permite realizar ciclos térmicos desde com o plasma desligado (calor gerado exclusivamente pelo sistema resistivo), passando por qualquer combinação desejada entre calor gerado por ambos os sistemas de energia do reator, até a realização de ciclos projetados com o sistema resistivo desligado (calor gerado inclusivamente pelo plasma), todos na mesma câmara de processamento.

Finalmente, é importante mencionar que a extração de ligante assistida por plasma é uma técnica significativamente mais rápida, econômica e limpa que outras técnicas já existentes, razões estas que a torna tão atrativa. A possibilidade de realizar a sinterização imediatamente após a extração do ligante em ciclo único a torna ainda mais interessante e competitiva.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns aspectos ainda necessitam de melhor avaliação, de forma a poderem contribuir mais com o conhecimento e domínio científico e tecnológico do processo de extração de ligantes assistido por plasma. Assim, podem ser destacados:

- buscar a otimização dos parâmetros do processo de remoção de ligantes assistido por plasma empregando os resultados obtidos neste trabalho. Esta etapa não foi realizada até o momento da elaboração deste trabalho por questões cronológicas e pela indisponibilidade do equipamento na fase final desta pesquisa;
- estudar sistematicamente a influência da área catódica no processo de extração de ligante via plasma;
- também a relação entre a posição das amostras dentro da região da descarga e sua distância do cátodo deve ser alvo de uma investigação;
- realizar uma análise das propriedades da descarga através do emprego de sondas eletrostáticas (sonda de Langmuir) para as diversas combinações de variáveis, semelhantemente ao que foi realizado neste trabalho em relação à corrente elétrica do plasma. Porém, o estudo das relações das propriedades das espécies do plasma durante o processo de extração poderá contribuir intensamente para uma melhor compreensão do processo de extração de ligantes via plasma;
- implantar um sistema de medição de corrente com respostas mais precisas e mais rápidas pode ajudar no estudo dos possíveis efeitos do ligamento e desligamento da descarga, ou seja, permitir uma melhor compreensão do efeito da RTL e a forma de sua efetivação, assim como do controle e prevenção dos arcos;
- Pesquisar a relação entre a corrente elétrica do plasma e a taxa de extração do ligante.
- realizar estudos abrangendo faixas mais amplas das variáveis empregadas neste estudo, assim como combinações que não foram contempladas no presente trabalho;
- empregar espectroscopia ótica e espectroscopia de massa para o monitoramento dos produtos da extração presentes na atmosfera durante todo o processo, o que pode se constituir em importante ferramenta na busca pela otimização dos parâmetros de processo;
- pesquisar e desenvolver sistemas de ligantes projetados especificamente para o processo de extração assistido por plasma.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] KLEIN, A. N., Processamento de Materiais a Partir do Pó. Monografia para concurso de Professor Titular da UFSC. Florianópolis, 1992
- [2] GERMAN, R. M., Powder Metallurgy Science, 2<sup>nd</sup> ed. Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1994
- [3] KLEIN, A. N., OBERACKER, R. and THÜMMLER, F., Development of New High Strength Sintered Steels Containing Silicon and Manganese. Metal Powder Report. Vol. 39, N° 6, 1984.
- [4] KLEIN, A. N., OBERACKER, R., THÜMMLER, F., High Strength Si-Mn-Alloyed Sintered Steels – Sinterability and Homogenization. Powder Metallurgy International, Vol. 17. N° 2, 1985
- [5] KLEIN, A. N., OBERACKER, R., THÜMMLER, F., High Strength Si-Mn-Alloyed Sintered Steels – Microstructure and Mechanical properties. Powder Metallurgy International, Vol. 17. N° 1, 1985
- [6] KLEIN, A. N., OBERACKER, R., THÜMMLER, F., Modern Developments in Powder Metallurgy. Volumes 15 – 17, 1985
- [7] SALCEDO, R. A., KLEIN, A. N. & ARROYO, I. K., Desenvolvimento de Aços sinterizados de Alta Resistência Contendo Nióbio Como Elemento de Liga. Anais do 7° CBECIMAT (345 – 349). Florianópolis, 1986
- [8] KLEIN, A. N., SALCEDO, R. & ARROYO, I. K., Aços sinterizados de Elevada Resistência Contendo Nb, Mo, Mn e Si. Anais do 7° CBECIMAT (351 – 355). Florianópolis, 1986
- [9] ROSA, C. S., A., KLEIN, A. N., KÜHN ARROYO, I., e BLASS, A., Homogeneização de aços sinterizados. Parte I – Homogeneização e Microestrutura. COBEM 87 – IX Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica. Florianópolis, 1987
- [10] ROSA, C. S., A., KLEIN, A. N., KÜHN ARROYO, I., e BLASS, A., Homogeneização de aços sinterizados. Parte II – Influência do Grau de Homogeneização Sobre as Propriedades Mecânicas. COBEM 87 – IX Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica. Florianópolis, 1987
- [11] KÜHN ARROYO, I. & KLEIN, A. N., PALMA, E. S., Recentes Avanços na Técnica de Liga na Metalurgia do Pó Ferrosa. Anais do 7° CBECIMAT (357-361) UFSC, Florianópolis, 1986
- [12] THÜMMLER, F. and OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy. The Institute of Materials, 1993
- [13] GERMAN, R. M. and BOSE, A., Injection Molding of Metals and Ceramics. Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1997

- [14] MARTINS, S. T., Extração via Plasma de Ligantes de Peças Metálicas Moldadas por Injeção. *Dissertação de Mestrado*. PGMAT, UFSC, Florianópolis, 1999
- [15] KLEIN, A. N., MUZART, J. L. R., SOUZA, A. R., FREDEL, M. C., WENDHAUSEN, P. A. P., NASCIMENTO, R. M. – “Plasma Process for removing a binder from parts obtained by powder injection molding”. European Patent Office No. EP 1 230 056 B1, concedido em 03.09.2003, Bulletin 2003/36, 2003.
- [16] KLEIN, A. N., MUZART, J. L. R., SOUZA, A. R., FREDEL, M. C., WENDHAUSEN, P. A. P., NASCIMENTO, R. M. – “Process for removal of binders from parts produced by powder injection molding”. Patente de Número US 6,579,493 B1, concedida em 17 de Junho de 2003 (encaminhada em 2000), 2003.
- [17] MACHADO, R.; RISTOW Jr., W.; KLEIN, A. N.; FUSÃO, D. e outros autores. Industrial Plasma Reactor for Plasma Assisted Thermal Tebinding of Powder Injection-molded Parts. **Internacional Patent (LUPATECH + LabMat): PCT/BR2005/000128**. International Patent Classification (IPC): B22F 3/105, B22D 17/00, H05B 7/100, 2005
- [18] MUZART, J. L. R., Notas de aula da disciplina “Processamento de Materiais por Plasma”. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 2002
- [19] CHAPMAN, B., Glow Discharge Processes. John Wiley & Sons, New York, 1980
- [20] BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R; van der MULLEN, J., Gas Discharge Plasmas and their Aplications. *Spectrochimica Acta – Part B* 57 (609 – 658), 2002
- [21] BUDTZ – JORGENSEN, C. V., Studies of Eletrical Plasma Discharges. Phd thesis. Faculty of Science, Aarhus University. Denmark, 2001
- [22] CHEN, F. F., CHANG, Y. P., Lecture Notes on Principles of plasma Discharges and Materials Processing. Plenum/Kluwer Publishers. Los Angeles, 2002
- [23] MALISKA, A. M., Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no processo de nitretação por Plasma em Aços Sinterizados. Tese de Doutorado. POSMEC – UFSC. Florianópolis, 1995
- [24] von ENGEL, A., Ionized Gases. American Vacuum Society Classics. American Institute of Physics. New York, 1994
- [25] CHEN, F. F., Lecture Notes on Langmuir Probe Diagnostics. Mini-course on Plasma Diagnostics. IEEE-ICOPS meeting. Jeju, Korea, 2003
- [26] SEEBER, A. e MAFRA, M., Relatório de Atividades: Métodos Matemáticos em Física de Plasma – Estudo Dirigido. PGMAT-EMC-UFSC. Florianópolis, 2005

- [27] da SILVA SOBRINHO, A. S., SPELLER, C. V., AMORIM, J., Study of Residual Gas Formed During Plasma Debinding of Powder Injection Moulded Parts. *Journal of Physics. D. Applied Physics*. Vol. 39, n° 1 (94 – 98), 2006
- [28] FONTANA, L. C., Estudo da deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo-Magnetron-Sputtering. Tese de Doutorado. POSMEC – UFSC. Florianópolis, 1997
- [29] PAVANATI, H. C., Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em regime Anormal. Tese de Doutorado. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 2005
- [30] GERMAN, R. M., *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons. New York, 1996
- [31] GERMAN, R. M. and RABIN, B. H., Enhanced Sintering Through Second Phase Additions, *Powder Metallurgy*, Vol. 28, N° 1, 1985
- [32] PASCOALI, S., Influência da Morfologia das Partículas na Moldagem de Pós por Injeção do Aço Inoxidável 316L. Dissertação de Mestrado. PGMAT – UFSC. Florianópolis, 2001
- [33] GERMAN, R. M., *Particle Packing Characteristics*. Metal Powder Industries Federation. Princeton, 1989
- [34] RESENDE, L. M. M., Estudo reológico de Uma Mistura Para Moldagem de Pós por Injeção. Tese de Doutorado. POSMEC-EMC-UFSC. Florianópolis, 2001
- [35] HARIMA, E., estudo da Formulação e Remoção de Ligantes de Alumina Moldada por Injeção. Tese de Doutorado. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 2002
- [36] HSU, K. C., LIN, C. C., LO, G. M., The Effect of Wax Composition on the Injection Molding of Carbonyl Iron Powder With LDPE. *Canadian Metallurgical Quarterly* vol. 35, N° 2 (181-187), 1996
- [37] TAKEKAWA, J., Effect of Binder Composition on Debinding and Sintering Processes of Injection Molded Fe-8Ni Mixed Powders. *Journal of Materials Research*, Vol. 11, N° 5, 1997
- [38] ZAUNER, R. BINET, C> HEANEY, D.F. and PIEMME, J., Variability of Feedstock Viscosity and its Correlation with Dimensional Variability of Green Powder Injection Molding Components. *Powder metallurgy*, vol. 47, n° 1, 2004
- [39] KARATAS, Ç., SARITAS, S., Rheological properties of Mixtures of 316L Stainless Steel Powders. © TÜBITAK, Türkiye, 1998
- [40] QU, X., GAO, J., QIN, M., LEI, C., Application of a Wax-based Binder in PIM of WC-TiC-Co Cemented Carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 23 (273-277), 2005

- [41] LEVENFELD, B., VÁREZ, A. CASTRO, L. TORRALBA, J. M., Processing of P/M M2 High Speed Steels by Mould Casting Using Thermosetting Binder. *Journal of Materials processing Technology* 119 (1 – 6), 2001
- [42] REI, M., MILKE, E. C., GOMES, R. M., SCHAEFFER, L., SOUZA, J. P., Low-pressure Injection Molding Processing of a 316L Sainless Steel.Feedstock. *Materials letters* 52 (360 – 365), 2002
- [43] BILOVOL, V. V., Mould Filling Simulation During Powder Injection Moulding. PhD Thesis, Delf University of Technology. Delf, The Netherland, 2003
- [44] MORI, K., OSAKADA, K., TAKAOKA, S., Simplified Three-dimesional Simulation of Non-isothermal Filling in Metal Injection Moulding by Finite Elements. *Engineering Computations*, Vol. 13, N° 2/3/4 (111 – 121), 1996
- [45] ESPINOZA, M., SCHAEFFER, L., Uso de CAD/CAE/CAM na Produção de Matrizes Para Processos Novos de Conformação Mecânica. *Revista del Instituto de Ivestigacion FIGGGG*, Vol.7, N° 14 (84 – 91), 2004
- [46] ESAW, A. M. K. & ASHBY, M. F., The development and Use of a Software for Selecting Manufacturing Processes at the Early Stages of Design. *Society for Design and Process Science*. USA, 2002
- [47] BARRIERE, T., LIU, B., GELIM, J-C., Determination of the Optimal Processes Parameters in Metal Injection Molding from Experiments and Numerical Modeling. *Journal of Materials Processing Technology* 143 – 144 (636 – 644), 2003
- [48] BERGINC, B., KAMPUS, Z., SUSTARSIC, B., The Influence of MIM and Sintering Process Parameters on the Mechanical Properties of 316L SS. *Faculty of Mechanical Engineering, University of Liubliana*, 2002
- [49] SHI, Z.; GUO, Z. X.; SONG, J. H., A Difusion-Controlled Kinetic Model for Binder Burnout in a Powder Compact. *Acta Materialia* 50 (1937 – 1950), 2002
- [50] SHENGJIE, Y.; LAM, Y. C.; YU, S. C. M.; TAM, K. C., Thermal Debinding Modeling of Mass Transport and Deformation in Powder-Injection Molding Compact. *Metalurgical and Materials Transactions B*. Volume 33 B, june 2002
- [51] SHENGJIE, Y., LAM, Y. C., CHAI, J. C., TAM, K.C., Simulation of thermal Debinding effects of Mass Transport on Equivalent Stress. *Computational Materials Science* 30 (496 – 503), 2004
- [52] SHENGJIE, Y., LAM, Y. C. and CHAI, J. C., Evolution of Liquid-bond Strength in Powder Injection Moulding Compact During Thermal Debinding: Numerical Simulation. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 12 (311 – 323), 2004
- [53] JEE, C. S. Y., GUO, Z.X., STOLIAROV, S. I., NYDEN, M. R., Experimental and Molecular Dynamics Studies of the Thermal Decomposition of a polyisobutylene Binder. *Acta Materialia* 54 (4803 – 4813), 2006

- [54] LI, Y., LIU, S., QU, X. HUANG, B., Thermal Debinding Processing of 316L Stainless Steel Powder Injection Molding Compacts. *Journal of Materials Processing Technology* 137 (65 – 69), 2003
- [55] DOBRZANKI, L. A., MATULA, G., HERRANZ, G.VAREZ, A., LEVENFELD, B. TORRALBA, J. M., Metal Injection Moulding of HS12 – 1,5 – 5 High Speed Steel Using a PW – HDPE Based Binder. *Journal of materials Processing Technology* 175 (173 – 178), 2006
- [56] LIM, H. K., HWANG, K. S., *In Situ* Dimensional Changes of Powder Injection Molded Compacts During Solvent Debinding. *Acta Mater.* Vol. 46, N° 12 (4303 – 4309), 1998.
- [57] ZHU, B., QU, X., TAO, Y., Mathematical Model for Condensed-solvent Debinding Process of PIM. *Journal of Materials Processing Technology* 142 (487 – 492), 2003
- [58] LI, S., HUANG, B., LI, Y., QU, X., LIU, S., FAN, J., A New Type of Binder for Metal for Metal Injection Molding. *Journal of Materials Processing* 137 (70 – 73), 2003
- [59] ZU, Y.S., LIN, S. T., Optimizing the Mechanical Properties of Injection Molded W – 4,9 % Ni - 2,1 % Fe in Debinding. *Journal of Materials Processing Tecnology* 71 (337 – 342), 1997
- [60] FIOD NETO, M., Taguchi e a Melhoria da Qualidade: Uma releitura Crítica. Editora da UFSC. Florianópolis, 1997
- [61] OMAR, M. A., IBRAHIM, R., SIDIK, M., I., MUSTAPHA, M. MOHAMAD, M., Rapid debinding of 316L Stainless Steel Injection Moulded Component. *Journal of Materials processing Technology* 140 (397 – 400), 2003
- [62] KIM, S. W., LEE, H. W., SONG, H., Effect of Minor Binder on Capillary Structure Evolution During Wicking. *Ceramics International* 25 (671 – 676), 1999
- [63] KIM, S., W., LEE, H. W., SONG, H., KIM, B., H., Pore Structure Evolution During Solvent Extraction and Wicking. *Ceramics International* 22 (7 – 14), 1996
- [64] GERMAN, R. M. and CORNWALL, R. G., *The Powder Injection Molding Industry an Industry and Market Report*. Innovative Material Solution, Inc. 1997
- [65] KLEIN, A. N. e equipe., Desenvolvimento de Tecnologia de Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma. Projeto FINEP n° 21 01 0493 00, Relatório Final, 2004
- [66] MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N.; FUSÃO, D.; PAVANATI, H. C.; WENDHAUSEN, P. A. P., Tecnologia de Plasma Aplicada à Metalurgia do Pó. *Caderno Técnico. Metalurgia e Materiais*, Dez. 2004

- [67] WENDHAUSEN, P. A. P.; FREDEL, M. C.; BINDER, C.; NASCIMENTO, R. M.; RISTOW, W.; PEDRONI, V., Industrial Plasma Reactor for Processing MIM Parts. Anais do "European Congress on Powder Metallurgy 2001". Nice
- [68] MACHADO, R., RISTOW Jr. W., ALBA, P. R., KLEIN, A. N., WENDHAUSEN, P. A. P., FUSÃO, D., Plasma Assisted Debinding and Sintering (PADS) – Metal Injection Molding Application. PETHEC 2005. Costa do Sauípe, 2005
- [69] RISTOW Jr, W., Reator de Plasma Aplicado ao Processamento de Componentes Moldados por Injeção. Relatório de Atividades: Disciplina de Estudo Dirigido EMC 6101, Tópicos Especiais em Ciência e Engenharia de Materiais. PGMAT-EMC-UFSC. Florianópolis, 2005
- [70] BINDER, C.; HAMES, G.; SEABRA, L. H.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R., Extração de Ligantes e Sinterização via plasma em Ciclo Único do Aço AISI 4365 produzido por Injeção de Pós. Congresso de Materiais do Mercosul, SULMAT 2002, Joinville
- [71] WENDHAUSEN, P. A. P.; MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N.; FUSÃO, D.; MENDES, L. A.; RISTOW, W.; MACHADO, R., Plasma Assisted Debinding and Sintering: Process and Equipment. PM 2004, Viena
- [72] MENDES, L. A.; FUSÃO, D.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R.; WENDHAUSEN, P. A. P.; SILVA, N. F. O., Sistema de Aquecimento Auxiliar Resistivo em Reator Para Processamento de Materiais por Plasma. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Fabricação, CD-ROM. Joinville, 2005
- [73] WENDHAUSEN P. A. P.; MUZART, J. L. R.; SOUZA, A. R.; FREDEL, M. C.; KLEIN, A. N.; BACK, N.; MENDES, L. A.; RISTOW, W.; ALBA, P.; PEDRONI, V. A., A New Furnace Concept Based on Plasma Technology for Processing PIM Components. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, PMTECH 2000. New York
- [74] SANTOS, M. A., Estudo da Remoção de Ligantes Orgânicos em Amostras Produzidas por Injeção de Pós-Metálicos usando Descargas Elétricas. Tese de Doutorado. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 2002
- [75] SANTOS, M. A.; PIAZZALUGA, M.; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R., Plasma Debinding and Pré-Sintering of Injected Parts. Materials Research, vol 7, N° 3; 505 – 512, 2004
- [76] HASSOUNI, K. *et al.*, Overview of the Different Aspects in Modelling Moderate Pressure H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Microwave Discharges. Plasma Sources Sci. Technol. 15 (117-125), 2006
- [77] PADILHA, A. F., RIOS, P. R., Review: Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steel. The Iron and Steel Institute of Japan International. Reprinted from Vol. 42, N° 4 (325 – 337), 2002
- [78] NÓBREGA NETO, S. C., Influência da Introdução do Fósforo na Sinterização da Liga Fé-7Ni produzida via Moldagem de Pós por Injeção. Tese de Doutorado. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 2001

- [79] SHIBO, G., XUANHUI, Q., XIMBO, H., TING, Z., BOHUA, D., powder Injection Molding fo Ti – 6Al – 4V Alloy. *Journal of Materials Processing technology* 173 (310 – 314), 2006
- [80] BARRIERE, T., RENAULT, D. GELIN, J-C., DUTTILY, M., Moulage par Injection des Poudres Metaliliques. *Experimentation, Modelisation et Simulation. Mec. Ind.* 1 (201 – 212), 2000
- [81] DUTTILLY, M. GHOUATI, O., GELIM, J. C., Finite-elements Analysis of the Debinding and Densification Phenomena in the Process of Metal Injection Molding. *Journal of Materials Processing Technology* 83 (170 – 175), 1998
- [82] OMAR, M. A., DAVIES, H. A., MESSER, P. F., ELLIS, B., The Influence of PMMA Content on the Properties of 316L Stainless Steel MIM Compact. *Journal of Materials Processing Technology* 113 (477 – 481), 2001
- [83] LOH, N. H., GRMAN, R. M., Statistical Analysis of Shrinkage Variation for Powder Injection Molding. *Journal of Materials Processing Technology* 59 (278 – 284), 1996
- [84] MONTGOMERY, D. C., *Design end Analysis of Experiments, Fourth Edition.* John Wiley & Sons. New York, 1997
- [85] MAFRA, M., Sinterização Por Plasma Ar-H<sub>2</sub> do Aço inoxidável AISI 316 L Obtido por Moldagem por injeção. *Dissertação de Mestrado. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 1999*
- [86] GROZA, J. R., ZAVALIANGOS, A., Sintering Activation by External Electric Field. *Materials Science and Engineering. A* 287, 171 – 177, 2000
- [87] NEVES, J. C. K., Manutenção do Teor de Carbono na Sinterização por Plasma Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> de Injetados em Aço ao Carbono Baixa Liga. *Dissertação de Mestrado, POSMEC – EMC – UFSC. Florianópolis, 1999*
- [88] ESCOBAR GUTIÉRRESZ, J. A., Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma de Metal Duro. *Tese de Doutorado. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 2002*
- [89] CARDOSO, R. P., Estudo Numérico e Experimental do Processo de Deposição e Difusão de Níquel via Plasma em Amostras de Ferro na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado. *Dissertação de Mestrado. POSMEC – EMC – UFSC. Florianópolis, 2003*
- [90] LOURENÇO, J. M., Evolução Microestrutural de Ferro Puro e Ligas Ferrosas Sinterizadas por Plasma. *Tese de Doutorado. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 2004*
- [91] LOURENÇO, J. M., MALISKA, A. M., KLEIN, A. N., MUZART, J. L. R., Plasma Sintering of Unalloyed Iron: A Study of Surface Porosity. *Materials Research, vol. 7, n° 2, 269 – 275, 2004*

- [92] FORCELINI, F. A., Projeto Conceitual. NEDIP – EMC – UFSC. Apostila do Curso de Engenharia Mecânica. Florianópolis.
- [93] BACK, N., Metodologia de Projeto de Produtos Industriais, Guanabara Dois, 1983
- [94] MENDES, L. A., Desenvolvimento e Validação de Um Reator Piloto Para processamento de Materiais por Plasma. Tese de Doutorado. POSMEC – EMC – UFSC. Florianópolis, 2001
- [95] MENDES, L. A., BACK, N., MUZART, J. L. R., WENDAUSEN, P. A. P., BINDER, C., Validação de um Reator para Processamento de Materiais por Plasma: um Estudo de Caso em Desenvolvimento de Produto. 3º Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto. Florianópolis, 2001
- [96] Oliveira Junior, A. A. M., LABCET-EMC-UFSC - Relatório interno. Florianópolis, 2002
- [97] SCHIDER, S., Refractory Metals, *Powder Metallurgical Materials for High Tech Usage*. Plansee. Verlag Moderne Industrie AG & Co, Germany, 1991
- [98] ULRICH, O., Untersuchungen zu Herstellung und Eigenschaften MnS-haltiger Sinterstähle. Diplomarbeit. Institut für Keramik im Maschinenbau. Universität Karlsruhe (TH). Karlsruhe, 2004
- [99] FUSÃO, D., KLEIN, A. N., MUZART, J. L. R., WENDHAUSEN, P. A. P., MENDES, L. A., Plasma Debinding and Sintering of Parts Produced by Powder Injection Moulding (PIM). 3<sup>rd</sup> Brazil MRS Meeting. Fóz do Iguaçú, 2004
- [100] AMARAL, M. K., Aplicação da Estatística Multivariada na Análise das Obrigações Condicionais do Programa Bolsa Família. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Métodos Numéricos em Engenharia – Programação matemática, Setores de Tecnologia e de Ciências Exatas. UFPR. Curitiba, 2006
- [101] REIS, E., Estatística Multivariada Aplicada, 2ª edição. Silabo. Lisboa, 2001
- [102] Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products. 1998 Edition. Metal Powder Industries Federation, MPIF.

**APÊNDICES**

## APÊNDICE 1

TABELA COMPLETA DOS VALORES DE CORRENTE ELÉTRICA DO PLASMA ADQUIRIDOS DURANTE A CARACTERIZAÇÃO DA DESCARGA ELÉTRICA DO REATOR.

970 graus celcius									
Temperatura		Tensão	RTL	Pressão		% Ar		Corrente	
média	DP	nominal	nominal	média	DP	média	DP	média	DP
967,8	2,8	440	50	0,700	0,006	3,98	0,09	0,47	0,01
972,0	2,3	440	50	0,702	0,006	8,02	0,06	0,53	0,01
971,6	2,6	440	50	0,700	0,006	11,99	0,09	0,65	0,01
971,6	2,4	440	50	0,700	0,004	15,98	0,07	0,67	0,01
969,9	2,4	440	50	1,101	0,005	4,00	0,06	0,72	0,01
970,7	2,3	440	50	1,102	0,006	8,02	0,09	0,81	0,01
971,4	2,4	440	50	1,101	0,005	11,96	0,05	0,95	0,01
970,9	2,2	440	50	1,100	0,006	15,96	0,07	1,10	0,01
969,8	2,5	440	50	1,500	0,005	3,96	0,08	0,97	0,01
970,8	2,2	440	50	1,500	0,006	8,00	0,08	1,15	0,01
971,4	2,3	440	50	1,501	0,007	11,96	0,08	1,37	0,01
971,1	2,4	440	50	1,499	0,006	15,98	0,08	1,62	0,01
969,4	2,4	440	50	1,899	0,006	3,97	0,08	1,31	0,01
970,9	2,6	440	50	1,898	0,004	7,98	0,10	1,55	0,01
971,4	2,4	440	50	1,900	0,005	11,96	0,07	1,82	0,01
970,5	2,5	440	50	1,901	0,006	15,95	0,06	2,14	0,02
970,4	2,6	440	60	0,701	0,006	3,99	0,08	0,52	0,01
971,1	2,2	440	60	0,701	0,007	7,96	0,09	0,62	0,01
971,1	2,4	440	60	0,700	0,005	11,96	0,08	0,72	0,01
970,4	2,5	440	60	0,700	0,005	15,99	0,05	0,79	0,01
970,5	2,4	440	60	1,102	0,005	4,03	0,10	0,89	0,01
971,1	2,5	440	60	1,099	0,004	8,02	0,06	1,09	0,01
970,9	2,4	440	60	1,100	0,005	11,96	0,08	1,31	0,01
971,0	2,5	440	60	1,099	0,006	15,99	0,10	1,53	0,01
970,2	2,3	440	60	1,501	0,006	4,00	0,06	1,38	0,01
970,4	2,6	440	60	1,500	0,004	7,99	0,08	1,62	0,03
970,1	2,7	440	60	1,500	0,006	11,98	0,09	1,90	0,01
971,2	2,5	440	60	1,500	0,005	16,00	0,06	2,20	0,01
970,6	2,6	440	60	1,899	0,005	3,99	0,07	1,81	0,01
970,7	2,4	440	60	1,901	0,005	8,00	0,09	2,12	0,01
971,0	2,8	440	60	1,902	0,006	11,95	0,06	2,58	0,01
971,1	2,7	440	60	1,902	0,005	15,96	0,06	3,04	0,01
971,2	2,6	440	70	0,699	0,005	3,99	0,07	0,67	0,01

971,2	2,5	440	70	0,698	0,005	8,00	0,08	0,81	0,01
970,7	2,4	440	70	0,698	0,005	11,98	0,08	0,90	0,01
970,9	2,2	440	70	0,700	0,005	15,99	0,07	1,01	0,01
970,8	2,5	440	70	1,100	0,005	4,01	0,08	1,15	0,01
970,8	2,5	440	70	1,100	0,005	7,97	0,09	1,36	0,01
971,1	2,6	440	70	1,098	0,005	11,99	0,08	1,62	0,01
971,2	2,6	440	70	1,102	0,004	15,98	0,10	1,87	0,00
970,7	2,5	440	70	1,501	0,004	4,03	0,07	1,70	0,01
970,7	2,6	440	70	1,498	0,005	8,00	0,07	2,03	0,01
971,2	2,6	440	70	1,498	0,005	11,99	0,10	2,32	0,01
971,1	2,7	440	70	1,500	0,005	15,99	0,11	2,71	0,01
970,9	2,6	440	70	1,899	0,006	3,98	0,09	2,22	0,00
971,0	2,6	440	70	1,897	0,005	7,97	0,08	2,67	0,01
970,7	2,5	440	70	1,900	0,004	12,00	0,08	3,17	0,01
971,2	2,6	440	70	1,901	0,004	15,98	0,07	3,66	0,01
971,1	2,4	440	80	0,702	0,004	4,01	0,11	0,79	0,01
971,2	2,5	440	80	0,700	0,006	8,03	0,07	0,95	0,01
971,3	2,6	440	80	0,702	0,006	12,00	0,10	1,12	0,01
971,9	2,6	440	80	0,700	0,005	16,03	0,06	1,27	0,01
971,2	2,8	440	80	1,101	0,005	4,00	0,07	1,43	0,01
970,3	2,5	440	80	1,101	0,004	8,01	0,07	1,62	0,01
971,2	2,6	440	80	1,100	0,004	12,01	0,07	1,93	0,01
970,9	2,4	440	80	1,100	0,006	15,99	0,07	2,24	0,01
970,8	2,9	440	80	1,499	0,005	4,01	0,07	2,09	0,01
970,2	2,8	440	80	1,501	0,004	7,99	0,07	2,36	0,01
971,1	2,7	440	80	1,498	0,004	12,04	0,08	2,78	0,01
971,2	2,9	440	80	1,501	0,006	15,98	0,09	3,26	0,01
969,9	2,8	440	80	1,900	0,005	4,01	0,08	2,68	0,01
970,7	2,8	440	80	1,900	0,005	8,00	0,08	3,19	0,02
971,2	2,8	440	80	1,900	0,005	11,98	0,09	3,81	0,01
970,5	3,0	440	80	1,899	0,004	15,98	0,08	4,36	0,01
974,1	3,6	540	50	0,702	0,010	3,99	0,07	1,05	0,01
971,5	2,5	540	50	0,700	0,008	8,01	0,09	1,17	0,01
971,0	2,5	540	50	0,699	0,008	11,97	0,06	1,31	0,01
971,0	2,6	540	50	0,700	0,006	15,99	0,09	1,47	0,01
971,0	2,7	540	50	1,100	0,008	4,00	0,07	1,70	0,01
970,9	2,6	540	50	1,102	0,008	7,99	0,07	1,96	0,01
971,3	2,8	540	50	1,103	0,008	11,99	0,07	2,23	0,01
971,0	2,8	540	50	1,101	0,007	16,01	0,06	2,47	0,01
970,7	2,6	540	50	1,499	0,007	3,98	0,06	2,36	0,01
971,0	3,0	540	50	1,497	2,617	8,01	0,08	2,70	0,01

971,5	3,0	540	50	1,498	0,007	11,99	0,09	3,08	0,01
971,5	3,0	540	50	1,500	0,010	15,97	0,09	3,49	0,01
970,4	2,7	540	50	1,898	0,006	3,98	0,05	3,05	0,01
971,4	2,9	540	50	1,899	0,007	7,97	0,08	3,52	0,01
971,5	3,2	540	50	1,902	0,009	11,97	0,08	4,03	0,01
971,8	3,0	540	50	1,901	0,007	15,98	0,06	4,57	0,01
970,7	2,5	540	60	0,702	0,010	3,98	0,07	1,22	0,01
970,7	2,5	540	60	0,699	0,008	7,98	0,09	1,42	0,01
971,1	2,6	540	60	0,701	0,009	12,00	0,08	1,63	0,01
971,2	2,7	540	60	0,700	0,009	15,96	0,09	1,82	0,01
971,1	2,9	540	60	1,103	0,007	4,02	0,09	2,09	0,01
971,0	3,0	540	60	1,101	0,008	7,98	0,09	2,39	0,01
971,1	3,2	540	60	1,100	0,010	12,01	0,07	2,74	0,01
971,4	3,1	540	60	1,101	0,008	15,96	0,08	3,10	0,01
971,0	3,2	540	60	1,497	0,007	4,01	0,06	2,91	0,01
971,0	3,2	540	60	1,497	0,006	8,01	0,08	3,37	0,01
971,4	3,2	540	60	1,499	0,007	11,98	0,07	3,83	0,01
971,4	2,9	540	60	1,501	0,007	15,99	0,07	4,30	0,01
969,4	3,4	540	60	1,900	0,008	3,95	0,10	3,68	0,01
971,3	3,4	540	60	1,898	0,006	7,99	0,09	4,31	0,01
970,3	3,3	540	60	1,899	0,007	12,01	0,06	4,90	0,01
973,6	3,7	540	60	1,896	0,022	15,97	0,09	5,50	0,01
969,8	3,3	540	70	0,698	0,007	3,98	0,08	1,38	0,01
970,3	2,8	540	70	0,698	0,005	8,02	0,09	1,59	0,01
971,4	2,8	540	70	0,702	0,007	11,99	0,09	1,80	0,01
971,7	3,1	540	70	0,699	0,006	15,99	0,06	2,08	0,01
970,6	3,2	540	70	1,101	0,007	3,97	0,07	2,30	0,01
971,9	3,4	540	70	1,101	0,006	8,02	0,09	2,75	0,01
971,7	3,1	540	70	1,098	0,006	12,02	0,06	3,19	0,01
971,5	3,1	540	70	1,098	0,006	15,99	0,08	3,61	0,01
969,5	3,0	540	70	1,499	0,007	4,01	0,09	3,40	0,01
972,0	3,0	540	70	1,499	0,007	7,99	0,07	3,93	0,01
971,8	3,3	540	70	1,500	0,007	12,02	0,05	4,48	0,01
971,7	3,6	540	70	1,499	0,008	15,99	0,07	5,04	0,01
969,0	3,5	540	70	1,899	0,007	4,01	0,10	4,41	0,02
972,9	3,1	540	70	1,900	0,008	8,01	0,09	5,07	0,01
971,3	3,5	540	70	1,898	0,007	12,00	0,10	5,83	0,01
971,8	3,3	540	70	1,900	0,007	16,02	0,08	6,50	0,01
970,9	2,8	540	80	0,701	0,007	3,99	0,08	1,59	0,01
971,5	3,0	540	80	0,700	0,007	8,02	0,10	1,82	0,01
971,2	3,1	540	80	0,699	0,006	11,98	0,06	2,12	0,01

971,7	3,2	540	80	0,701	0,006	16,01	0,06	2,42	0,01
971,1	2,9	540	80	1,101	0,007	3,99	0,09	2,74	0,01
971,2	3,0	540	80	1,102	0,008	8,01	0,06	3,16	0,01
971,8	3,3	540	80	1,099	0,005	11,99	0,05	3,65	0,01
970,8	3,2	540	80	1,099	0,004	15,99	0,07	4,05	0,01
970,8	2,7	540	80	1,498	0,006	4,00	0,07	3,91	0,01
970,9	3,4	540	80	1,500	0,006	7,99	0,08	4,46	0,01
971,6	3,3	540	80	1,498	0,005	12,02	0,11	5,18	0,01
971,3	3,6	540	80	1,498	0,007	15,98	0,08	5,85	0,01
970,9	3,6	540	80	1,901	0,006	4,02	0,06	5,03	0,01
971,2	3,4	540	80	1,900	0,006	7,99	0,10	5,76	0,01
970,7	3,9	540	80	1,900	0,005	11,99	0,11	6,70	0,01
971,1	3,1	540	80	1,898	0,005	15,99	0,10	7,49	0,01
975,6	5,8	640	50	0,699	0,011	4,04	0,09	1,81	0,01
972,5	3,1	640	50	0,701	0,009	8,01	0,07	2,07	0,01
971,4	3,3	640	50	0,701	0,009	12,03	0,05	2,32	0,01
971,6	3,5	640	50	0,703	0,012	16,01	0,07	2,57	0,01
970,8	3,3	640	50	1,100	0,011	4,06	0,09	2,99	0,01
971,8	3,5	640	50	1,101	0,009	8,04	0,07	3,39	0,01
972,0	3,4	640	50	1,102	0,013	12,04	0,08	3,81	0,01
971,7	3,4	640	50	1,097	0,008	16,03	0,08	4,21	0,01
970,7	3,7	640	50	1,499	0,010	4,02	0,09	4,07	0,01
971,7	3,7	640	50	1,500	0,010	8,03	0,07	4,60	0,01
972,5	3,9	640	50	1,496	0,008	12,03	0,07	5,17	0,01
971,9	3,8	640	50	1,496	0,008	16,05	0,08	5,72	0,01
972,1	3,8	640	50	1,898	0,009	4,01	0,09	5,13	0,01
972,2	3,7	640	50	1,901	0,011	8,04	0,05	5,80	0,01
972,1	4,1	640	50	1,897	0,009	12,02	0,06	6,51	0,01
972,7	4,1	640	50	1,899	0,009	16,02	0,08	7,22	0,01
971,4	3,1	640	60	0,702	0,010	4,04	0,09	2,03	0,01
971,9	3,6	640	60	0,698	0,008	8,02	0,07	2,32	0,01
971,5	3,5	640	60	0,699	0,010	12,00	0,06	2,63	0,01
971,4	3,7	640	60	0,701	0,011	16,06	0,09	2,98	0,01
971,7	3,8	640	60	1,108	0,011	3,99	0,10	3,50	0,01
971,6	4,2	640	60	1,097	0,008	8,05	0,08	4,00	0,01
971,4	3,9	640	60	1,099	0,008	12,03	0,09	4,52	0,01
971,4	4,2	640	60	1,100	0,009	16,02	0,08	5,02	0,01
972,0	3,9	640	60	1,504	0,011	4,00	0,09	4,88	0,01
971,8	4,1	640	60	1,499	0,012	8,01	0,08	5,56	0,01
972,3	4,4	640	60	1,500	0,011	12,04	0,07	6,24	0,02
972,1	4,6	640	60	1,500	0,009	16,01	0,09	6,95	0,01

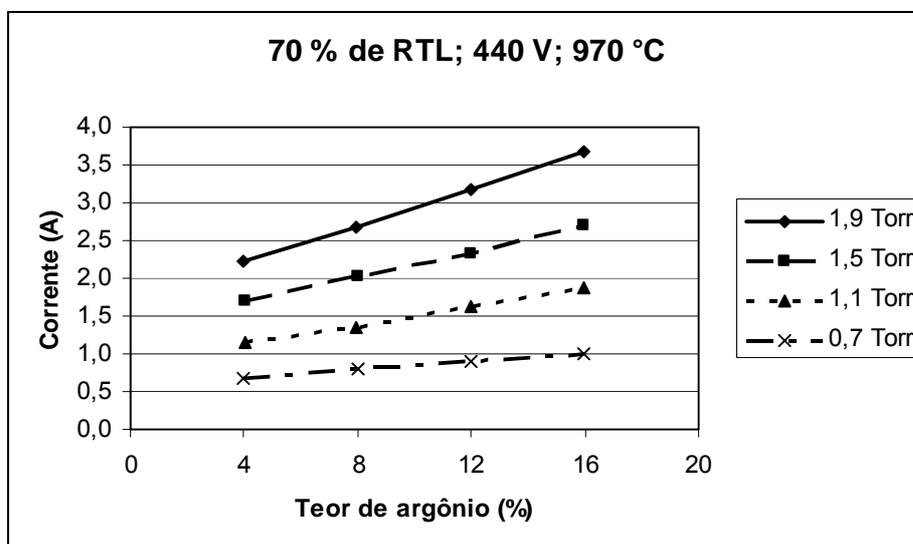
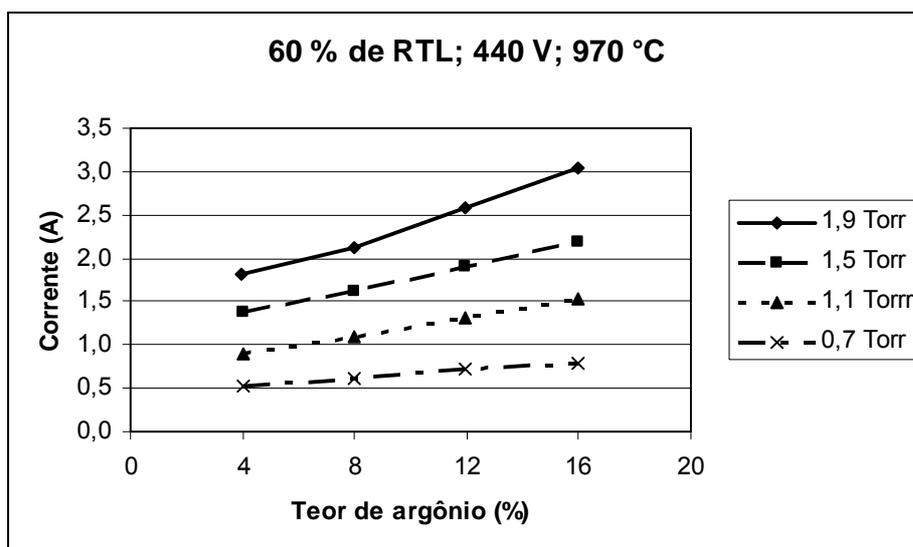
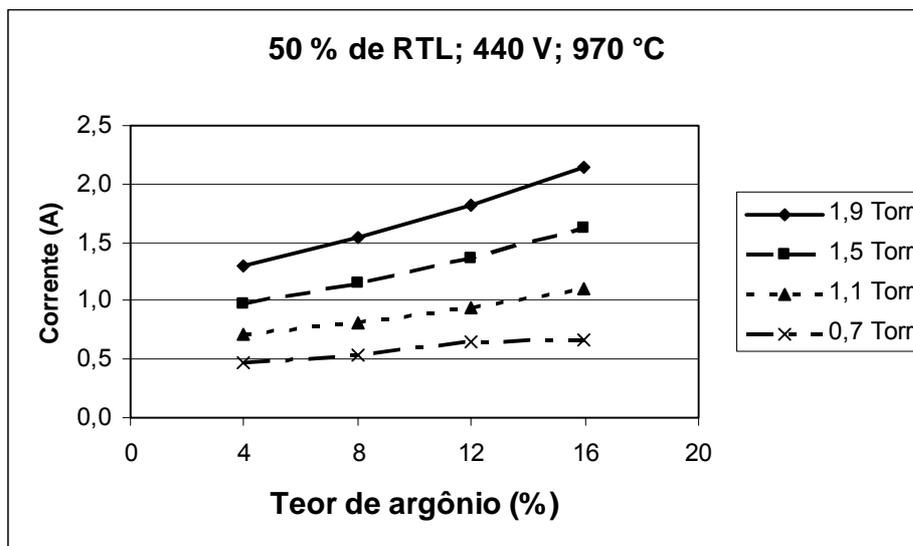
971,6	4,4	640	60	1,899	0,008	4,03	0,08	6,33	0,01
971,9	4,8	640	60	1,898	0,009	8,02	0,08	7,08	0,01
972,4	4,4	640	60	1,898	0,008	12,02	0,08	7,93	0,01
971,8	5,1	640	60	1,901	0,008	16,01	0,09	8,93	0,01
972,5	3,4	640	70	0,702	0,007	4,02	0,07	2,31	0,01
971,5	3,5	640	70	0,703	0,008	8,04	0,08	2,65	0,01
971,5	3,7	640	70	0,704	0,008	12,00	0,12	3,01	0,01
971,1	3,6	640	70	0,701	0,011	15,99	0,07	3,36	0,01
970,8	3,7	640	70	1,101	0,009	4,01	0,07	4,03	0,01
972,2	4,5	640	70	1,099	0,011	7,97	0,09	4,51	0,02
971,8	4,1	640	70	1,100	0,007	12,02	0,08	5,08	0,01
972,6	4,0	640	70	1,104	0,009	16,01	0,08	5,73	0,02
971,4	4,0	640	70	1,499	0,008	4,05	0,09	5,50	0,01
972,9	4,5	640	70	1,501	0,009	8,02	0,09	6,34	0,01
971,6	4,5	640	70	1,500	0,009	12,01	0,09	6,92	0,01
972,3	4,8	640	70	1,500	0,009	16,01	0,08	7,68	0,01
970,9	4,8	640	70	1,900	0,007	4,00	0,08	6,96	0,01
971,2	4,9	640	70	1,898	0,009	8,03	0,09	7,91	0,01
972,1	4,6	640	70	1,903	0,007	12,01	0,08	8,86	0,01
971,6	4,8	640	70	1,901	0,010	16,03	0,04	9,88	0,01
972,7	3,5	640	80	0,700	0,009	3,99	0,09	2,64	0,01
971,5	3,5	640	80	0,702	0,008	8,01	0,07	2,93	0,01
971,9	3,8	640	80	0,700	0,008	12,03	0,08	3,33	0,01
972,1	3,8	640	80	0,699	0,007	16,01	0,07	3,75	0,01
971,6	4,1	640	80	1,099	0,009	4,05	0,07	4,46	0,01
972,3	4,3	640	80	1,100	0,007	8,00	0,05	5,13	0,01
972,5	4,7	640	80	1,101	0,007	12,01	0,08	5,86	0,01
972,4	4,8	640	80	1,102	0,009	15,98	0,08	6,56	0,01
972,4	4,8	640	80	1,499	0,007	4,05	0,09	6,35	0,01
972,9	4,5	640	80	1,498	0,007	8,02	0,09	6,80	0,08
972,0	4,8	640	80	1,501	0,007	11,99	0,06	7,81	0,01
971,7	4,6	640	80	1,501	0,007	16,00	0,09	8,69	0,01
972,7	4,9	640	80	1,902	0,008	4,03	0,07	7,93	0,01
972,2	5,0	640	80	1,899	0,008	8,04	0,09	9,01	0,02
972,6	5,2	640	80	1,900	0,007	12,01	0,07	10,10	0,04
972,6	5,4	640	80	1,902	0,008	16,01	0,09	11,29	0,01
971,5	3,0	760	50	0,698	0,010	4,01	0,06	2,22	0,01
971,8	3,0	760	50	0,699	0,011	8,05	0,07	2,48	0,01
972,2	3,4	760	50	0,699	0,011	12,02	0,09	2,78	0,01
971,9	3,3	760	50	0,695	0,007	16,04	0,08	3,17	0,01
971,3	3,7	760	50	1,102	0,010	3,99	0,07	3,75	0,01

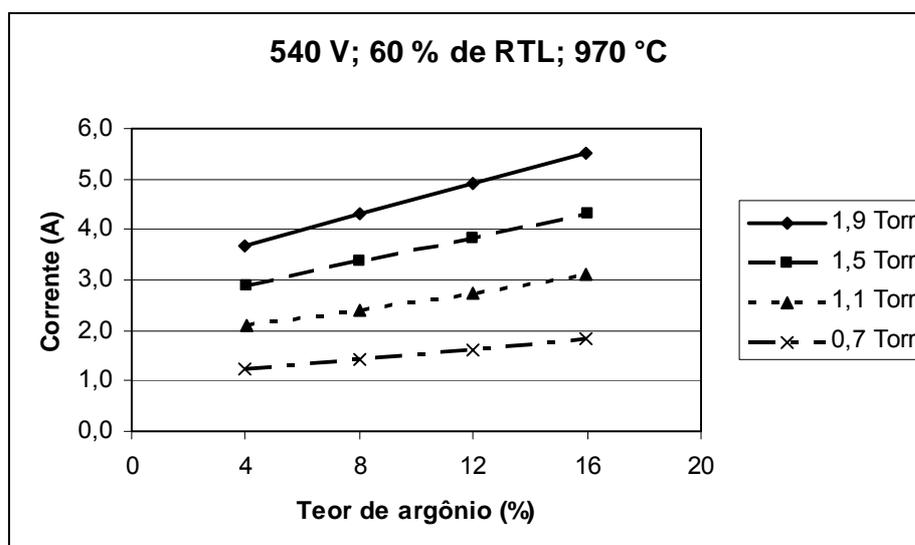
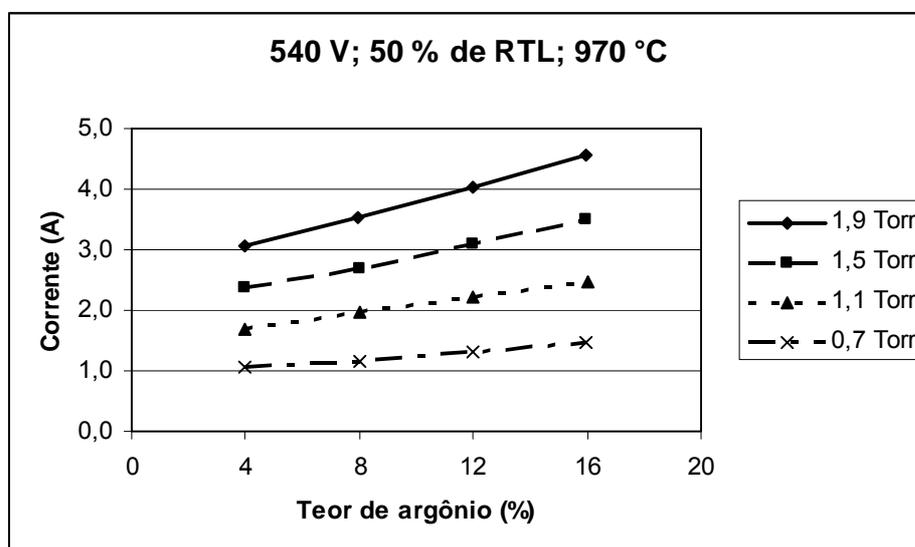
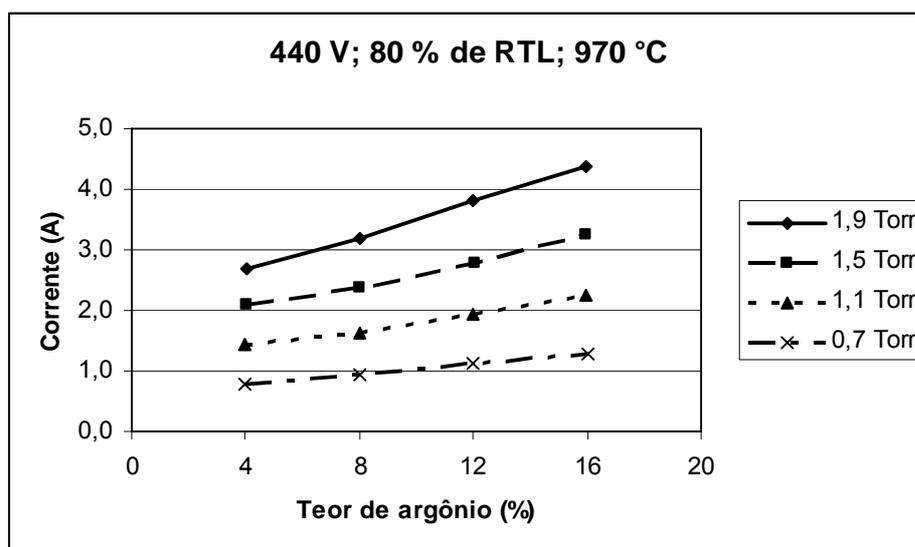
971,6	3,9	760	50	1,097	0,010	8,01	0,07	4,18	0,01
972,2	3,7	760	50	1,101	0,010	12,01	0,08	4,70	0,01
972,3	3,9	760	50	1,098	0,010	16,02	0,07	5,29	0,01
970,8	3,3	760	50	1,498	0,009	4,03	0,07	5,20	0,01
972,0	4,2	760	50	1,499	0,010	8,03	0,07	5,88	0,01
972,3	4,2	760	50	1,501	0,009	12,02	0,08	6,61	0,00
972,8	4,6	760	50	1,501	0,011	16,04	0,09	7,42	0,01
971,5	4,1	760	50	1,902	0,011	4,02	0,09	6,73	0,02
972,5	4,3	760	50	1,902	0,012	8,03	0,06	7,60	0,01
973,1	4,1	760	50	1,900	0,010	12,01	0,06	8,47	0,02
972,9	4,4	760	50	1,899	0,011	16,02	0,09	9,44	0,01
971,9	3,1	760	60	0,701	0,008	4,05	0,08	2,67	0,01
971,4	3,6	760	60	0,702	0,011	8,06	0,08	3,10	0,01
971,9	3,6	760	60	0,704	0,010	12,02	0,06	3,54	0,01
971,9	3,7	760	60	0,700	0,011	16,01	0,06	3,99	0,03
970,8	3,9	760	60	1,100	0,008	4,03	0,09	4,70	0,01
972,0	4,2	760	60	1,097	0,010	8,00	0,07	5,35	0,01
971,8	4,6	760	60	1,099	0,009	12,02	0,07	6,02	0,02
972,1	5,0	760	60	1,099	0,009	16,00	0,08	6,74	0,01
972,1	4,4	760	60	1,499	0,009	4,06	0,07	6,69	0,01
970,3	5,1	760	60	1,499	0,010	8,03	0,09	7,58	0,02
970,7	5,8	760	60	1,500	0,010	12,03	0,10	8,36	0,01
972,0	5,5	760	60	1,498	0,008	16,02	0,10	9,33	0,02
970,5	5,7	760	60	1,901	0,012	4,03	0,07	8,59	0,02
971,5	5,4	760	60	1,904	0,008	8,05	0,09	9,61	0,03
972,7	5,8	760	60	1,900	0,010	12,00	0,07	10,62	0,02
973,6	5,2	760	60	1,904	0,010	16,02	0,10	11,51	0,01
973,6	3,4	760	70	0,698	0,008	4,06	0,06	3,18	0,01
972,3	3,6	760	70	0,702	0,007	8,05	0,07	3,64	0,01
972,2	3,8	760	70	0,702	0,009	12,02	0,07	4,18	0,01
972,2	4,5	760	70	0,698	0,009	16,03	0,08	4,71	0,01
971,5	4,4	760	70	1,103	0,011	4,03	0,10	5,54	0,02
971,9	5,0	760	70	1,097	0,008	8,01	0,08	6,30	0,01
972,5	5,1	760	70	1,101	0,008	12,01	0,08	7,10	0,01
972,4	5,5	760	70	1,100	0,009	16,02	0,07	7,92	0,01
971,1	5,1	760	70	1,498	0,007	4,06	0,08	7,71	0,02
972,2	5,1	760	70	1,497	0,010	8,01	0,06	8,64	0,02
972,7	5,9	760	70	1,497	0,009	12,00	0,09	9,68	0,02
973,7	5,6	760	70	1,500	0,009	15,99	0,06	10,77	0,02
971,8	6,2	760	70	1,899	0,010	4,05	0,08	9,80	0,01
971,7	7,1	760	70	1,901	0,010	8,01	0,08	10,89	0,02

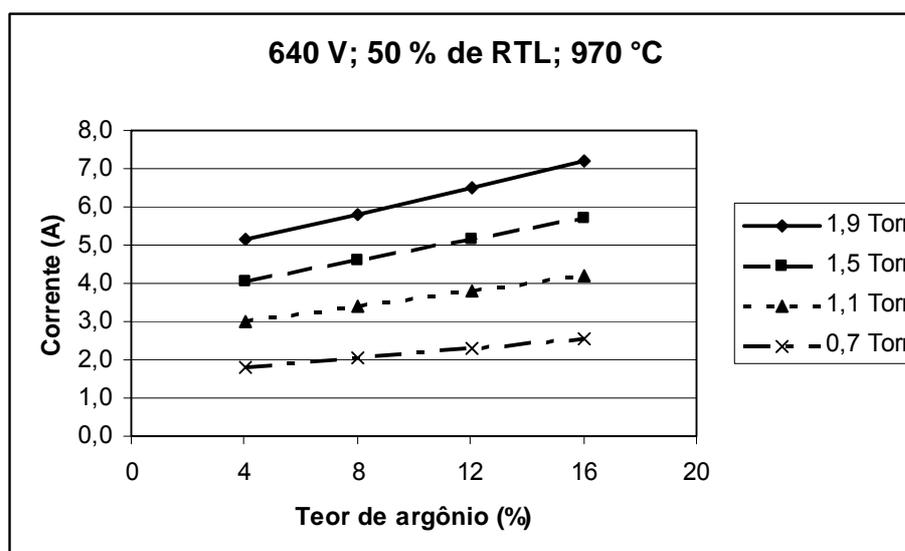
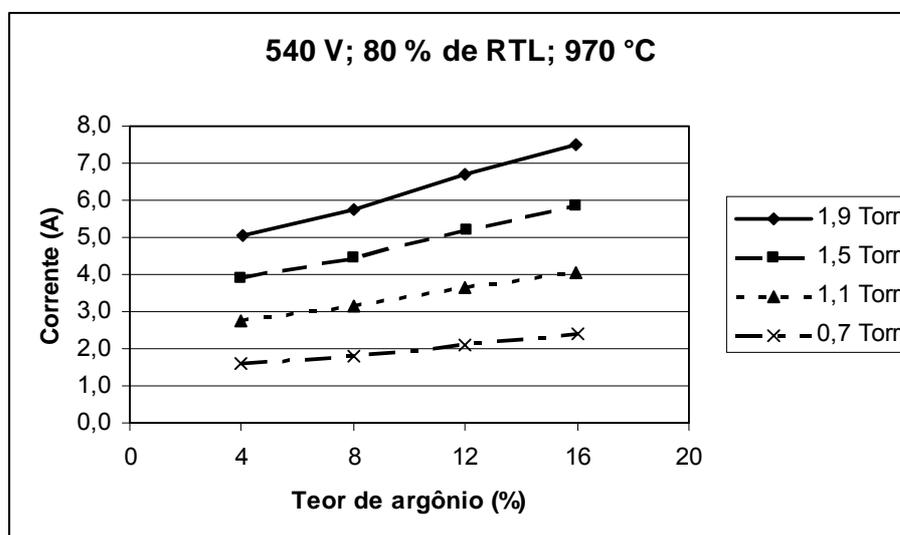
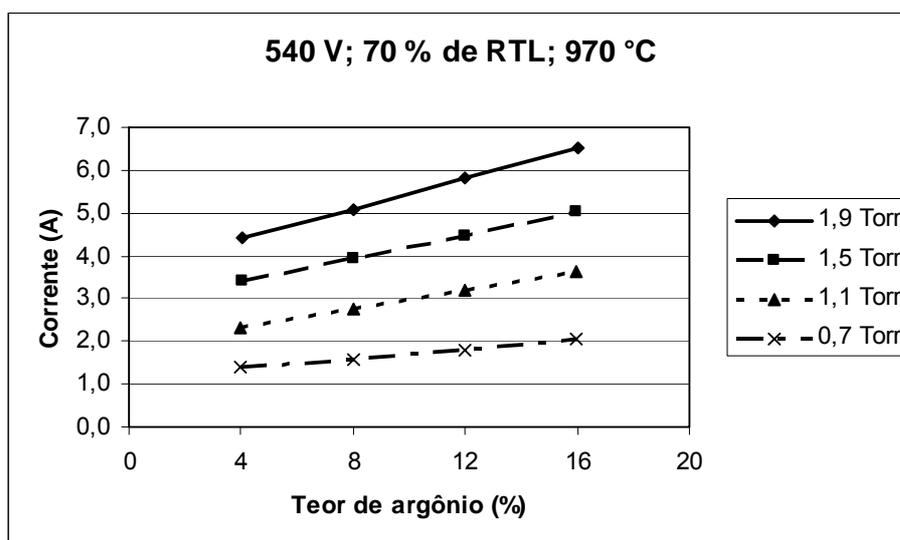
972,4	6,6	760	70	1,901	0,008	12,02	0,07	12,10	0,02
974,6	6,5	760	70	1,901	0,009	16,02	0,09	13,48	0,02
972,5	3,7	760	80	0,699	0,007	4,01	0,09	3,65	0,01
971,9	4,3	760	80	0,700	0,007	8,01	0,08	4,17	0,01
971,9	4,4	760	80	0,697	0,008	12,02	0,08	4,78	0,02
972,3	4,3	760	80	0,700	0,009	16,00	0,08	5,34	0,01
972,2	4,5	760	80	1,101	0,008	4,03	0,07	6,43	0,01
972,6	5,9	760	80	1,103	0,008	8,04	0,08	7,25	0,02
972,8	5,8	760	80	1,103	0,009	12,01	0,07	8,20	0,02
972,8	6,2	760	80	1,102	0,005	16,02	0,06	9,07	0,02
973,5	5,6	760	80	1,499	0,009	4,03	0,09	9,05	0,02
972,8	7,1	760	80	1,502	0,008	8,01	0,07	10,18	0,01
973,5	6,7	760	80	1,503	0,008	12,00	0,08	11,23	0,01
974,4	7,2	760	80	1,501	0,008	15,99	0,07	12,39	0,02
973,4	7,1	760	80	1,900	0,009	4,05	0,08	11,50	0,01
973,8	7,8	760	80	1,900	0,008	7,99	0,09	12,84	0,01
980,6	7,8	760	80	1,903	0,006	12,02	0,08	14,25	0,01
974,4	7,9	760	80	1,901	0,007	16,01	0,08	15,49	0,02

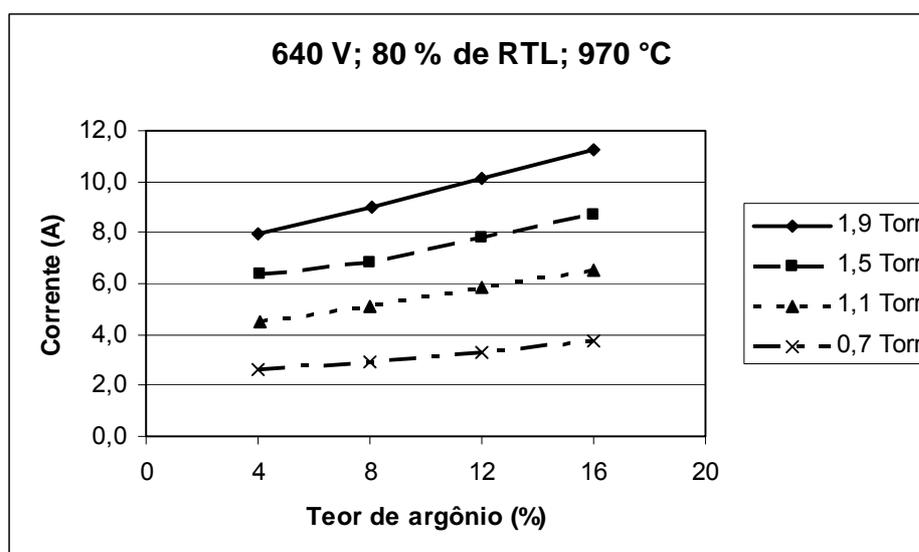
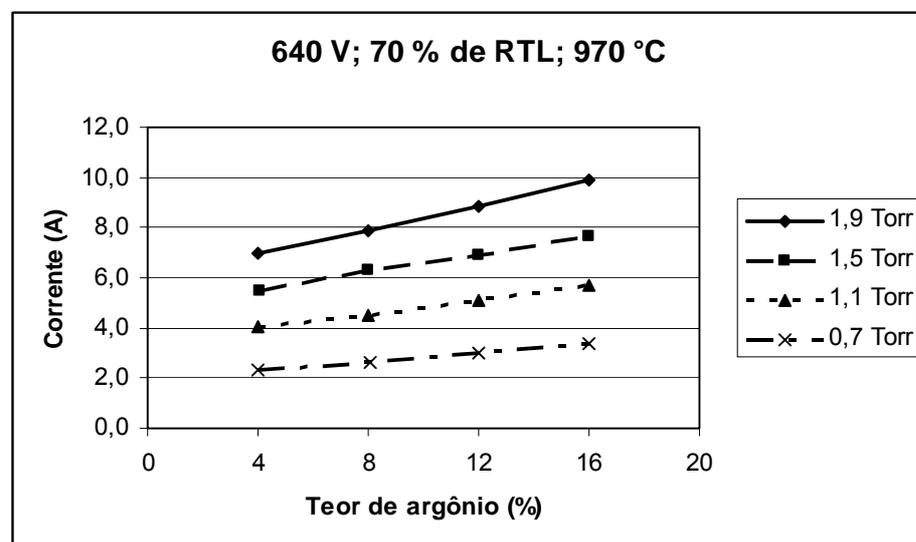
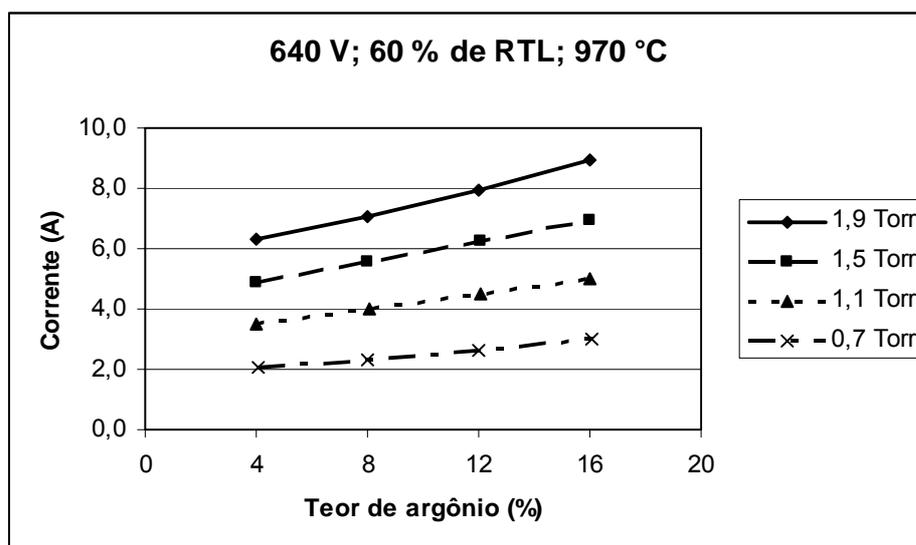
## APÊNDICE 2

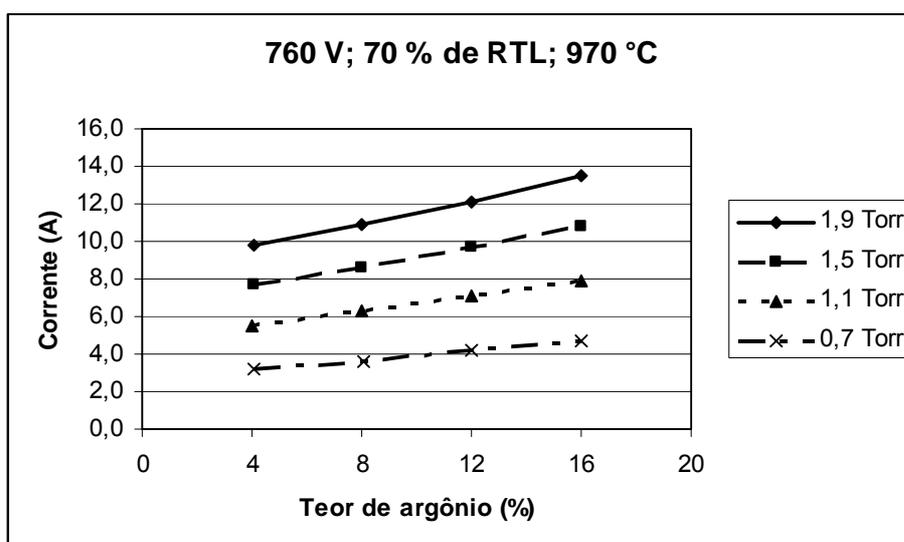
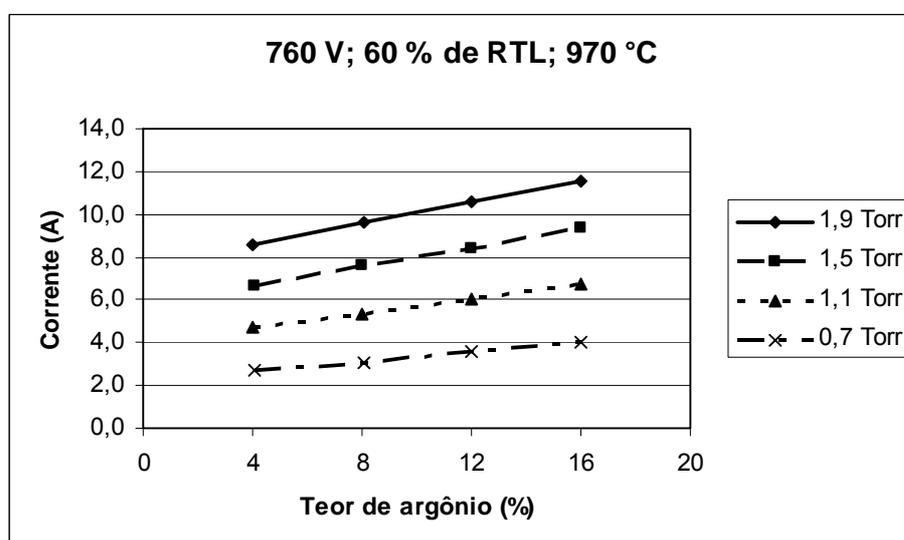
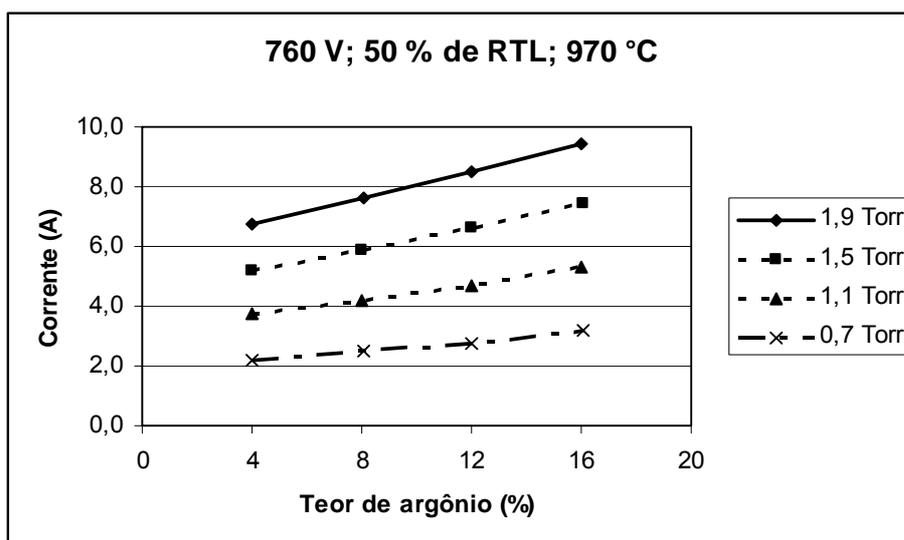
CURVAS CARACTERÍSTICAS DA DESCARGA ELÉTRICA DO REATOR DE PLASMA.

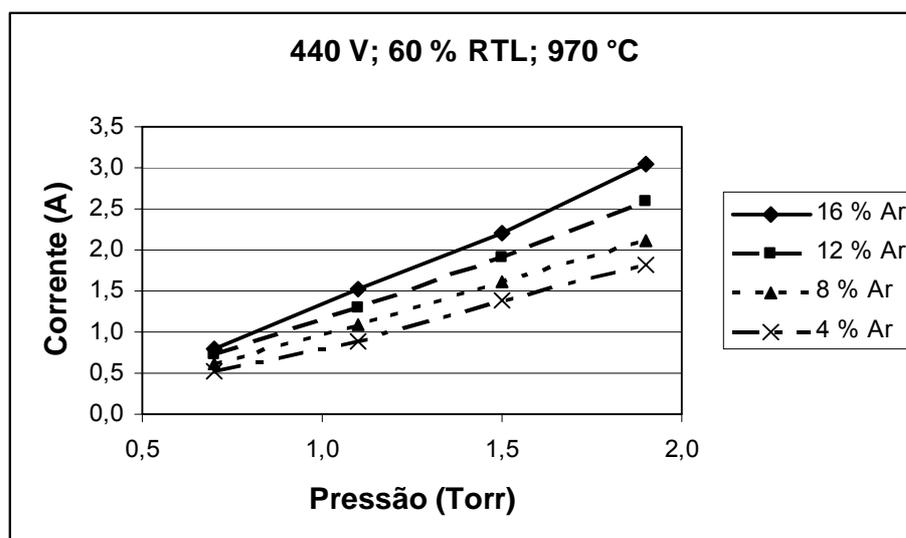
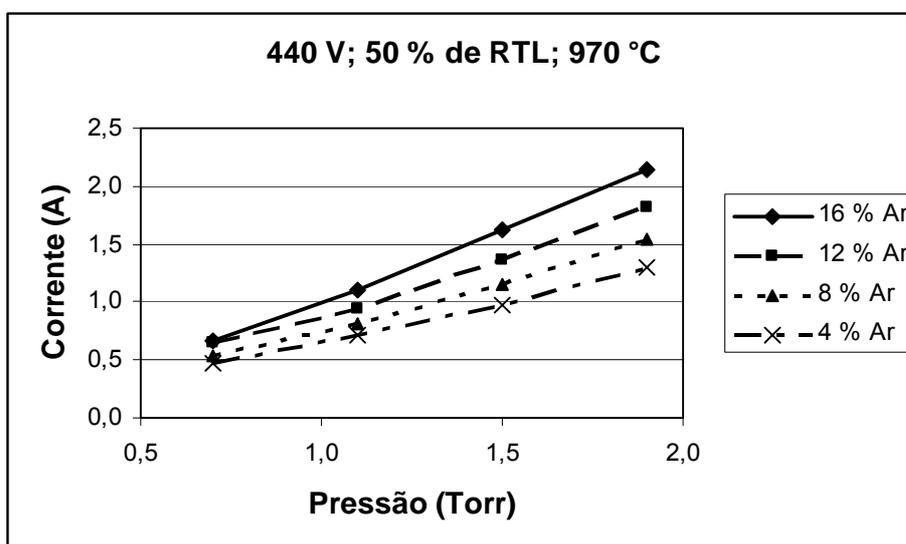
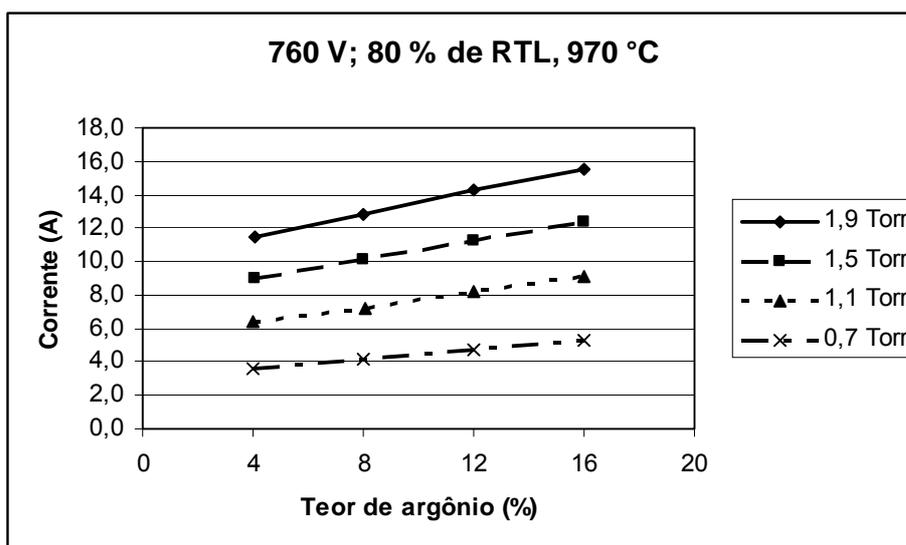


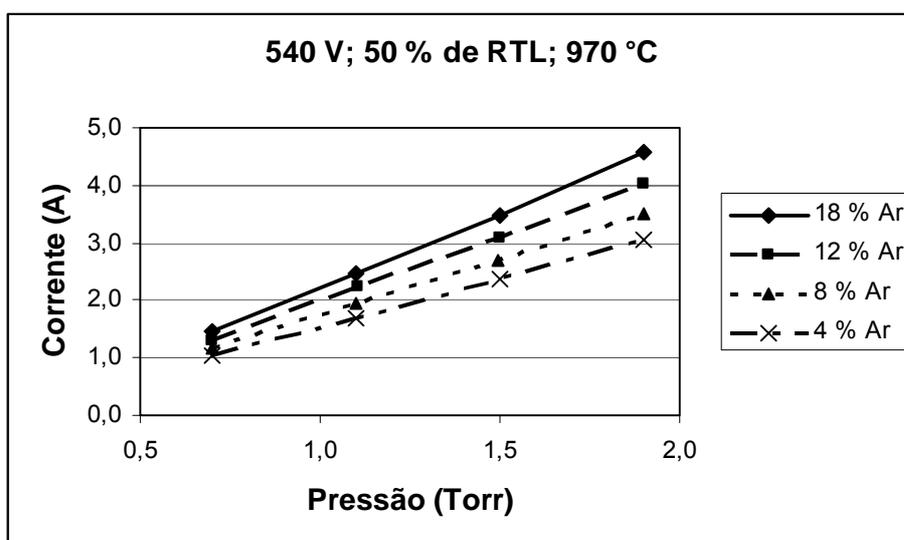
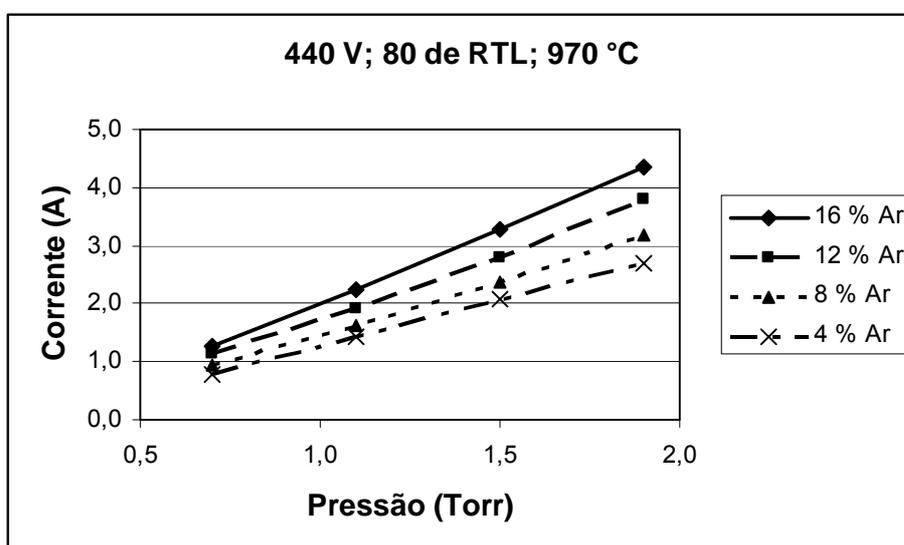
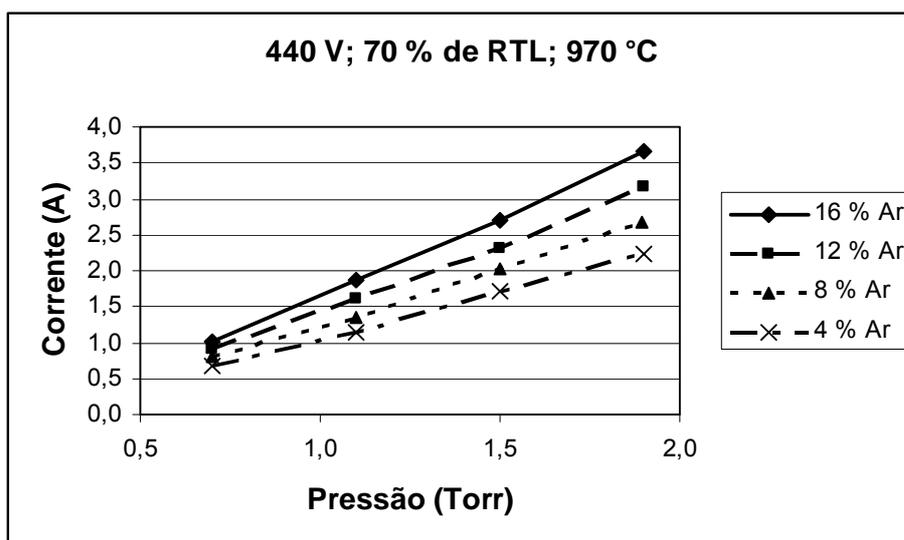


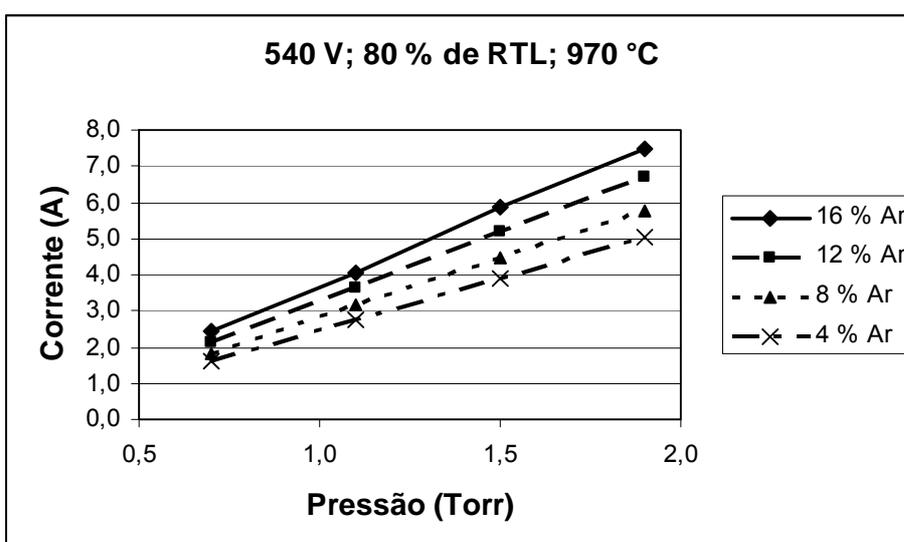
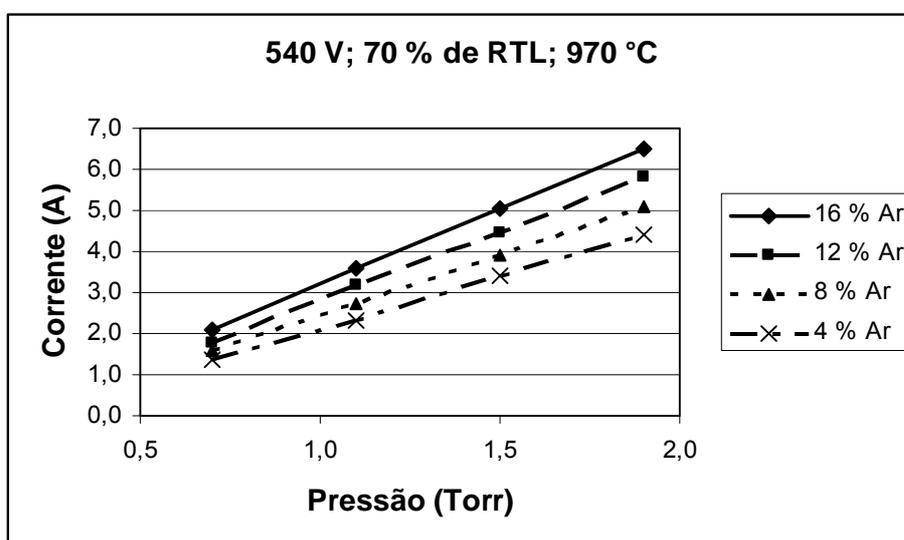
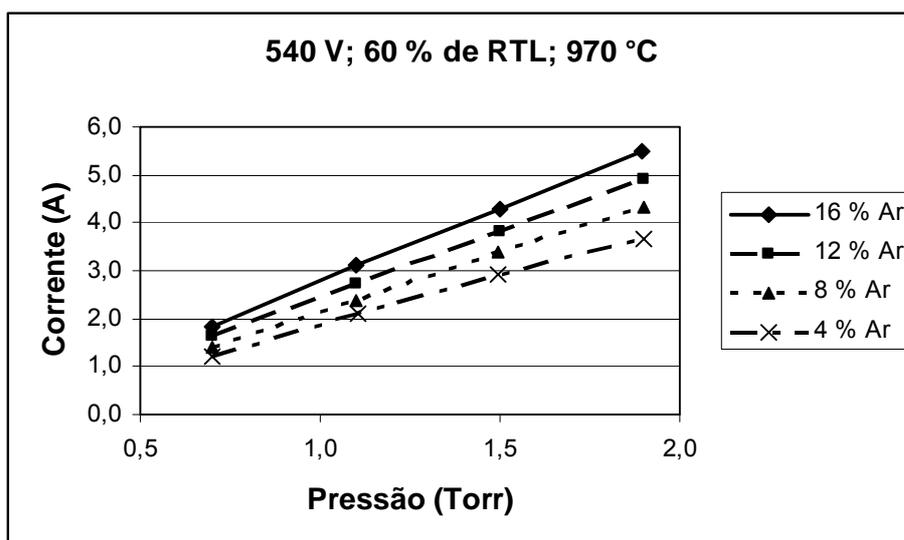


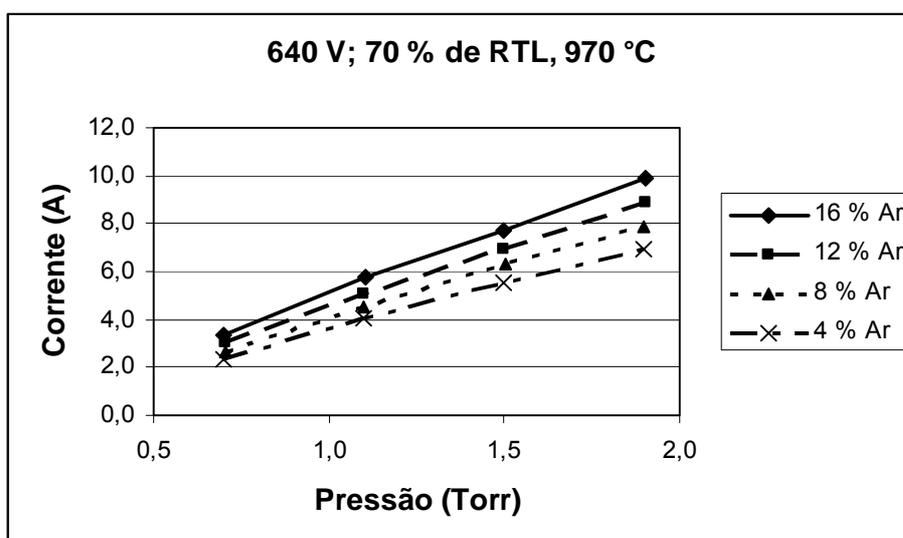
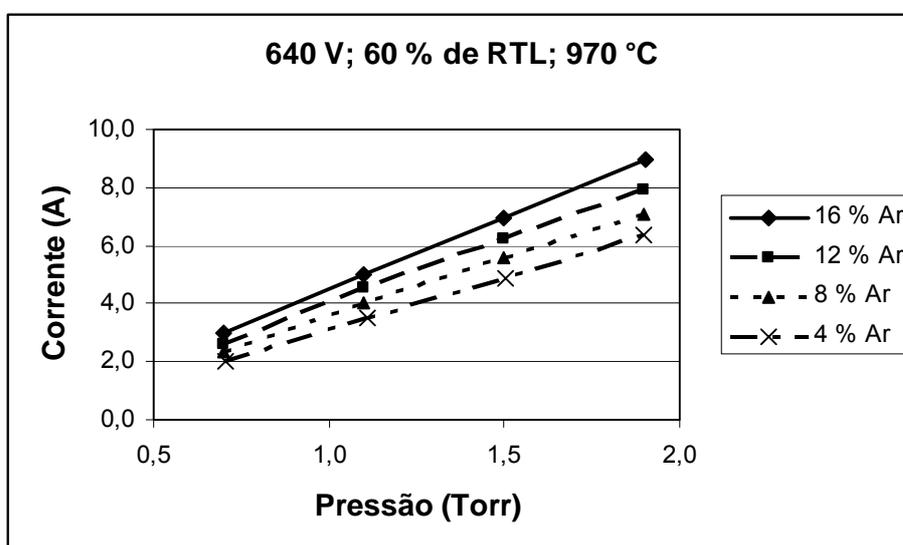
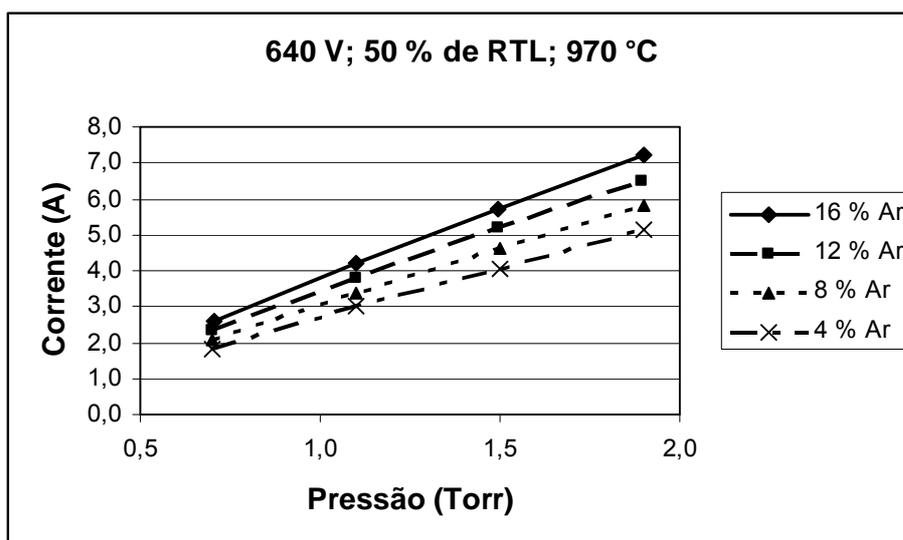


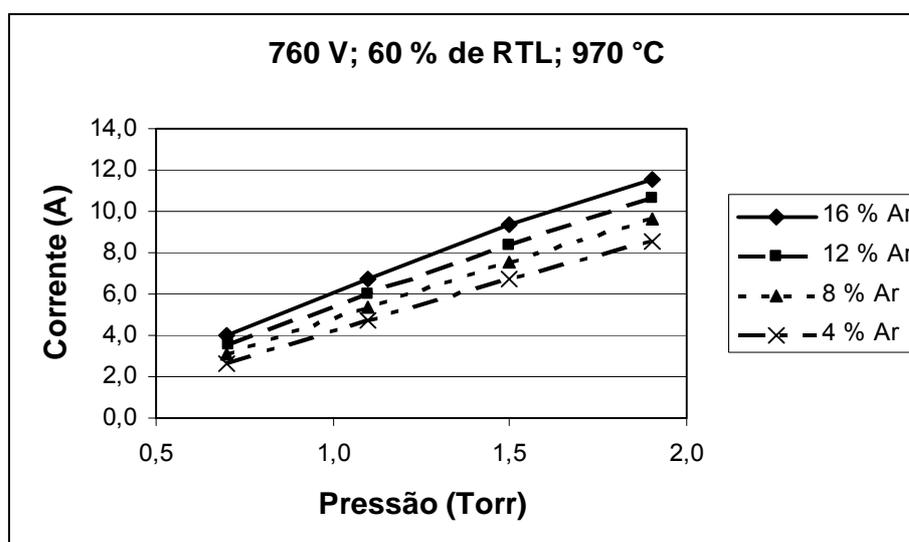
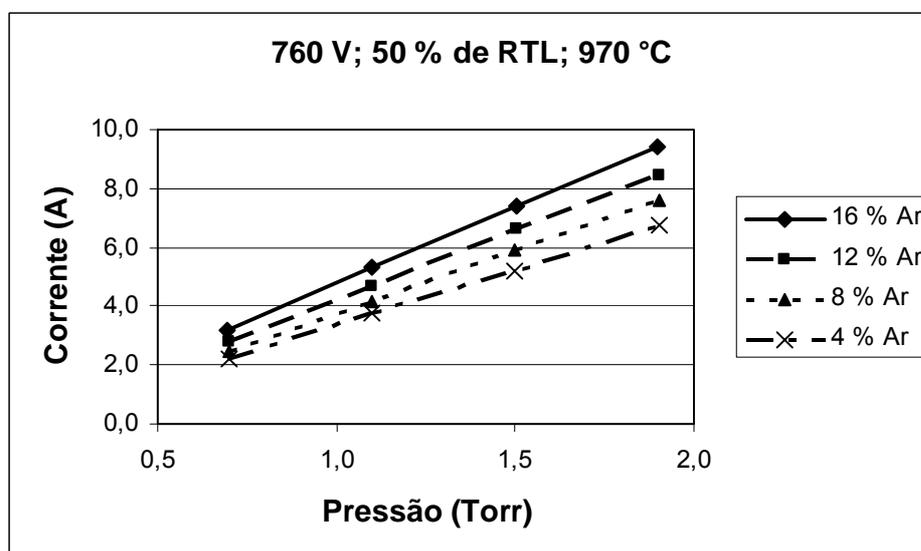
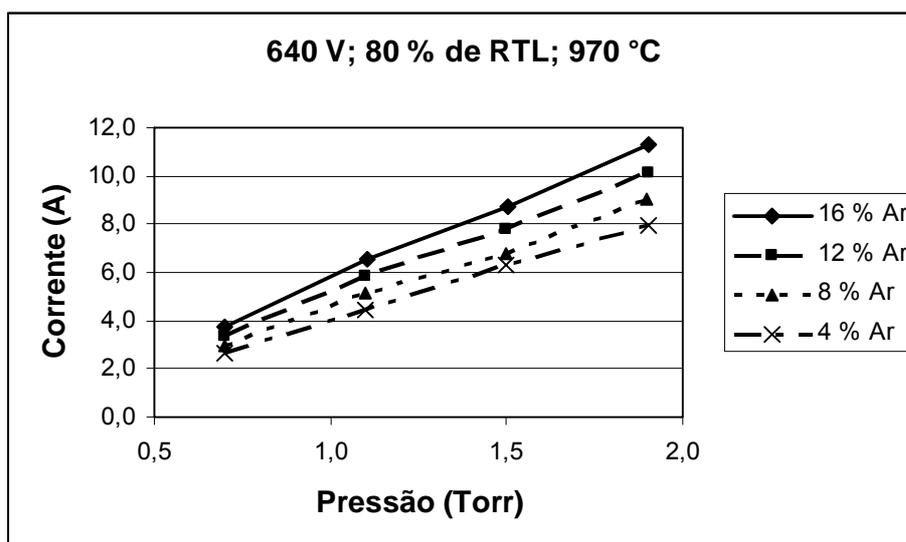


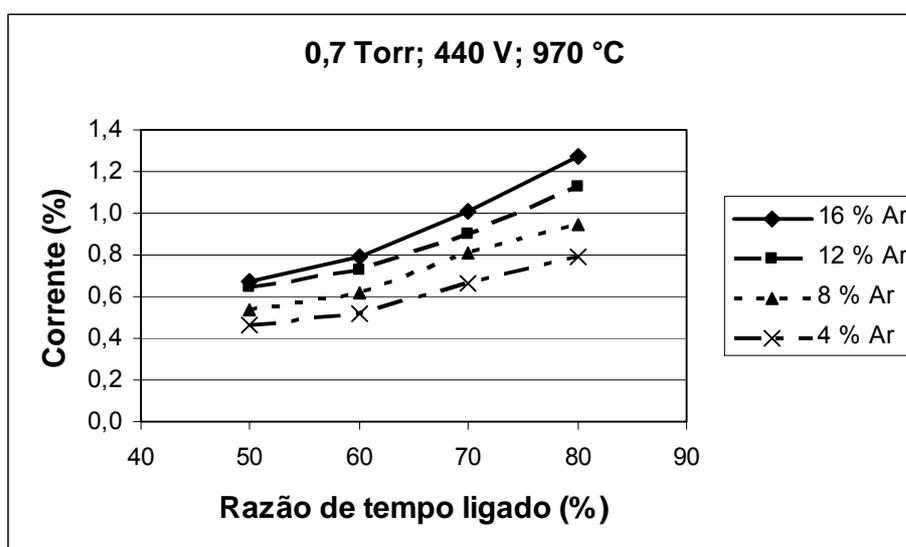
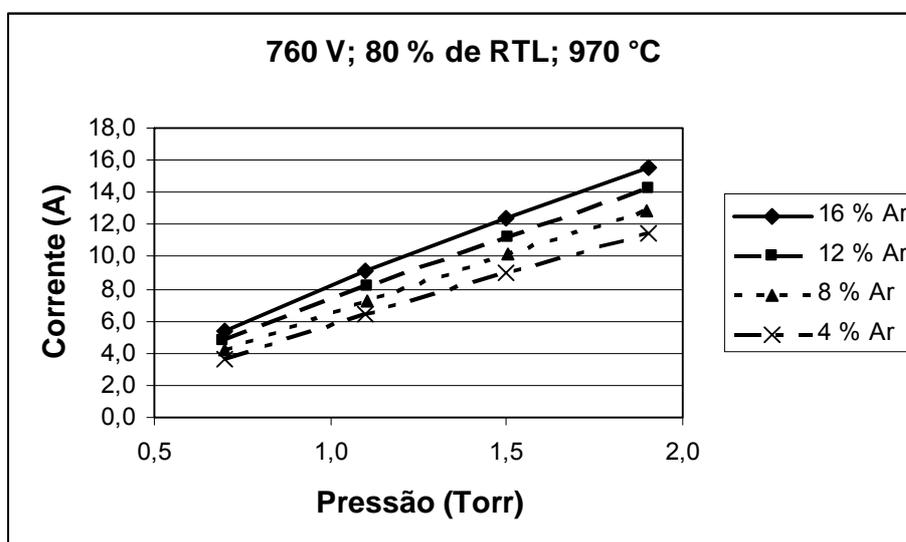
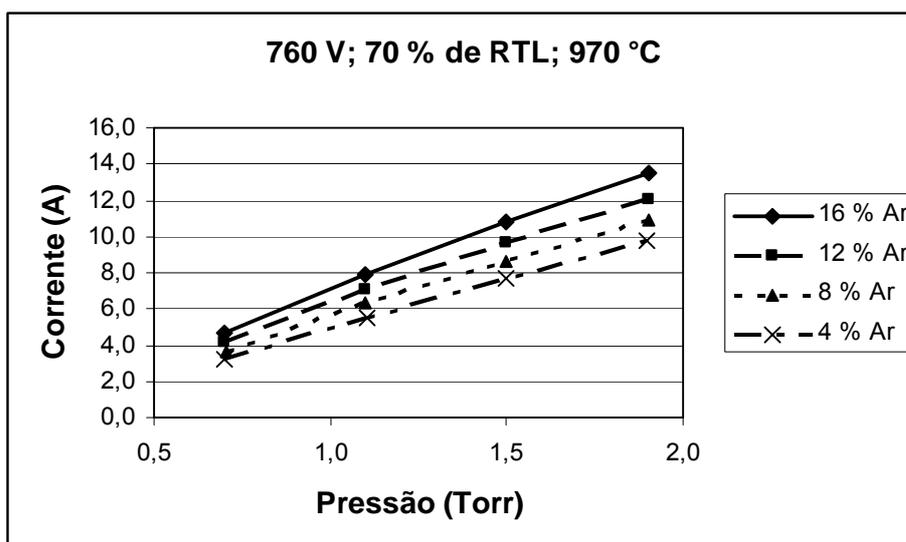


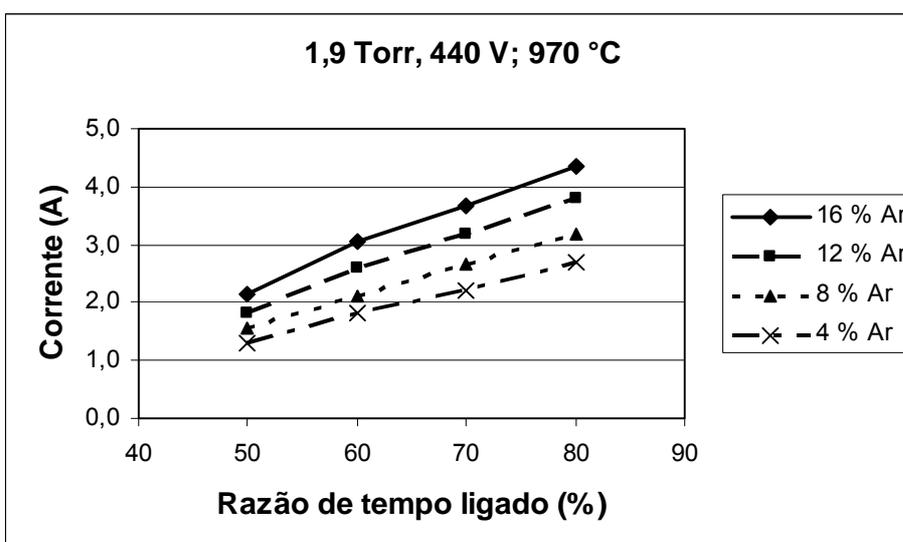
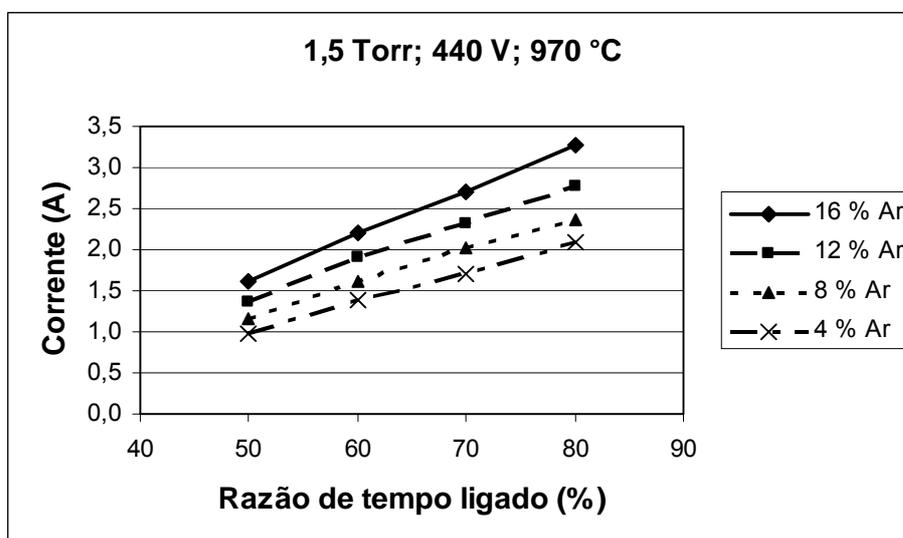
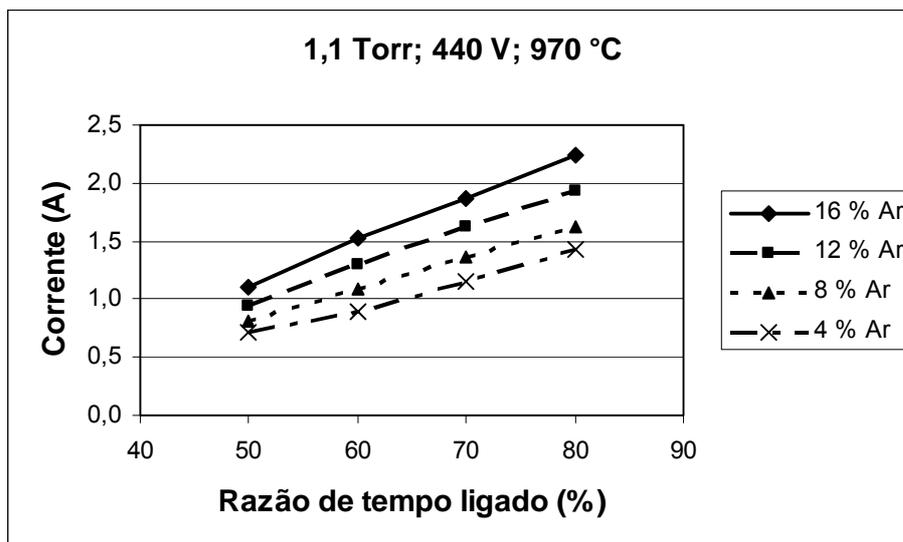


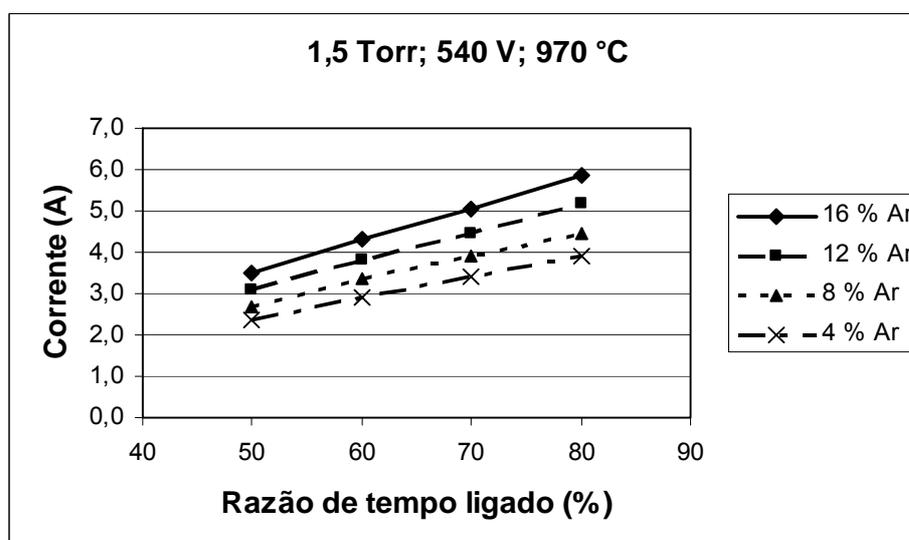
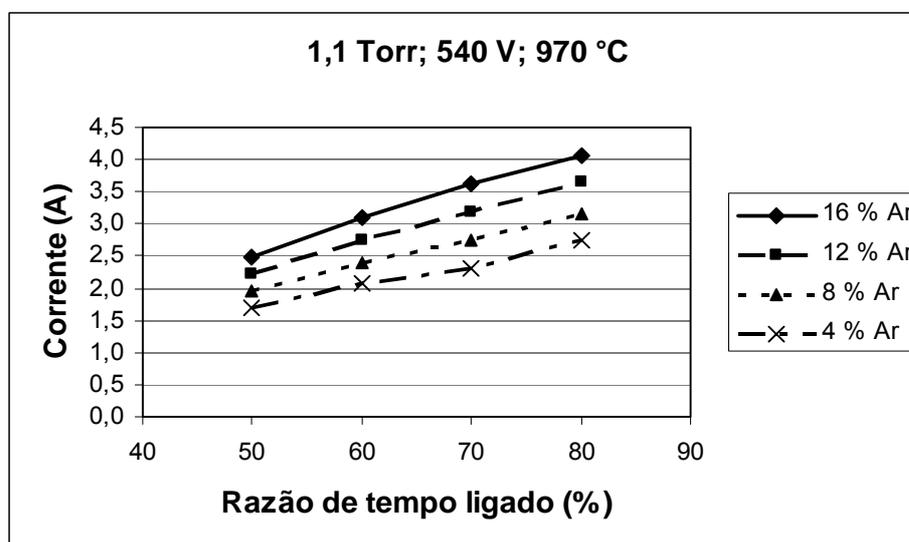
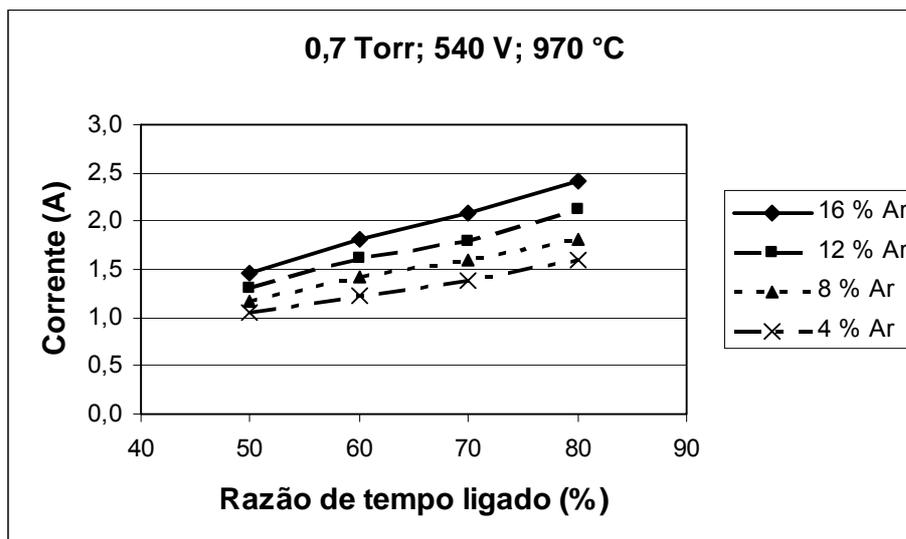


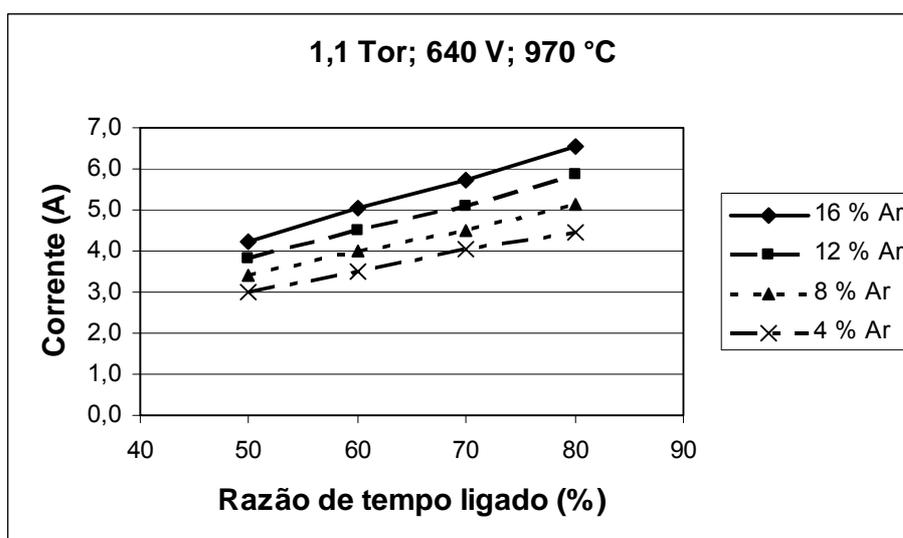
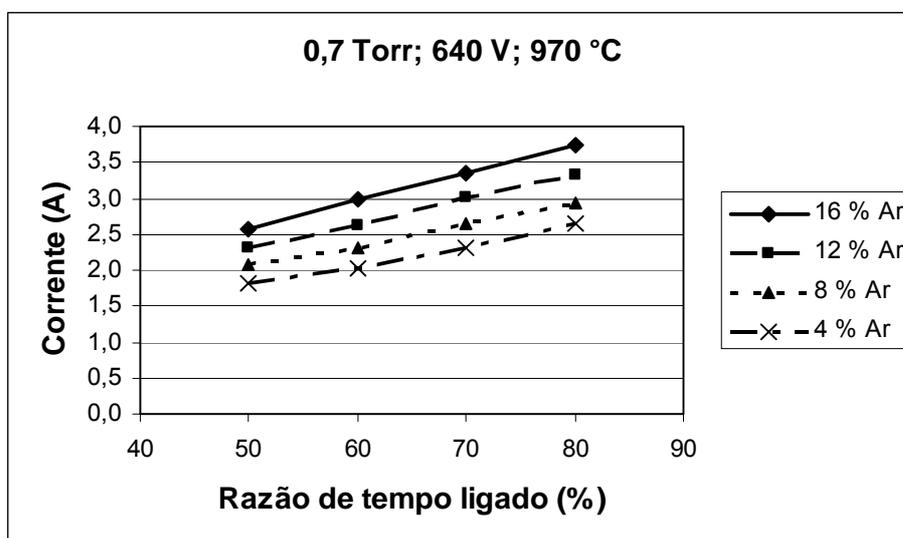
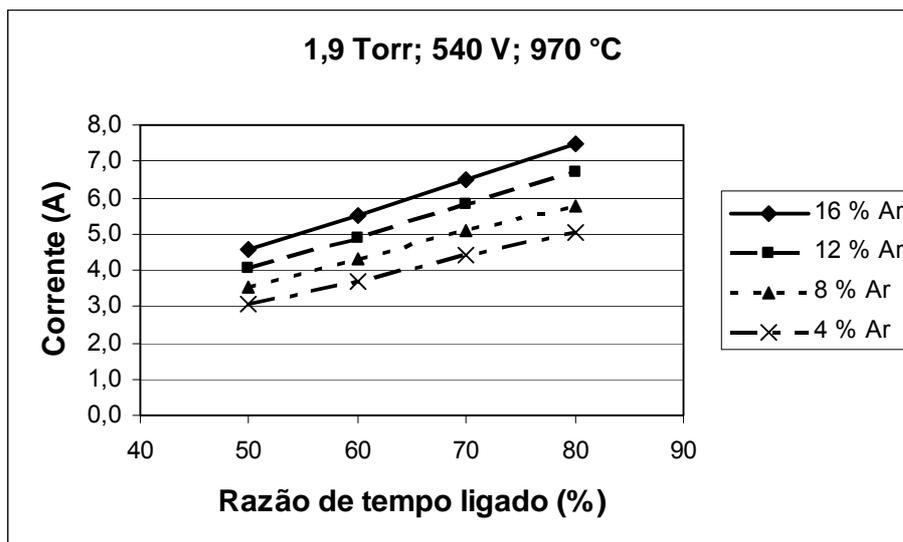


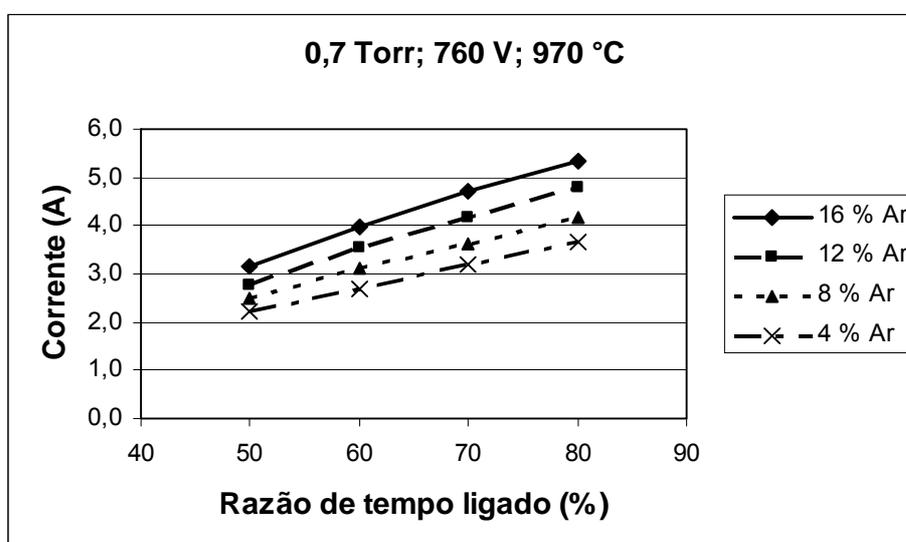
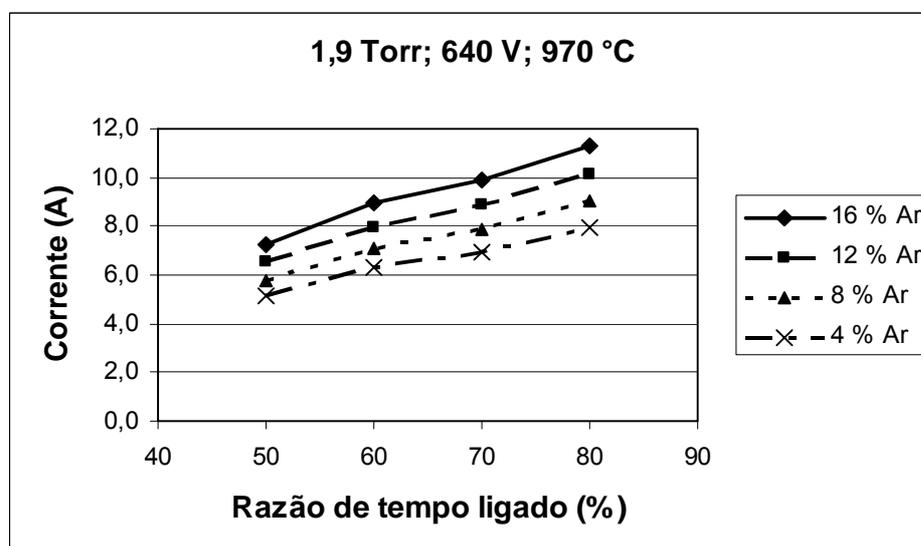
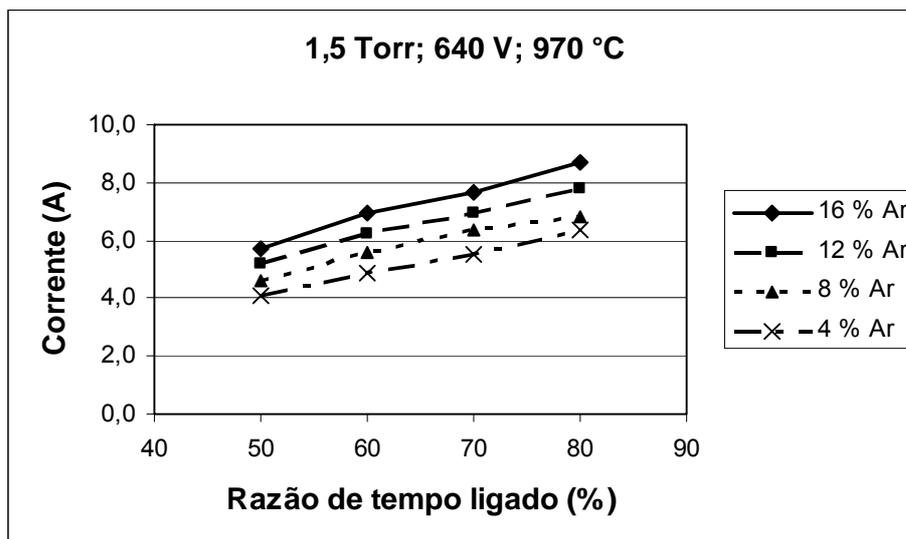


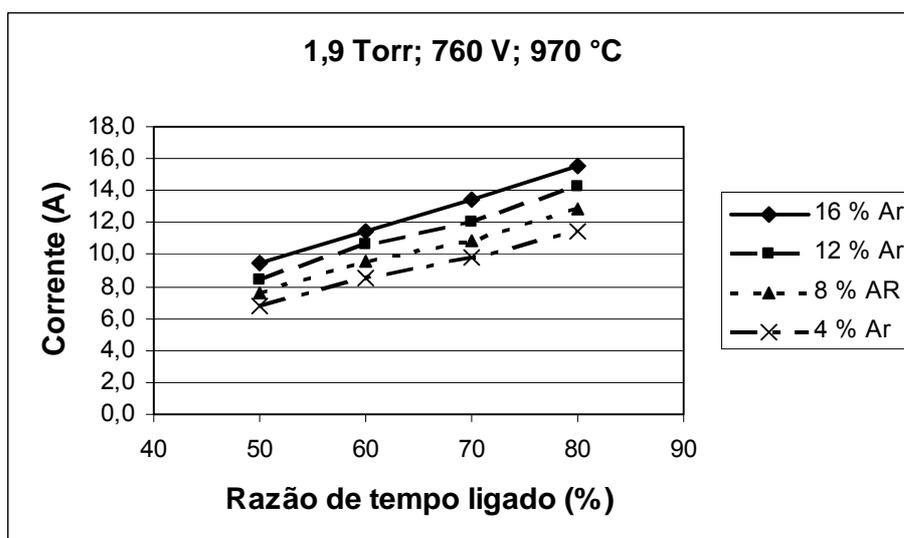
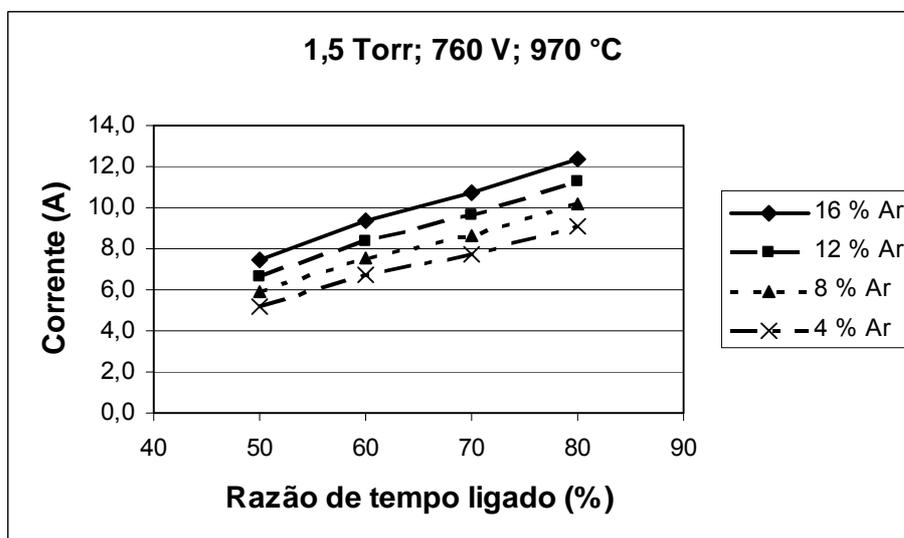
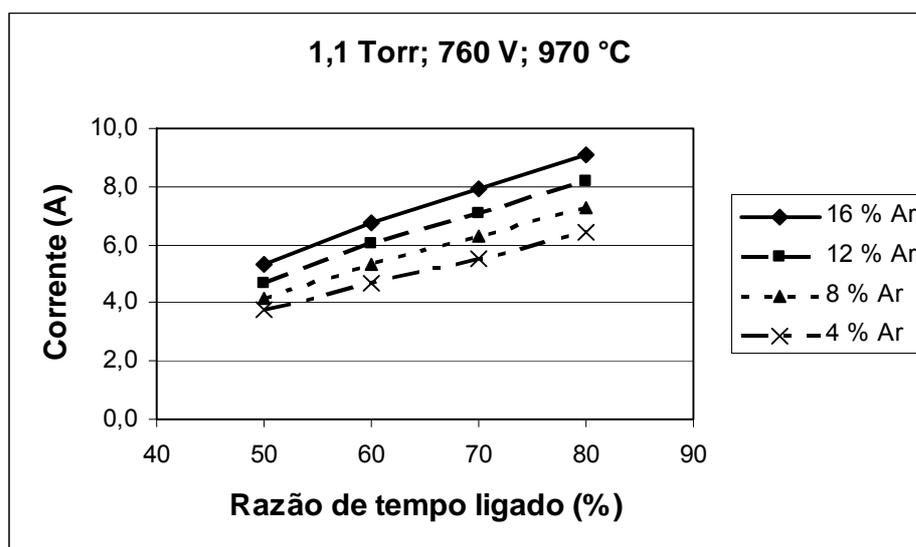


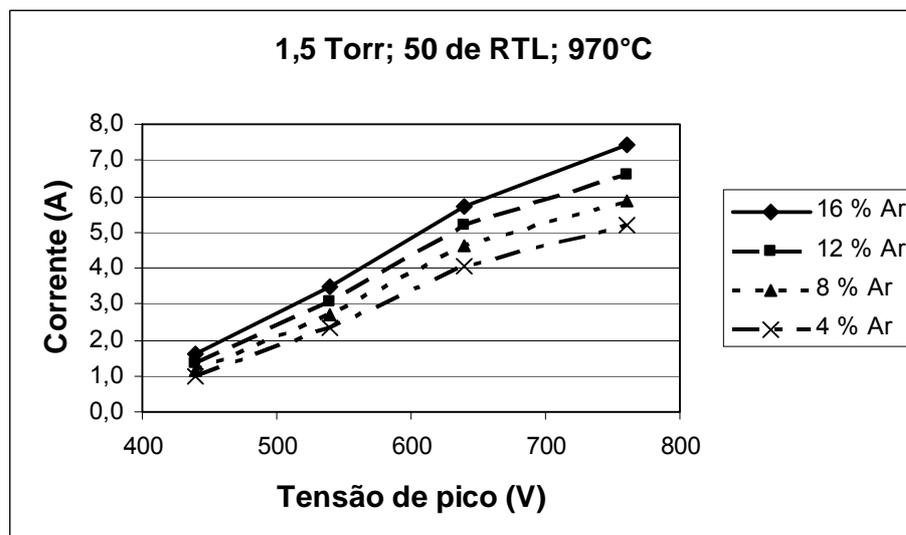
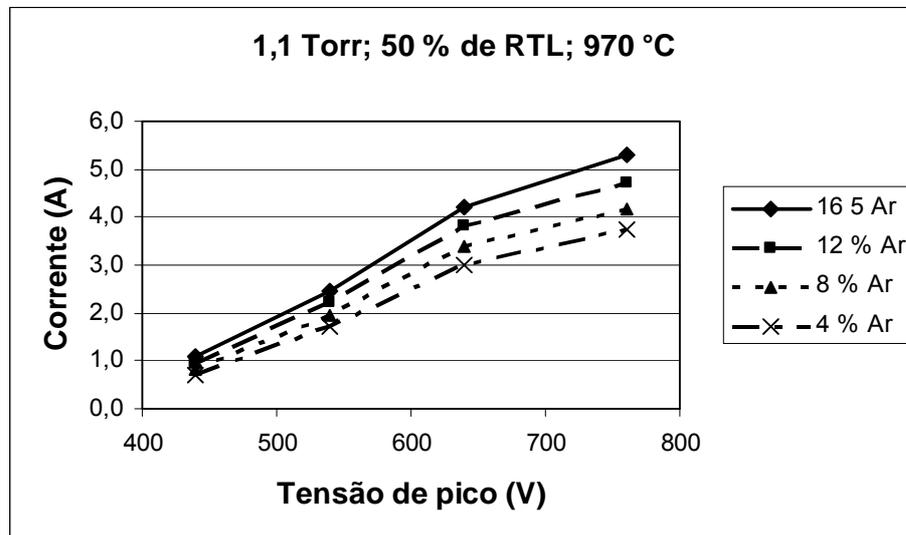
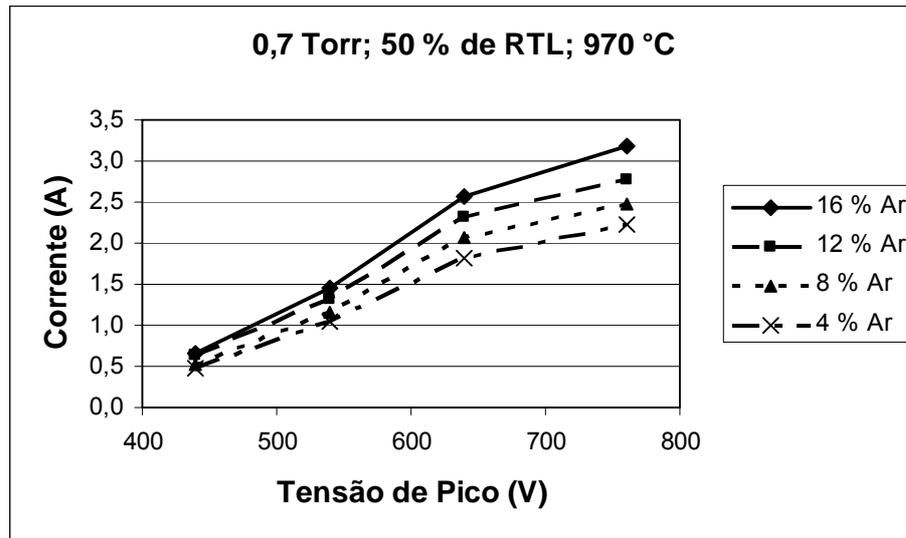


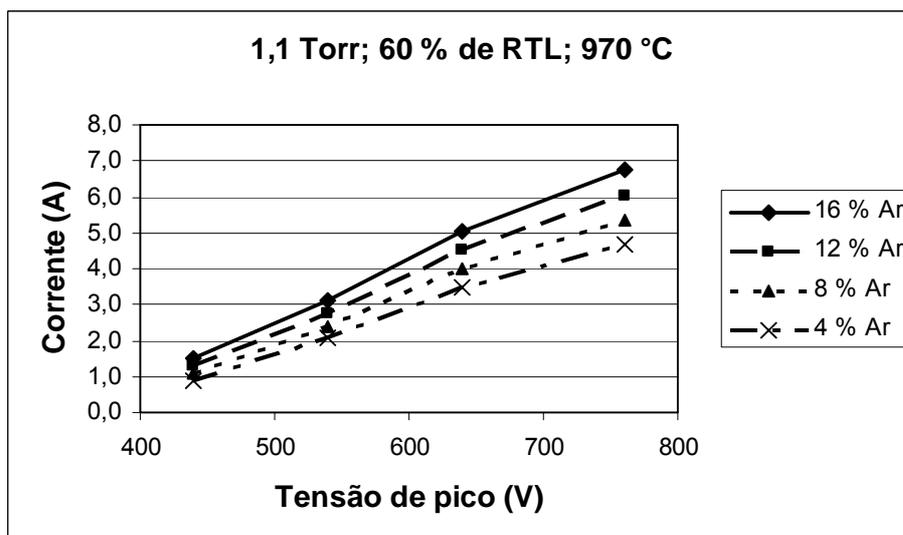
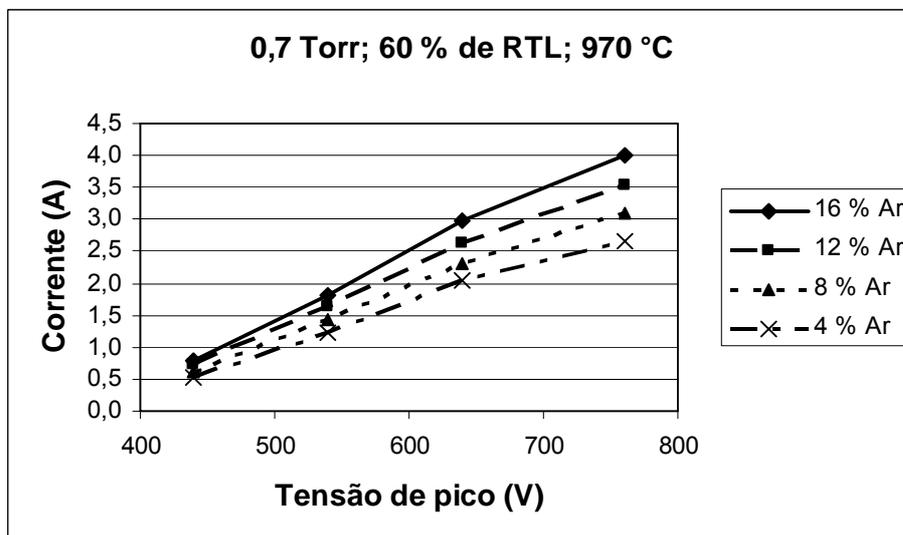
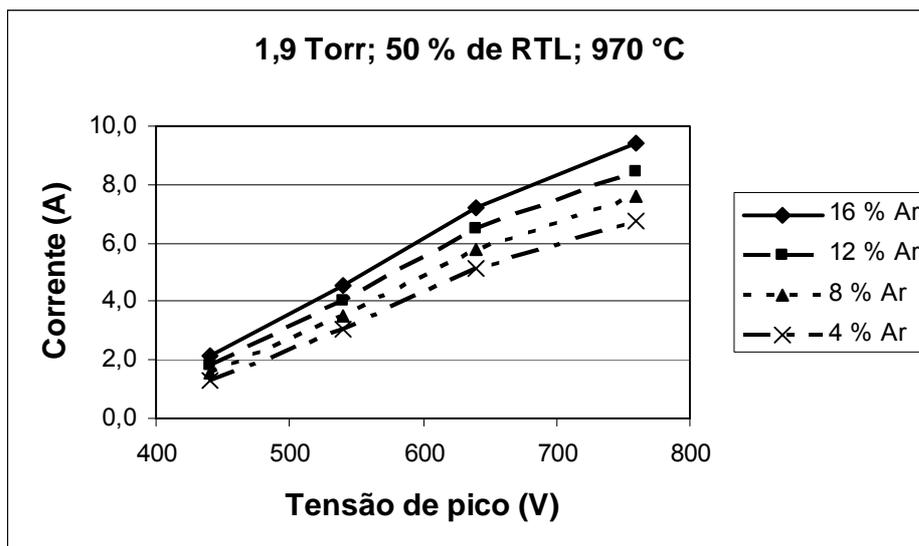


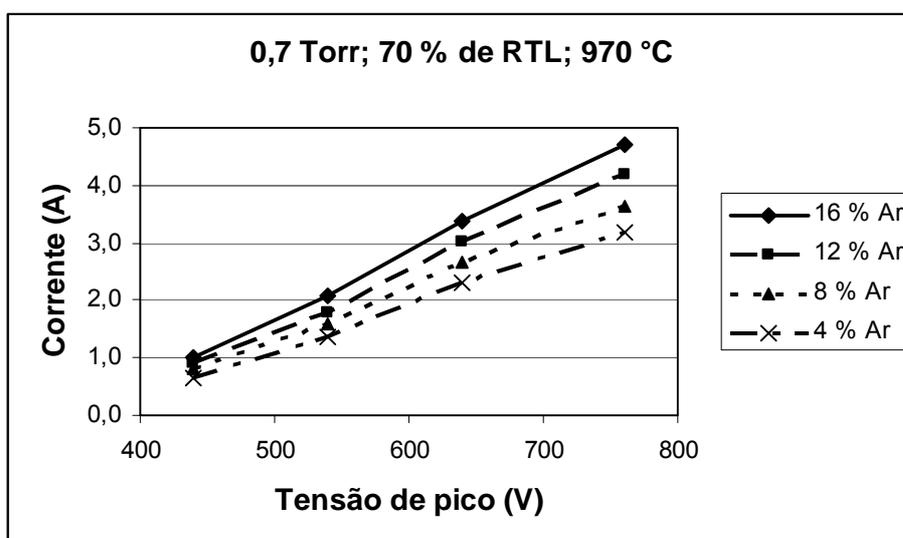
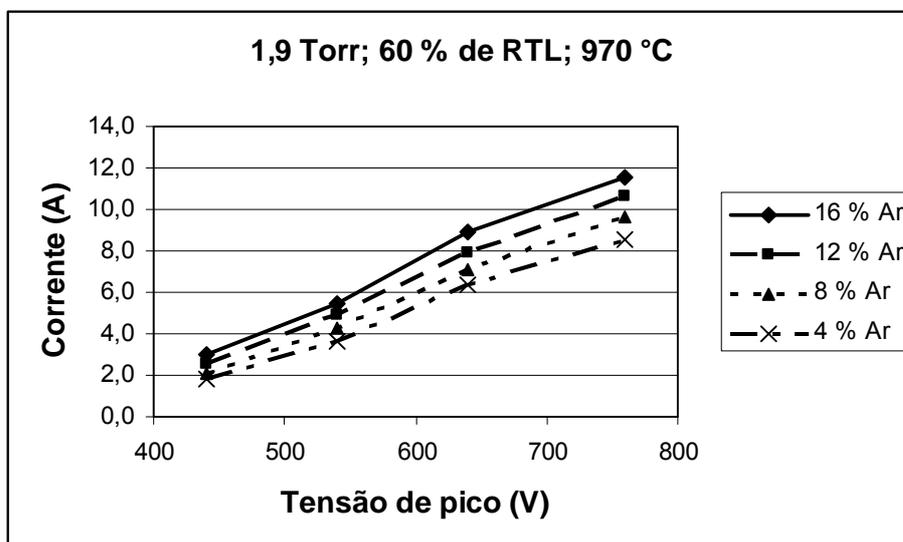
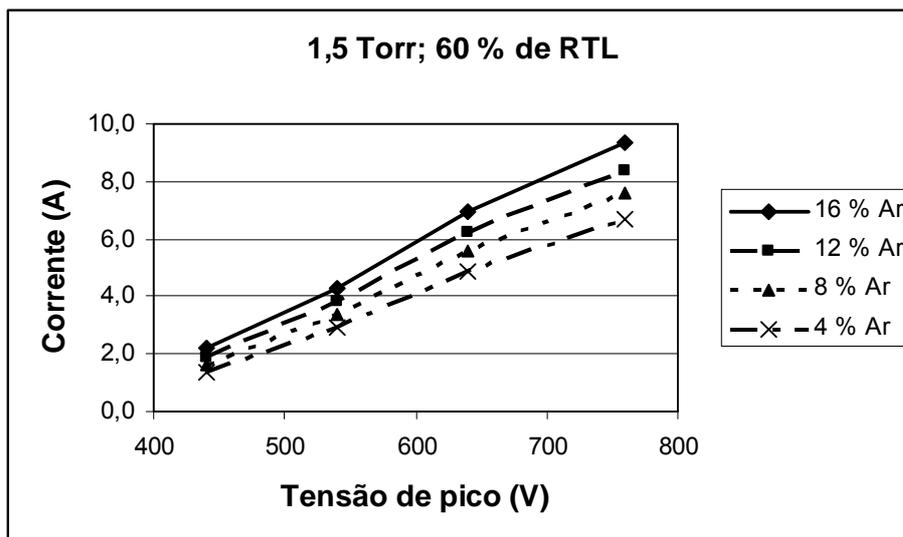


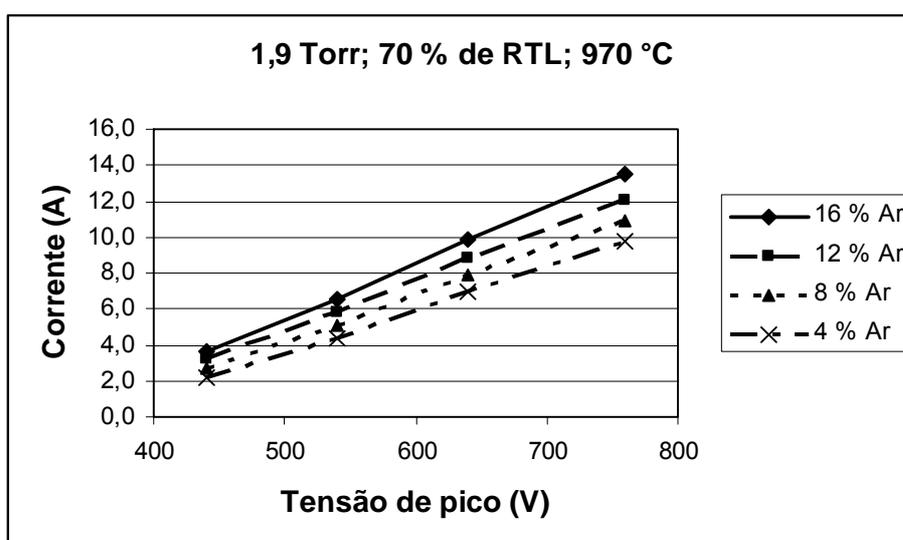
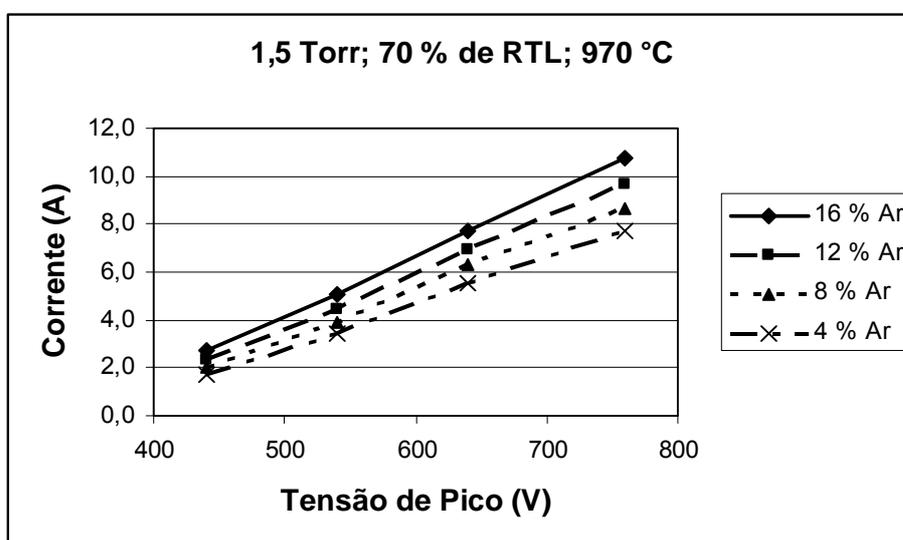
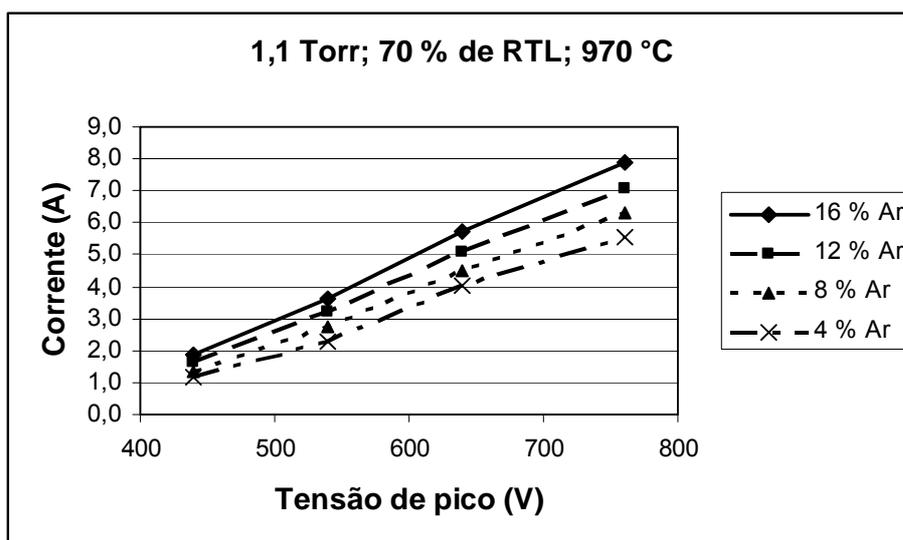


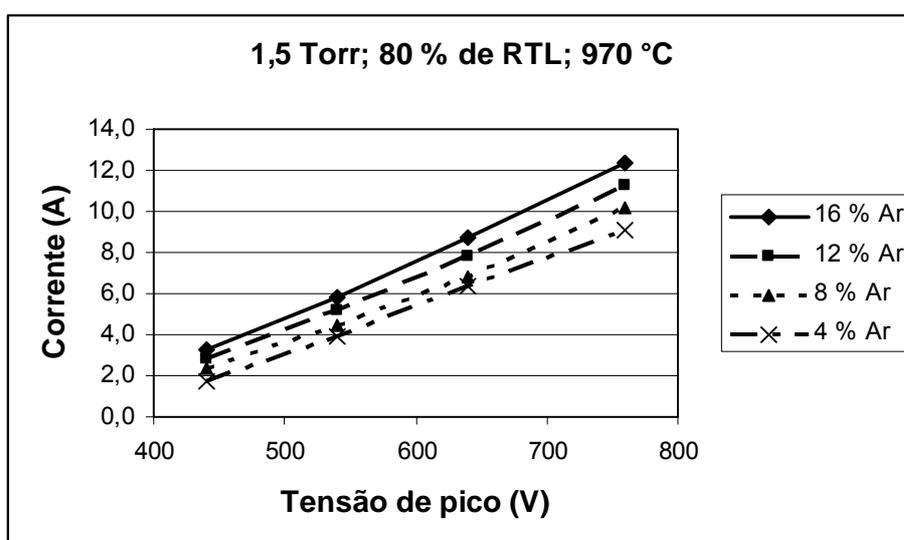
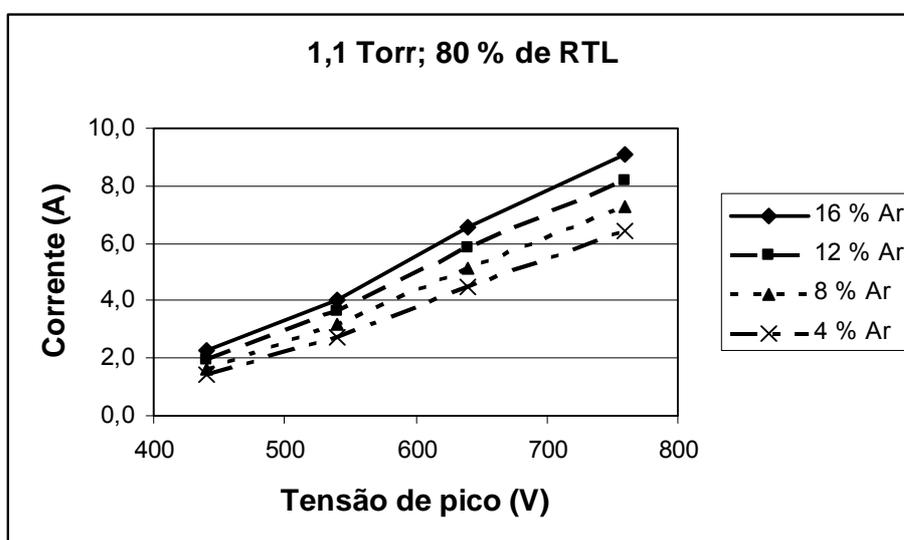
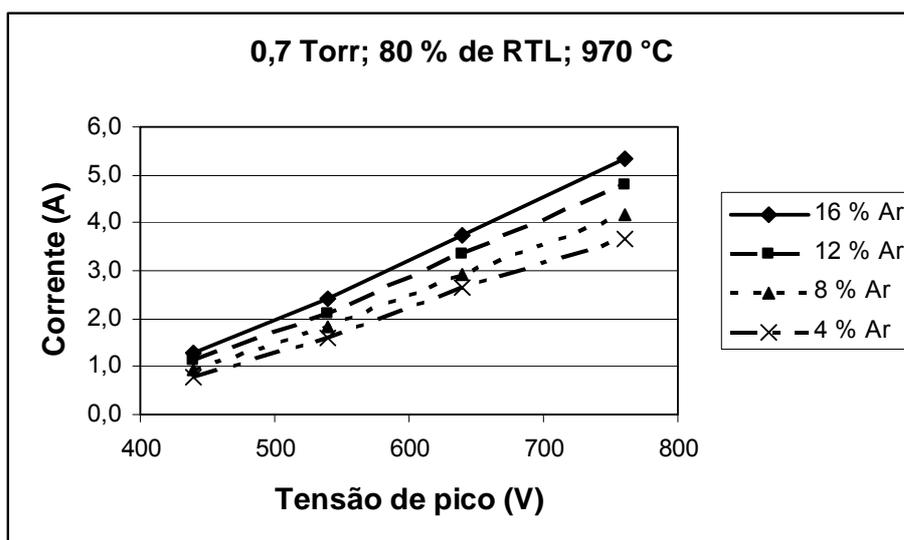


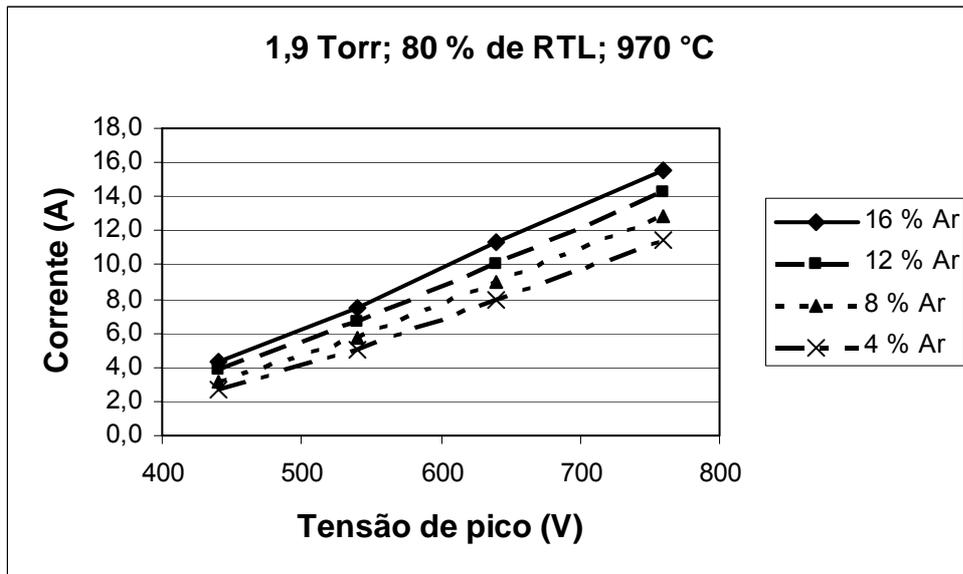












## APÊNDICE 3

## PROGRAMA PARA ANÁLISE MULTIVARIADA

```

FUNCTION DAVI
% MENU QUE POSSIBILITA REALIZAR OS CÁLCULOS DO TRABALHO
K=MENU('TESTE DAVI UTFPR-2006',...
    'REGRESSAO LINEAR MULTIPLA','ANALISE DE VARIANCIA','FIM-
PROGRAMA');
IF K==1
% REGRESSAO LINEAR MÚLTIPLA
LOAD DADOS % CARREGA OS DADOS
X;
DISP('-----')
DISP('* MATRIZ X DE DADOS AMOSTRAIS *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(X)
PAUSE
Y;
DISP('-----')
DISP('* MATRIZ Y DE DADOS AMOSTRAIS *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(Y)
PAUSE
Z=[Y X];
DISP('-----')
DISP('* MATRIZ DE DADOS AMOSTRAIS UTILIZADOS *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(Z)
PAUSE
[N,C]=SIZE(X) % UTILIZOU-SE UMA MATRIZ X DE ORDEM: 256X9
PAUSE
[N1,C1]=SIZE(Y) % UTILIZOU-SE UMA MATRIZ Y DE ORDEM: 256X1
PAUSE
DISP('-----')
DISP('* VETOR DE MÉDIAS DA VARIÁVEL X *')
DISP('-----')
DISP("")
MÉDIA=MEAN(X);
DISP(MÉDIA(:,1:4))
PAUSE
DISP(MÉDIA(:,5:9))
PAUSE
DISP('-----')
DISP('* MÉDIA DA VARIÁVEL Y *')
DISP('-----')
DISP("")
MÉDIA1=MEAN(Y);

```

```

DISP(MÉDIA1)
PAUSE
A=X'*X;
A1=INV(A);
A2=X'*Y;
B=A1*A2;
DISP('-----')
DISP('* MATRIZ X'X *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(A)
PAUSE
DISP('-----')
DISP('* VETOR X'Y *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(A2)
PAUSE
FORMAT LONG
DISP('-----')
DISP('* VETOR B ESTIMADO *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(B)
PAUSE
FORMAT
DAVI

ELSEIF K==2
LOAD DADOS
X;
Y;
[N,C]=SIZE(X);
[N1,C1]=SIZE(Y);
A=X'*X;
A1=INV(A);
A2=X'*Y;
B=A1*A2;
%ANALISE DE VARIANCIA
%GRAUS DE LIBERDADE
%SOMA DE QUADRADOS
%SOMA DE QUADRADOS DEVIDA A REGRESSAO=SQREG
%SOMA DE QUADRADOS DEVIDA AOS RESIDUOS=SQRES
%SOMA DE QUADRADOS TOTAL=SQTOT
%QUADRADO MEDIO=QM
%GRAUS DE LIBERDADE DE REGRESSAO=GLR
%GRAUS DE LIBERDADE DE RESIDUO=GLRS
%GRAUS DE LIBERDADE TOTAL=GLT
%QUADRADO MEDIO REGRESSAO=QMR
%QUADRADO MEDIO RESIDUO=QMRS
%VALOR CALCULADO DE F=F
B=B;

```

```

GLREG=C;
DISP('-----')
DISP('* GRAUS DE LIBERDADE DE REGRESSAO *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(GLREG)
PAUSE
GLTOT=N-1;
DISP('-----')
DISP('* GRAUS DE LIBERDADE TOTAL *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(GLTOT)
PAUSE
GLRES=(GLTOT)-(GLREG);
DISP('-----')
DISP('* GRAUS DE LIBERDADE DE RESIDUO *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(GLRES)
PAUSE
SS1=SUM(Y).*SUM(X(:,1));
SS2=SUM(Y).*SUM(X(:,2));
SS3=SUM(Y).*SUM(X(:,3));
SS4=SUM(Y).*SUM(X(:,4));
SS5=SUM(Y).*SUM(X(:,5));
SS6=SUM(Y).*SUM(X(:,6));
SS7=SUM(Y).*SUM(X(:,7));
SS8=SUM(Y).*SUM(X(:,8));
SY1=SUM(X(:,1).*Y)-(SS1/N);
SY2=SUM(X(:,2).*Y)-(SS2/N);
SY3=SUM(X(:,3).*Y)-(SS3/N);
SY4=SUM(X(:,4).*Y)-(SS4/N);
SY5=SUM(X(:,5).*Y)-(SS5/N);
SY6=SUM(X(:,6).*Y)-(SS6/N);
SY7=SUM(X(:,7).*Y)-(SS7/N);
SY8=SUM(X(:,8).*Y)-(SS8/N);
%SQREG=(SY1*B(2,1)+SY2*B(3,1)+SY3*B(4,1)+SY4*B(5,1)+SY5*B(6,1)+SY6*B(7,1)+
SY7*B(8,1)+SY8*B(9,1));
A1=(Y(1,:).^2);
A2=(Y(2,:).^2);
A3=(Y(3,:).^2);
A4=(Y(4,:).^2);
A5=(Y(5,:).^2);
A6=(Y(6,:).^2);
A7=(Y(7,:).^2);
A8=(Y(8,:).^2);
A10=SUM(SUM(A1)+SUM(A2)+SUM(A3)+SUM(A4)+SUM(A5)+SUM(A6)+SUM(A7)+S
UM(A8));
A11=(Y(1,:));
A12=(Y(2,:));
A13=(Y(3,:));

```

```

A14=(Y(4,:));
A15=(Y(5,:));
A16=(Y(6,:));
A17=(Y(7,:));
A18=(Y(8,:));
A19=SUM(SUM(A11)+SUM(A12)+SUM(A13)+SUM(A14)+SUM(A15)+SUM(A16)+SUM
(A17)+SUM(A18));
SQTOT=A10-(A19/2);
A20=Y'*Y;
A21=B'*X'*Y;
SQRES=A20-A21;
DISP('-----')
DISP('* SOMA DE QUADRADOS DE RESIDUOS *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(SQRES)
PAUSE
DISP('-----')
DISP('* SOMA DE QUADRADOS TOTAL *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(SQTOT)
PAUSE
SQREG=SQTOT-SQRES;
DISP('-----')
DISP('* SOMA DE QUADRADOS DE REGRESSAO *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(SQREG)
PAUSE
QMR=SQREG/GLREG;
QMRS=SQRES/GLRES;
F_ESTATISTICO=ABS(QMR/QMRS);
DISP('-----')
DISP('* VALOR DE F *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(F_ESTATISTICO)
PAUSE
%COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO MULTIPLA
%AVALIA A QUALIDADE DO AJUSTAMENTO OBTIDO
R2=(SQREG/SQTOT)*100;
DISP('-----')
DISP('* PORCENTAGEM EXPLICADA PELA REGRESSAO LINEAR MULTIPLA
AJUSTADA *')
DISP('-----')
DISP("")
DISP(R2)
PAUSE
F_TABELADO=FINV(0.99,GLRES,GLREG);
RESULT=[F_ESTATISTICO F_TABELADO];
%FOI CONSIDERADO UM NIVEL DE SIGNIFICANCIA DE 1%

```

```

%PARA TESTAR A HIPOTESE H0:B0, AO NIVEL DE SIGNIFICANCIA, UTILIZA-SE A
ANALISE DE VARIANCIA
%PARA ESTE TESTE REJEITAMOS A HIPOTESE H0 EM FAVOR DA HIPOTESE
ALTERNATIVA,OU SEJA,
%OS B0 NAO SAO IGUAIS.
DISP('-----');
DISP(' F_ESTATISTICO | F_TABELADO ');
DISP('-----');
DISP(SPRINTF('%15.4F %13.4F \N',RESULT))
PAUSE
IF F_ESTATISTICO>F_TABELADO
DISP('-----');
DISP(['H0 REJEITADO, OU SEJA, OS COEFICIENTES NAO SAO IGUAIS']);
DISP('-----');
PAUSE
ELSE
DISP('-----');
DISP(['H0 NAO-REJEITADO']);
DISP(' ')
DISP(['OU SEJA, ' NUM2STR(F_ESTATISTICO) ' < ' NUM2STR(F_TABELADO)]);
DISP('-----');
PAUSE
END
DAVI

ELSEIF K==3
DISP(' ')
DISP('*****')
DISP('* FIM DO PBF *')
DISP('*****')
DISP("")
END

```

&gt;&gt; DAVI

\* MATRIZ X DE DADOS AMOSTRAIS \*

1.0000	967.8000	2.8000	440.0000	50.0000	0.7000	0.0060	3.9800	0.0900
1.0000	972.0000	2.3000	440.0000	50.0000	0.7020	0.0060	8.0200	0.0600
1.0000	971.6000	2.6000	440.0000	50.0000	0.7000	0.0060	11.9900	0.0900
1.0000	971.6000	2.4000	440.0000	50.0000	0.7000	0.0040	15.9800	0.0700
1.0000	969.9000	2.4000	440.0000	50.0000	1.1010	0.0050	4.0000	0.0600
1.0000	970.7000	2.3000	440.0000	50.0000	1.1020	0.0060	8.0200	0.0900
1.0000	971.4000	2.4000	440.0000	50.0000	1.1010	0.0050	11.9600	0.0500
1.0000	970.9000	2.2000	440.0000	50.0000	1.1000	0.0060	15.9600	0.0700
1.0000	969.8000	2.5000	440.0000	50.0000	1.5000	0.0050	3.9600	0.0800
1.0000	970.8000	2.2000	440.0000	50.0000	1.5000	0.0060	8.0000	0.0800
1.0000	971.4000	2.3000	440.0000	50.0000	1.5010	0.0070	11.9600	0.0800
1.0000	971.1000	2.4000	440.0000	50.0000	1.4990	0.0060	15.9800	0.0800
1.0000	969.4000	2.4000	440.0000	50.0000	1.8990	0.0060	3.9700	0.0800
1.0000	970.9000	2.6000	440.0000	50.0000	1.8980	0.0040	7.9800	0.1000
1.0000	971.4000	2.4000	440.0000	50.0000	1.9000	0.0050	11.9600	0.0700
1.0000	970.5000	2.5000	440.0000	50.0000	1.9010	0.0060	15.9500	0.0600
1.0000	970.4000	2.6000	440.0000	60.0000	0.7010	0.0060	3.9900	0.0800
1.0000	971.1000	2.2000	440.0000	60.0000	0.7010	0.0070	7.9600	0.0900
1.0000	971.1000	2.4000	440.0000	60.0000	0.7000	0.0050	11.9600	0.0800
1.0000	970.4000	2.5000	440.0000	60.0000	0.7000	0.0050	15.9900	0.0500
1.0000	970.5000	2.4000	440.0000	60.0000	1.1020	0.0050	4.0300	0.1000
1.0000	971.1000	2.5000	440.0000	60.0000	1.0990	0.0040	8.0200	0.0600
1.0000	970.9000	2.4000	440.0000	60.0000	1.1000	0.0050	11.9600	0.0800
1.0000	971.0000	2.5000	440.0000	60.0000	1.0990	0.0060	15.9900	0.1000
1.0000	970.2000	2.3000	440.0000	60.0000	1.5010	0.0060	4.0000	0.0600
1.0000	970.4000	2.6000	440.0000	60.0000	1.5000	0.0040	7.9900	0.0800
1.0000	970.1000	2.7000	440.0000	60.0000	1.5000	0.0060	11.9800	0.0900
1.0000	971.2000	2.5000	440.0000	60.0000	1.5000	0.0050	16.0000	0.0600
1.0000	970.6000	2.6000	440.0000	60.0000	1.8990	0.0050	3.9900	0.0700
1.0000	970.7000	2.4000	440.0000	60.0000	1.9010	0.0050	8.0000	0.0900
1.0000	971.0000	2.8000	440.0000	60.0000	1.9020	0.0060	11.9500	0.0600
1.0000	971.1000	2.7000	440.0000	60.0000	1.9020	0.0050	15.9600	0.0600
1.0000	971.2000	2.6000	440.0000	70.0000	0.6990	0.0050	3.9900	0.0700
1.0000	971.2000	2.5000	440.0000	70.0000	0.6980	0.0050	8.0000	0.0800
1.0000	970.7000	2.4000	440.0000	70.0000	0.6980	0.0050	11.9800	0.0800
1.0000	970.9000	2.2000	440.0000	70.0000	0.7000	0.0050	15.9900	0.0700
1.0000	970.8000	2.5000	440.0000	70.0000	1.1000	0.0050	4.0100	0.0800
1.0000	970.8000	2.5000	440.0000	70.0000	1.1000	0.0050	7.9700	0.0900
1.0000	971.1000	2.6000	440.0000	70.0000	1.0980	0.0050	11.9900	0.0800
1.0000	971.2000	2.6000	440.0000	70.0000	1.1020	0.0040	15.9800	0.1000
1.0000	970.7000	2.5000	440.0000	70.0000	1.5010	0.0040	4.0300	0.0700
1.0000	970.7000	2.6000	440.0000	70.0000	1.4980	0.0050	8.0000	0.0700
1.0000	971.2000	2.6000	440.0000	70.0000	1.4980	0.0050	11.9900	0.1000
1.0000	971.1000	2.7000	440.0000	70.0000	1.5000	0.0050	15.9900	0.1100
1.0000	970.9000	2.6000	440.0000	70.0000	1.8990	0.0060	3.9800	0.0900
1.0000	971.0000	2.6000	440.0000	70.0000	1.8970	0.0050	7.9700	0.0800
1.0000	970.7000	2.5000	440.0000	70.0000	1.9000	0.0040	12.0000	0.0800
1.0000	971.2000	2.6000	440.0000	70.0000	1.9010	0.0040	15.9800	0.0700
1.0000	971.1000	2.4000	440.0000	80.0000	0.7020	0.0040	4.0100	0.1100
1.0000	971.2000	2.5000	440.0000	80.0000	0.7000	0.0060	8.0300	0.0700
1.0000	971.3000	2.6000	440.0000	80.0000	0.7020	0.0060	12.0000	0.1000
1.0000	971.9000	2.6000	440.0000	80.0000	0.7000	0.0050	16.0300	0.0600
1.0000	971.2000	2.8000	440.0000	80.0000	1.1010	0.0050	4.0000	0.0700

1.0000	970.3000	2.5000	440.0000	80.0000	1.1010	0.0040	8.0100	0.0700
1.0000	971.2000	2.6000	440.0000	80.0000	1.1000	0.0040	12.0100	0.0700
1.0000	970.9000	2.4000	440.0000	80.0000	1.1000	0.0060	15.9900	0.0700
1.0000	970.8000	2.9000	440.0000	80.0000	1.4990	0.0050	4.0100	0.0700
1.0000	970.2000	2.8000	440.0000	80.0000	1.5010	0.0040	7.9900	0.0700
1.0000	971.1000	2.7000	440.0000	80.0000	1.4980	0.0040	12.0400	0.0800
1.0000	971.2000	2.9000	440.0000	80.0000	1.5010	0.0060	15.9800	0.0900
1.0000	969.9000	2.8000	440.0000	80.0000	1.9000	0.0050	4.0100	0.0800
1.0000	970.7000	2.8000	440.0000	80.0000	1.9000	0.0050	8.0000	0.0800
1.0000	971.2000	2.8000	440.0000	80.0000	1.9000	0.0050	11.9800	0.0900
1.0000	970.5000	3.0000	440.0000	80.0000	1.8990	0.0040	15.9800	0.0800
1.0000	974.1000	3.6000	540.0000	50.0000	0.7020	0.0100	3.9900	0.0700
1.0000	971.5000	2.5000	540.0000	50.0000	0.7000	0.0080	8.0100	0.0900
1.0000	971.0000	2.5000	540.0000	50.0000	0.6990	0.0080	11.9700	0.0600
1.0000	971.0000	2.6000	540.0000	50.0000	0.7000	0.0060	15.9900	0.0900
1.0000	971.0000	2.7000	540.0000	50.0000	1.1000	0.0080	4.0000	0.0700
1.0000	970.9000	2.6000	540.0000	50.0000	1.1020	0.0080	7.9900	0.0700
1.0000	971.3000	2.8000	540.0000	50.0000	1.1030	0.0080	11.9900	0.0700
1.0000	971.0000	2.8000	540.0000	50.0000	1.1010	0.0070	16.0100	0.0600
1.0000	970.7000	2.6000	540.0000	50.0000	1.4990	0.0070	3.9800	0.0600
1.0000	971.0000	3.0000	540.0000	50.0000	1.4970	2.6170	8.0100	0.0800
1.0000	971.5000	3.0000	540.0000	50.0000	1.4980	0.0070	11.9900	0.0900
1.0000	971.5000	3.0000	540.0000	50.0000	1.5000	0.0100	15.9700	0.0900
1.0000	970.4000	2.7000	540.0000	50.0000	1.8980	0.0060	3.9800	0.0500
1.0000	971.4000	2.9000	540.0000	50.0000	1.8990	0.0070	7.9700	0.0800
1.0000	971.5000	3.2000	540.0000	50.0000	1.9020	0.0090	11.9700	0.0800
1.0000	971.8000	3.0000	540.0000	50.0000	1.9010	0.0070	15.9800	0.0600
1.0000	970.7000	2.5000	540.0000	60.0000	0.7020	0.0100	3.9800	0.0700
1.0000	970.7000	2.5000	540.0000	60.0000	0.6990	0.0080	7.9800	0.0900
1.0000	971.1000	2.6000	540.0000	60.0000	0.7010	0.0090	12.0000	0.0800
1.0000	971.2000	2.7000	540.0000	60.0000	0.7000	0.0090	15.9600	0.0900
1.0000	971.1000	2.9000	540.0000	60.0000	1.1030	0.0070	4.0200	0.0900
1.0000	971.0000	3.0000	540.0000	60.0000	1.1010	0.0080	7.9800	0.0900
1.0000	971.1000	3.2000	540.0000	60.0000	1.1000	0.0100	12.0100	0.0700
1.0000	971.4000	3.1000	540.0000	60.0000	1.1010	0.0080	15.9600	0.0800
1.0000	971.0000	3.2000	540.0000	60.0000	1.4970	0.0070	4.0100	0.0600
1.0000	971.0000	3.2000	540.0000	60.0000	1.4970	0.0060	8.0100	0.0800
1.0000	971.4000	3.2000	540.0000	60.0000	1.4990	0.0070	11.9800	0.0700
1.0000	971.4000	2.9000	540.0000	60.0000	1.5010	0.0070	15.9900	0.0700
1.0000	969.4000	3.4000	540.0000	60.0000	1.9000	0.0080	3.9500	0.1000
1.0000	971.3000	3.4000	540.0000	60.0000	1.8980	0.0060	7.9900	0.0900
1.0000	970.3000	3.3000	540.0000	60.0000	1.8990	0.0070	12.0100	0.0600
1.0000	973.6000	3.7000	540.0000	60.0000	1.8960	0.0220	15.9700	0.0900
1.0000	969.8000	3.3000	540.0000	70.0000	0.6980	0.0070	3.9800	0.0800
1.0000	970.3000	2.8000	540.0000	70.0000	0.6980	0.0050	8.0200	0.0900
1.0000	971.4000	2.8000	540.0000	70.0000	0.7020	0.0070	11.9900	0.0900
1.0000	971.7000	3.1000	540.0000	70.0000	0.6990	0.0060	15.9900	0.0600
1.0000	970.6000	3.2000	540.0000	70.0000	1.1010	0.0070	3.9700	0.0700
1.0000	971.9000	3.4000	540.0000	70.0000	1.1010	0.0060	8.0200	0.0900
1.0000	971.7000	3.1000	540.0000	70.0000	1.0980	0.0060	12.0200	0.0600
1.0000	971.5000	3.1000	540.0000	70.0000	1.0980	0.0060	15.9900	0.0800
1.0000	969.5000	3.0000	540.0000	70.0000	1.4990	0.0070	4.0100	0.0900
1.0000	972.0000	3.0000	540.0000	70.0000	1.4990	0.0070	7.9900	0.0700
1.0000	971.8000	3.3000	540.0000	70.0000	1.5000	0.0070	12.0200	0.0500
1.0000	971.7000	3.6000	540.0000	70.0000	1.4990	0.0080	15.9900	0.0700
1.0000	969.0000	3.5000	540.0000	70.0000	1.8990	0.0070	4.0100	0.1000
1.0000	972.9000	3.1000	540.0000	70.0000	1.9000	0.0080	8.0100	0.0900

1.0000	971.3000	3.5000	540.0000	70.0000	1.8980	0.0070	12.0000	0.1000
1.0000	971.8000	3.3000	540.0000	70.0000	1.9000	0.0070	16.0200	0.0800
1.0000	970.9000	2.8000	540.0000	80.0000	0.7010	0.0070	3.9900	0.0800
1.0000	971.5000	3.0000	540.0000	80.0000	0.7000	0.0070	8.0200	0.1000
1.0000	971.2000	3.1000	540.0000	80.0000	0.6990	0.0060	11.9800	0.0600
1.0000	971.7000	3.2000	540.0000	80.0000	0.7010	0.0060	16.0100	0.0600
1.0000	971.1000	2.9000	540.0000	80.0000	1.1010	0.0070	3.9900	0.0900
1.0000	971.2000	3.0000	540.0000	80.0000	1.1020	0.0080	8.0100	0.0600
1.0000	971.8000	3.3000	540.0000	80.0000	1.0990	0.0050	11.9900	0.0500
1.0000	970.8000	3.2000	540.0000	80.0000	1.0990	0.0040	15.9900	0.0700
1.0000	970.8000	2.7000	540.0000	80.0000	1.4980	0.0060	4.0000	0.0700
1.0000	970.9000	3.4000	540.0000	80.0000	1.5000	0.0060	7.9900	0.0800
1.0000	971.6000	3.3000	540.0000	80.0000	1.4980	0.0050	12.0200	0.1100
1.0000	971.3000	3.6000	540.0000	80.0000	1.4980	0.0070	15.9800	0.0800
1.0000	970.9000	3.6000	540.0000	80.0000	1.9010	0.0060	4.0200	0.0600
1.0000	971.2000	3.4000	540.0000	80.0000	1.9000	0.0060	7.9900	0.1000
1.0000	970.7000	3.9000	540.0000	80.0000	1.9000	0.0050	11.9900	0.1100
1.0000	971.1000	3.1000	540.0000	80.0000	1.8980	0.0050	15.9900	0.1000
1.0000	975.6000	5.8000	640.0000	50.0000	0.6990	0.0110	4.0400	0.0900
1.0000	972.5000	3.1000	640.0000	50.0000	0.7010	0.0090	8.0100	0.0700
1.0000	971.4000	3.3000	640.0000	50.0000	0.7010	0.0090	12.0300	0.0500
1.0000	971.6000	3.5000	640.0000	50.0000	0.7030	0.0120	16.0100	0.0700
1.0000	970.8000	3.3000	640.0000	50.0000	1.1000	0.0110	4.0600	0.0900
1.0000	971.8000	3.5000	640.0000	50.0000	1.1010	0.0090	8.0400	0.0700
1.0000	972.0000	3.4000	640.0000	50.0000	1.1020	0.0130	12.0400	0.0800
1.0000	971.7000	3.4000	640.0000	50.0000	1.0970	0.0080	16.0300	0.0800
1.0000	970.7000	3.7000	640.0000	50.0000	1.4990	0.0100	4.0200	0.0900
1.0000	971.7000	3.7000	640.0000	50.0000	1.5000	0.0100	8.0300	0.0700
1.0000	972.5000	3.9000	640.0000	50.0000	1.4960	0.0080	12.0300	0.0700
1.0000	971.9000	3.8000	640.0000	50.0000	1.4960	0.0080	16.0500	0.0800
1.0000	972.1000	3.8000	640.0000	50.0000	1.8980	0.0090	4.0100	0.0900
1.0000	972.2000	3.7000	640.0000	50.0000	1.9010	0.0110	8.0400	0.0500
1.0000	972.1000	4.1000	640.0000	50.0000	1.8970	0.0090	12.0200	0.0600
1.0000	972.7000	4.1000	640.0000	50.0000	1.8990	0.0090	16.0200	0.0800
1.0000	971.4000	3.1000	640.0000	60.0000	0.7020	0.0100	4.0400	0.0900
1.0000	971.9000	3.6000	640.0000	60.0000	0.6980	0.0080	8.0200	0.0700
1.0000	971.5000	3.5000	640.0000	60.0000	0.6990	0.0100	12.0000	0.0600
1.0000	971.4000	3.7000	640.0000	60.0000	0.7010	0.0110	16.0600	0.0900
1.0000	971.7000	3.8000	640.0000	60.0000	1.1080	0.0110	3.9900	0.1000
1.0000	971.6000	4.2000	640.0000	60.0000	1.0970	0.0080	8.0500	0.0800
1.0000	971.4000	3.9000	640.0000	60.0000	1.0990	0.0080	12.0300	0.0900
1.0000	971.4000	4.2000	640.0000	60.0000	1.1000	0.0090	16.0200	0.0800
1.0000	972.0000	3.9000	640.0000	60.0000	1.5040	0.0110	4.0000	0.0900
1.0000	971.8000	4.1000	640.0000	60.0000	1.4990	0.0120	8.0100	0.0800
1.0000	972.3000	4.4000	640.0000	60.0000	1.5000	0.0110	12.0400	0.0700
1.0000	972.1000	4.6000	640.0000	60.0000	1.5000	0.0090	16.0100	0.0900
1.0000	971.6000	4.4000	640.0000	60.0000	1.8990	0.0080	4.0300	0.0800
1.0000	971.9000	4.8000	640.0000	60.0000	1.8980	0.0090	8.0200	0.0800
1.0000	972.4000	4.4000	640.0000	60.0000	1.8980	0.0080	12.0200	0.0800
1.0000	971.8000	5.1000	640.0000	60.0000	1.9010	0.0080	16.0100	0.0900
1.0000	972.5000	3.4000	640.0000	70.0000	0.7020	0.0070	4.0200	0.0700
1.0000	971.5000	3.5000	640.0000	70.0000	0.7030	0.0080	8.0400	0.0800
1.0000	971.5000	3.7000	640.0000	70.0000	0.7040	0.0080	12.0000	0.1200
1.0000	971.1000	3.6000	640.0000	70.0000	0.7010	0.0110	15.9900	0.0700
1.0000	970.8000	3.7000	640.0000	70.0000	1.1010	0.0090	4.0100	0.0700
1.0000	972.2000	4.5000	640.0000	70.0000	1.0990	0.0110	7.9700	0.0900
1.0000	971.8000	4.1000	640.0000	70.0000	1.1000	0.0070	12.0200	0.0800

1.0000	972.6000	4.0000	640.0000	70.0000	1.1040	0.0090	16.0100	0.0800
1.0000	971.4000	4.0000	640.0000	70.0000	1.4990	0.0080	4.0500	0.0900
1.0000	972.9000	4.5000	640.0000	70.0000	1.5010	0.0090	8.0200	0.0900
1.0000	971.6000	4.5000	640.0000	70.0000	1.5000	0.0090	12.0100	0.0900
1.0000	972.3000	4.8000	640.0000	70.0000	1.5000	0.0090	16.0100	0.0800
1.0000	970.9000	4.8000	640.0000	70.0000	1.9000	0.0070	4.0000	0.0800
1.0000	971.2000	4.9000	640.0000	70.0000	1.8980	0.0090	8.0300	0.0900
1.0000	972.1000	4.6000	640.0000	70.0000	1.9030	0.0070	12.0100	0.0800
1.0000	971.6000	4.8000	640.0000	70.0000	1.9010	0.0100	16.0300	0.0400
1.0000	972.7000	3.5000	640.0000	80.0000	0.7000	0.0090	3.9900	0.0900
1.0000	971.5000	3.5000	640.0000	80.0000	0.7020	0.0080	8.0100	0.0700
1.0000	971.9000	3.8000	640.0000	80.0000	0.7000	0.0080	12.0300	0.0800
1.0000	972.1000	3.8000	640.0000	80.0000	0.6990	0.0070	16.0100	0.0700
1.0000	971.6000	4.1000	640.0000	80.0000	1.0990	0.0090	4.0500	0.0700
1.0000	972.3000	4.3000	640.0000	80.0000	1.1000	0.0070	8.0000	0.0500
1.0000	972.5000	4.7000	640.0000	80.0000	1.1010	0.0070	12.0100	0.0800
1.0000	972.4000	4.8000	640.0000	80.0000	1.1020	0.0090	15.9800	0.0800
1.0000	972.4000	4.8000	640.0000	80.0000	1.4990	0.0070	4.0500	0.0900
1.0000	972.9000	4.5000	640.0000	80.0000	1.4980	0.0070	8.0200	0.0900
1.0000	972.0000	4.8000	640.0000	80.0000	1.5010	0.0070	11.9900	0.0600
1.0000	971.7000	4.6000	640.0000	80.0000	1.5010	0.0070	16.0000	0.0900
1.0000	972.7000	4.9000	640.0000	80.0000	1.9020	0.0080	4.0300	0.0700
1.0000	972.2000	5.0000	640.0000	80.0000	1.8990	0.0080	8.0400	0.0900
1.0000	972.6000	5.2000	640.0000	80.0000	1.9000	0.0070	12.0100	0.0700
1.0000	972.6000	5.4000	640.0000	80.0000	1.9020	0.0080	16.0100	0.0900
1.0000	971.5000	3.0000	760.0000	50.0000	0.6980	0.0100	4.0100	0.0600
1.0000	971.8000	3.0000	760.0000	50.0000	0.6990	0.0110	8.0500	0.0700
1.0000	972.2000	3.4000	760.0000	50.0000	0.6990	0.0110	12.0200	0.0900
1.0000	971.9000	3.3000	760.0000	50.0000	0.6950	0.0070	16.0400	0.0800
1.0000	971.3000	3.7000	760.0000	50.0000	1.1020	0.0100	3.9900	0.0700
1.0000	971.6000	3.9000	760.0000	50.0000	1.0970	0.0100	8.0100	0.0700
1.0000	972.2000	3.7000	760.0000	50.0000	1.1010	0.0100	12.0100	0.0800
1.0000	972.3000	3.9000	760.0000	50.0000	1.0980	0.0100	16.0200	0.0700
1.0000	970.8000	3.3000	760.0000	50.0000	1.4980	0.0090	4.0300	0.0700
1.0000	972.0000	4.2000	760.0000	50.0000	1.4990	0.0100	8.0300	0.0700
1.0000	972.3000	4.2000	760.0000	50.0000	1.5010	0.0090	12.0200	0.0800
1.0000	972.8000	4.6000	760.0000	50.0000	1.5010	0.0110	16.0400	0.0900
1.0000	971.5000	4.1000	760.0000	50.0000	1.9020	0.0110	4.0200	0.0900
1.0000	972.5000	4.3000	760.0000	50.0000	1.9020	0.0120	8.0300	0.0600
1.0000	973.1000	4.1000	760.0000	50.0000	1.9000	0.0100	12.0100	0.0600
1.0000	972.9000	4.4000	760.0000	50.0000	1.8990	0.0110	16.0200	0.0900
1.0000	971.9000	3.1000	760.0000	60.0000	0.7010	0.0080	4.0500	0.0800
1.0000	971.4000	3.6000	760.0000	60.0000	0.7020	0.0110	8.0600	0.0800
1.0000	971.9000	3.6000	760.0000	60.0000	0.7040	0.0100	12.0200	0.0600
1.0000	971.9000	3.7000	760.0000	60.0000	0.7000	0.0110	16.0100	0.0600
1.0000	970.8000	3.9000	760.0000	60.0000	1.1000	0.0080	4.0300	0.0900
1.0000	972.0000	4.2000	760.0000	60.0000	1.0970	0.0100	8.0000	0.0700
1.0000	971.8000	4.6000	760.0000	60.0000	1.0990	0.0090	12.0200	0.0700
1.0000	972.1000	5.0000	760.0000	60.0000	1.0990	0.0090	16.0000	0.0800
1.0000	972.1000	4.4000	760.0000	60.0000	1.4990	0.0090	4.0600	0.0700
1.0000	970.3000	5.1000	760.0000	60.0000	1.4990	0.0100	8.0300	0.0900
1.0000	970.7000	5.8000	760.0000	60.0000	1.5000	0.0100	12.0300	0.1000
1.0000	972.0000	5.5000	760.0000	60.0000	1.4980	0.0080	16.0200	0.1000
1.0000	970.5000	5.7000	760.0000	60.0000	1.9010	0.0120	4.0300	0.0700
1.0000	971.5000	5.4000	760.0000	60.0000	1.9040	0.0080	8.0500	0.0900
1.0000	972.7000	5.8000	760.0000	60.0000	1.9000	0.0100	12.0000	0.0700
1.0000	973.6000	5.2000	760.0000	60.0000	1.9040	0.0100	16.0200	0.1000

1.0000	973.6000	3.4000	760.0000	70.0000	0.6980	0.0080	4.0600	0.0600
1.0000	972.3000	3.6000	760.0000	70.0000	0.7020	0.0070	8.0500	0.0700
1.0000	972.2000	3.8000	760.0000	70.0000	0.7020	0.0090	12.0200	0.0700
1.0000	972.2000	4.5000	760.0000	70.0000	0.6980	0.0090	16.0300	0.0800
1.0000	971.5000	4.4000	760.0000	70.0000	1.1030	0.0110	4.0300	0.1000
1.0000	971.9000	5.0000	760.0000	70.0000	1.0970	0.0080	8.0100	0.0800
1.0000	972.5000	5.1000	760.0000	70.0000	1.1010	0.0080	12.0100	0.0800
1.0000	972.4000	5.5000	760.0000	70.0000	1.1000	0.0090	16.0200	0.0700
1.0000	971.1000	5.1000	760.0000	70.0000	1.4980	0.0070	4.0600	0.0800
1.0000	972.2000	5.1000	760.0000	70.0000	1.4970	0.0100	8.0100	0.0600
1.0000	972.7000	5.9000	760.0000	70.0000	1.4970	0.0090	12.0000	0.0900
1.0000	973.7000	5.6000	760.0000	70.0000	1.5000	0.0090	15.9900	0.0600
1.0000	971.8000	6.2000	760.0000	70.0000	1.8990	0.0100	4.0500	0.0800
1.0000	971.7000	7.1000	760.0000	70.0000	1.9010	0.0100	8.0100	0.0800
1.0000	972.4000	6.6000	760.0000	70.0000	1.9010	0.0080	12.0200	0.0700
1.0000	974.6000	6.5000	760.0000	70.0000	1.9010	0.0090	16.0200	0.0900
1.0000	972.5000	3.7000	760.0000	80.0000	0.6990	0.0070	4.0100	0.0900
1.0000	971.9000	4.3000	760.0000	80.0000	0.7000	0.0070	8.0100	0.0800
1.0000	971.9000	4.4000	760.0000	80.0000	0.6970	0.0080	12.0200	0.0800
1.0000	972.3000	4.3000	760.0000	80.0000	0.7000	0.0090	16.0000	0.0800
1.0000	972.2000	4.5000	760.0000	80.0000	1.1010	0.0080	4.0300	0.0700
1.0000	972.6000	5.9000	760.0000	80.0000	1.1030	0.0080	8.0400	0.0800
1.0000	972.8000	5.8000	760.0000	80.0000	1.1030	0.0090	12.0100	0.0700
1.0000	972.8000	6.2000	760.0000	80.0000	1.1020	0.0050	16.0200	0.0600
1.0000	973.5000	5.6000	760.0000	80.0000	1.4990	0.0090	4.0300	0.0900
1.0000	972.8000	7.1000	760.0000	80.0000	1.5020	0.0080	8.0100	0.0700
1.0000	973.5000	6.7000	760.0000	80.0000	1.5030	0.0080	12.0000	0.0800
1.0000	974.4000	7.2000	760.0000	80.0000	1.5010	0.0080	15.9900	0.0700
1.0000	973.4000	7.1000	760.0000	80.0000	1.9000	0.0090	4.0500	0.0800
1.0000	973.8000	7.8000	760.0000	80.0000	1.9000	0.0080	7.9900	0.0900
1.0000	980.6000	7.8000	760.0000	80.0000	1.9030	0.0060	12.0200	0.0800
1.0000	974.4000	7.9000	760.0000	80.0000	1.9010	0.0070	16.0100	0.0800

-----  
 \* MATRIZ Y DE DATOS AMOSTRAIS \*  
 -----

0.4700  
 0.5300  
 0.6500  
 0.6700  
 0.7200  
 0.8100  
 0.9500  
 1.1000  
 0.9700  
 1.1500  
 1.3700  
 1.6200  
 1.3100  
 1.5500  
 1.8200  
 2.1400  
 0.5200  
 0.6200  
 0.7200  
 0.7900

0.8900  
1.0900  
1.3100  
1.5300  
1.3800  
1.6200  
1.9000  
2.2000  
1.8100  
2.1200  
2.5800  
3.0400  
0.6700  
0.8100  
0.9000  
1.0100  
1.1500  
1.3600  
1.6200  
1.8700  
1.7000  
2.0300  
2.3200  
2.7100  
2.2200  
2.6700  
3.1700  
3.6600  
0.7900  
0.9500  
1.1200  
1.2700  
1.4300  
1.6200  
1.9300  
2.2400  
2.0900  
2.3600  
2.7800  
3.2600  
2.6800  
3.1900  
3.8100  
4.3600  
1.0500  
1.1700  
1.3100  
1.4700  
1.7000  
1.9600  
2.2300  
2.4700  
2.3600  
2.7000  
3.0800  
3.4900  
3.0500

3.5200  
4.0300  
4.5700  
1.2200  
1.4200  
1.6300  
1.8200  
2.0900  
2.3900  
2.7400  
3.1000  
2.9100  
3.3700  
3.8300  
4.3000  
3.6800  
4.3100  
4.9000  
5.5000  
1.3800  
1.5900  
1.8000  
2.0800  
2.3000  
2.7500  
3.1900  
3.6100  
3.4000  
3.9300  
4.4800  
5.0400  
4.4100  
5.0700  
5.8300  
6.5000  
1.5900  
1.8200  
2.1200  
2.4200  
2.7400  
3.1600  
3.6500  
4.0500  
3.9100  
4.4600  
5.1800  
5.8500  
5.0300  
5.7600  
6.7000  
7.4900  
1.8100  
2.0700  
2.3200  
2.5700  
2.9900  
3.3900

3.8100  
4.2100  
4.0700  
4.6000  
5.1700  
5.7200  
5.1300  
5.8000  
6.5100  
7.2200  
2.0300  
2.3200  
2.6300  
2.9800  
3.5000  
4.0000  
4.5200  
5.0200  
4.8800  
5.5600  
6.2400  
6.9500  
6.3300  
7.0800  
7.9300  
8.9300  
2.3100  
2.6500  
3.0100  
3.3600  
4.0300  
4.5100  
5.0800  
5.7300  
5.5000  
6.3400  
6.9200  
7.6800  
6.9600  
7.9100  
8.8600  
9.8800  
2.6400  
2.9300  
3.3300  
3.7500  
4.4600  
5.1300  
5.8600  
6.5600  
6.3500  
6.8000  
7.8100  
8.6900  
7.9300  
9.0100  
10.1000

11.2900  
2.2200  
2.4800  
2.7800  
3.1700  
3.7500  
4.1800  
4.7000  
5.2900  
5.2000  
5.8800  
6.6100  
7.4200  
6.7300  
7.6000  
8.4700  
9.4400  
2.6700  
3.1000  
3.5400  
3.9900  
4.7000  
5.3500  
6.0200  
6.7400  
6.6900  
7.5800  
8.3600  
9.3300  
8.5900  
9.6100  
10.6200  
11.5100  
3.1800  
3.6400  
4.1800  
4.7100  
5.5400  
6.3000  
7.1000  
7.9200  
7.7100  
8.6400  
9.6800  
10.7700  
9.8000  
10.8900  
12.1000  
13.4800  
3.6500  
4.1700  
4.7800  
5.3400  
6.4300  
7.2500  
8.2000  
9.0700

9.0500  
 10.1800  
 11.2300  
 12.3900  
 11.5000  
 12.8400  
 14.2500  
 15.4900

n = 256

c = 9

n1 = 256

c1 = 1

-----  
 \* VETOR DE MÉDIAS DA VARIÁVEL X \*  
 -----

1.0000 971.6004 3.6707 595.0000  
 65.0000 1.3000 0.0178 10.0064 0.0781

-----  
 \* MÉDIA DA VARIÁVEL Y \*  
 -----

4.4055

-----  
 \* MATRIZ X'X \*  
 -----

1.0e+008 \*

0.0000	0.0025	0.0000	0.0015	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0025	2.4167	0.0091	1.4801	0.1617	0.0032	0.0000	0.0249	0.0002
0.0000	0.0091	0.0000	0.0059	0.0006	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000
0.0015	1.4801	0.0059	0.9423	0.0990	0.0020	0.0000	0.0152	0.0001
0.0002	0.1617	0.0006	0.0990	0.0111	0.0002	0.0000	0.0017	0.0000
0.0000	0.0032	0.0000	0.0020	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0249	0.0001	0.0152	0.0017	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000
0.0000	0.0002	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

-----  
 \* VETOR X'Y \*  
 -----

1.0e+006 \*

0.0011  
 1.0963  
 0.0050  
 0.7349

0.0756  
 0.0017  
 0.0000  
 0.0120  
 0.0001

-----  
 \* VETOR B ESTIMADO \*  
 -----

-84.03969231886822  
 0.07494075823092  
 1.31536053353741  
 0.00711470585116  
 0.03216353735496  
 2.61137755895761  
 -0.08606402212615  
 0.10117935468473  
 0.95706204572730

-----  
 \* GRAUS DE LIBERDADE DE REGRESSAO \*  
 -----

9

-----  
 \* GRAUS DE LIBERDADE TOTAL \*  
 -----

255

-----  
 \* GRAUS DE LIBERDADE DE RESIDUO \*  
 -----

246

-----  
 \* SOMA DE QUADRADOS DE RESIDUOS \*  
 -----

88.7395

-----  
 \* SOMA DE QUADRADOS TOTAL \*  
 -----

1.7102

-----  
 \* SOMA DE QUADRADOS DE REGRESSAO \*  
 -----

-87.0293

-----  
 \* VALOR DE F \*  
 -----

26.8066

-----  
\* PORCENTAGEM EXPLICADA PELA REGRESSAO LINEAR MULTIPLA AJUSTADA \*  
-----

-5.0888e+003

-----  
F\_ESTADISTICO | F\_TABELADO  
-----

26.8066    4.3533

-----  
H0 REJEITADO, ou seja, os coeficientes não são iguais.  
-----

\*\*\*\*\*

\* FIM DO PBF \*

\*\*\*\*\*

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)