



## **EXTRAÇÃO DE PARAFINA E SINTERIZAÇÃO POR PLASMA DE PEÇAS METÁLICAS INJETADAS**

### **SANTOS, M.A.**

Departamento de Engenharia Mecânica - Centro Tecnológico; LabMat  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis / SC, Brasil - 88040-900  
E-Mail: tuca@floripa.com.br

### **NEIVOCK, M.P.**

Departamento de Engenharia Mecânica - Centro Tecnológico; LabMat  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis / SC, Brasil - 88040-900  
E-Mail: matufsc@hotmail.com

### **MALISKA, A.M.**

Departamento de Engenharia Mecânica - Centro Tecnológico; LabMat  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis / SC, Brasil - 88040-900  
E-Mail: ana@materiais.ufsc.br

### **MUZART, J.L.R.**

Departamento de Engenharia Mecânica - Centro Tecnológico; LabMat  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis / SC, Brasil - 88040-900  
E-Mail: muzart@materiais.ufsc.br

### **Resumo**

*Neste trabalho, é mostrado a viabilidade do uso da tecnologia do plasma para a remoção da parafina e sinterização em peças metálicas injetadas. As amostras, injetadas na proporção de 46% Vol. de ferro puro e 54% Vol. de parafina, foram tratadas em descarga luminescente anormal de mistura gasosa: Ar, H<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. A descarga elétrica foi gerada em configuração anodo-catodo confinado com as amostras colocadas sobre o anodo. As amostras foram caracterizadas por medidas de perda de massa e correlacionado com os parâmetros do plasma. Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que a descarga de hidrogênio mantendo a temperatura em 400 °C durante 120 minutos é a mais eficiente para a remoção da parafina das amostras metálicas injetadas. Após a retirada da parafina, a sinterização foi realizada com a amostra colocada em um suporte, o qual trabalhou como o catodo numa descarga de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub> a uma pressão de 1330 Pa (10 Torr) durante 30 minutos. Caracterização das amostras sinterizadas mostrou que a tecnologia de plasma resulta em um processo eficiente.*

**Palavras-chaves:** *Moldagem de pós por injeção, plasma, extração de parafina, sinterização.*

## 1. INTRODUÇÃO

A tecnologia do plasma aplicada na metalurgia do pó, especialmente na sinterização foi descrita recentemente pelos trabalhos (Muzart et al., 1997; Batista et al., 1998 e 1999) demonstram que a sinterização foi realizada com sucesso usando uma descarga luminescente anormal de uma mistura de gás que consiste de 80% argônio + 20% hidrogênio. A amostra foi colocada em suporte o qual trabalhou como o catodo da descarga. O aquecimento foi obtido pelo bombardeamento de íons e nêutrons rápidos. Foi observado (Muzart et al., 1997) que a sinterização foi ativado pela presença de hidrogênio atômico reativo que produziu uma redução eficiente de óxidos do metal. Além disso, o bombardeamento de íons na amostra produz *sputtering* e a deposição de átomos, acrescido de um aumento de difusão dos átomos na superfície e resultou assim na ativação dos mecanismos de sinterização de superfície conforme estudo realizado por Bastista et al. (1998, 1999). Segundo German et al. (1987,1991), o processo de moldagem de pós por injeção caracteriza-se pela obtenção de pequenas peças com geometria complexa. Essas peças são praticamente impossíveis de se obter pela metalurgia convencional do pó. A etapa crítica neste processo é a remoção de ligantes. Estudos realizados por Angermann et al. (1994,1995) os métodos comumente usados são: remoção química, catalítica e a vácuo, sendo que estes métodos necessitam de tempo muito elevado (6 a 18 horas), alto consumo de energia e reagentes normalmente poluentes. Nestes processos usa-se um solvente (hexano, heptano, octano tetracloreto de carbono) para dissolver os componentes do ligante de baixo peso específico (ceras, óleos e parafinas) com aquecimento resistivo. Vários trabalhos (Lin et al., 1989, 1998) mostram que o tempo da extração dos ligantes via térmica é reduzido, no entanto, o processo apresenta limitações econômicas e não é adequada em todas as aplicações. Além disto, pode ocorrer dano nas peças durante a transferência destas para os fornos de sinterização conforme estudos realizados por Hwang et al. (1997). Quando a extração da parafina e a sinterização são realizadas em um reator de plasma, com a amostra colocada sobre o catodo, o bombardeamento iônico resulta em uma interação excessivamente energética com superfície de amostra queimando os hidrocarbonetos. Assim, são depositados resíduos de parafina, principalmente carbono, nos eletrodos, que são prejudicial à estabilidade da descarga. Então, a extração da parafina deve ser realizada via solvente com um aquecimento resistivo antes da sinterização no reator de plasma. Isto torna a sinterização via plasma inviável, já que o uso de um solvente químico com aquecimento e um reator de plasma são necessários para a extração da parafina e a sinterização.

Para investigar uma geometria alternativa para o processo de extração da parafina, a amostra foi colocada inicialmente no anodo de uma descarga luminescente na configuração anodo-catodo confinado. A superfície da amostra foi bombardeada por elétrons e íons de baixa energia, o que resultou na dissociação da cadeia de hidrocarbonetos conforme mostrado por Santos et al. (2001). Na geometria anodo-catodo confinado, aquecimento é proveniente da radiação do cátodo. Além disso, átomos de hidrogênio gerados na descarga reagem com átomos de carbono produzidos durante a extração da parafina e produzem um gás, provavelmente metano, que foi bombeado para fora do sistema. Assim, um processo de extração limpo foi obtido e a descarga luminescente foi mantida sem a formação de arcos. Assim que o ciclo de extração da parafina fosse completado, mudando a polarização dos eletrodos e a mistura de gás, e ajustando a voltagem transferida à descarga pulsada até o ponto onde a temperatura de sinterização foi atingida, o processo de sinterização foi realizado usando o mesmo equipamento e um único ciclo térmico.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O reator de plasma mostrado na Fig. (1), consiste de uma câmara de vácuo cilíndrica de Pyrex, de 300 mm de diâmetro e 300 mm de altura, com a parte superior e inferior de aço inox. A junção do

pyrex na placa de inox é feita através de um anel de silicone que garante a vedação do reator. Foram adaptados na parte inferior, eletrodos, conexões para a entrada de gás, bomba de vácuo, válvula de pressão.

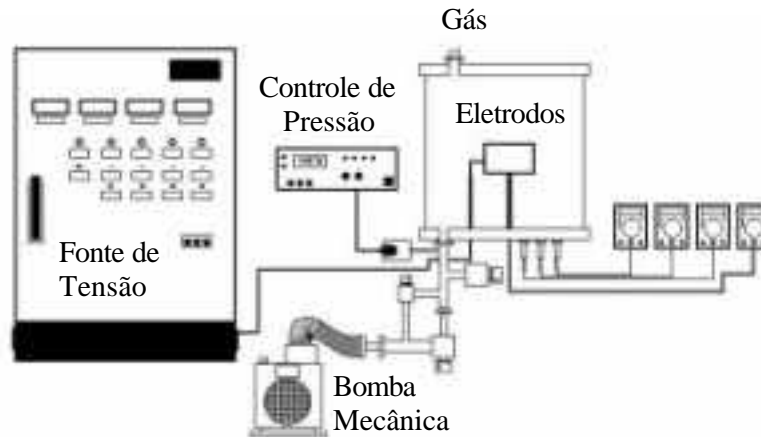


Figura 1. Aparato experimental do reator de plasma.

Antes da extração da parafina, o sistema foi despressurizado por uma bomba mecânica de duplo estágio para uma pressão residual abaixo de 1.3 Pa (0.01 Torr). A descarga foi gerada com gás de hidrogênio (99.998% puro) ou argônio (99.998% puro) para a extração da parafina e uma mistura de gás que consistem em 80% argônio e 20% hidrogênio para sinterização. Dois controladores de fluxo de massa cujos valores completos eram  $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (500 sccm) e  $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (200 sccm) respectivamente foram usado para ajustar o fluxo e mistura de gás. A pressão na câmara de vácuo foi ajustada através de válvulas manuais e foi medida com um Baratron de  $1.33 \times 10^3$  Pa (10 Torr) completo. A descarga elétrica é gerada utilizando uma fonte de tensão pulsada. A voltagem foi fixada em 460 V e o poder transferido ao plasma foi ajustado variando o tempo ligado ( $t_{on}$ ) de pulso. O  $t_{on}$  poderia variar de 10 a 180  $\mu\text{s}$ . O tempo de pulso ligado + tempo de pulso desligado é de 200  $\mu\text{s}$ .

A configuração anodo-catodo confinado é ilustrada na Fig. (2). Um dos eletrodos o externo tem, um aspecto retangular, 50 mm de comprimento e 40 mm de altura e 30mm de largura. O outro consiste de uma placa de 10 mm largura e 2 mm espessura, colocado no interior do eletrodo externo. Ambos os eletrodos foram feitos de aço AISI 1020 e eletricamente isolados. As amostras são colocadas sobre o eletrodo interno e a temperatura é medida usando um termopar (Cromel Alumel tipo-K) inserido 5 mm no interior de uma amostra de referência. Este termopar foi protegido por uma cobertura de aço inoxidável de 1.5 mm em diâmetro, eletricamente isolado com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para a extração da parafina, o suporte da amostra foi aterrado e o eletrodo externo foi conectado à voltagem negativa da fonte de tensão como representado na Fig. (2-a). Nesta condição, a amostra funcionou como o anodo da descarga luminescente e estava sendo aquecida através de radiação do catodo que era o eletrodo externo. A amostra foi bombardeada por íons de baixa energia e elétrons energéticos, como discutido por Chapman (1980), como também é envolvido por espécies reativas geradas no plasma. A segunda configuração apresentada na Fig. (2-b) é utilizada para sinterizar. O suporte da amostra é conectado à voltagem negativa da fonte de tensão, funcionando assim como catodo, o eletrodo externo é o anodo aterrado e o aquecimento é provido pelo bombardeamento direto dos íons e nêutrons rápidos sobre a amostra.

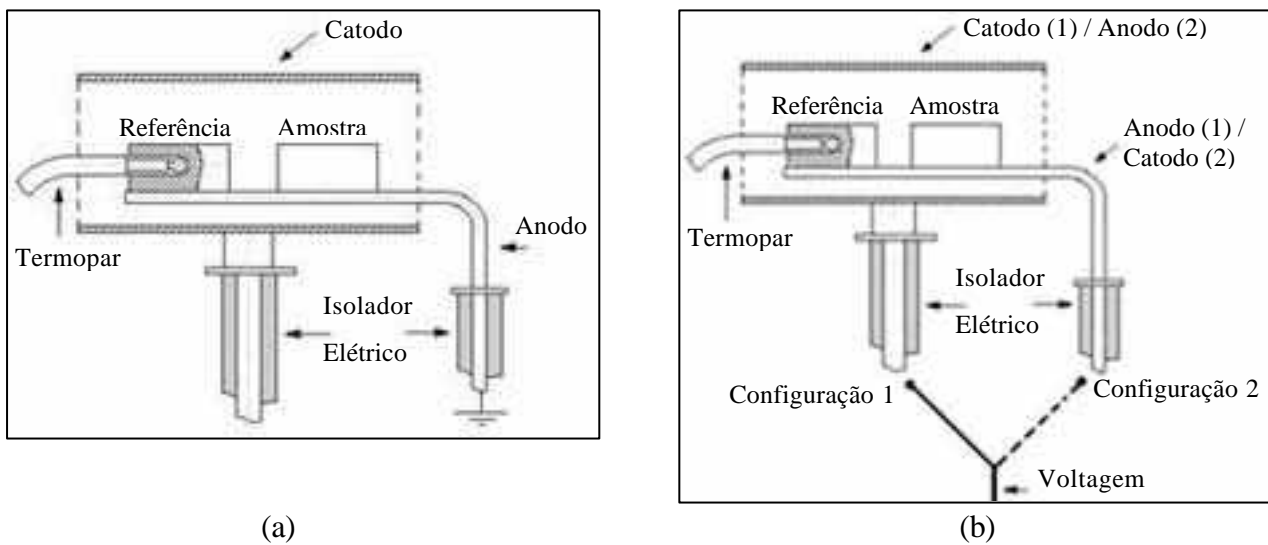


Figura 2. Geometria dos eletrodos no sistema: (a) anodo-catodo confinado e (b) configuração 1- anodo-catodo confinado, amostra colocada sobre o anodo, configuração 2- catodo-anodo confinado, amostra colocada sobre o catodo.

### Preparação das Amostras

Os corpos de prova foram produzidos utilizando pó de ferro carbonila (tamanho de aproximadamente  $5\mu\text{m}$ ) e parafina (145P). Os componentes ferro (46% Vol.) e parafina (54% Vol.) foram introduzidos num misturador do tipo duplo planetário, com fluxo de argônio. O tempo de mistura foi de 1 hora a temperatura sendo mantida em  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . A seguir, a massa granulada é injetada numa máquina injetora de marca Semeraro. O ciclo de injeção é completado em 21 segundos, com uma pressão máxima no sistema de  $0,85\text{ Pa}$ . A degradação da parafina por plasma foi realizada com a descarga de Ar,  $\text{H}_2$ , 90% Ar /10%  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  com fluxo de  $3.3 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (200 sccm) com uma pressão de  $266\text{ Pa}$  (2 Torr).

### Degradação da Parafina

Estudos foram realizados com o tempo constante de 120 minutos. A temperatura variou de  $150$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Foi estudado o efeito do tempo a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . A taxa de aquecimento era aproximadamente de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Depois da extração da parafina, a sinterização foi feita a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos em uma mistura de gás de 80% Ar + 20%  $\text{H}_2$  com fluxo de  $3.3 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (200 sccm).

### Análise do Material

Uma balança analítica com precisão de  $10^{-5}\text{ g}$  foi usada para medir a perda de massa das amostras. O peso total da amostra, em torno de 2,289 gramas, é composto de 0,235 gramas de parafina e 2,054 gramas de ferro. A medida percentual de perda de massa foi feita considerando somente a parafina. A caracterização microestrutural do material foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura (Philips XL-30).

### 3. RESULTADOS

Primeiramente, serão apresentados os resultados da extração da parafina usando a configuração anodo-catodo confinado, variando a descarga gasosa, tempo e temperatura. Subseqüentemente será mostrado que a extração da parafina e a sinterização podem ser realizadas no mesmo equipamento em um único ciclo térmico

#### *Extração da Parafina*

##### *Amostras tratadas em diferentes misturas gasosas.*

Os resultados percentuais de extração da parafina nas amostras injetadas, usando diversas misturas gasosas, são apresentados na Tab. (1). O tempo de processamento foi de uma hora com temperatura constante de 400 °C.

Tabela 1. Percentagem de perda de massa em diferentes misturas gasosas.

<b>Gás</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
Oxigênio	↑ 8,00
Argônio	97,85
90% Ar/ 10% H <sub>2</sub>	97,90
Hidrogênio	100,00

É observado que em descarga elétrica de hidrogênio puro a extração da parafina é total, enquanto que usando mistura gasosa de argônio e hidrogênio ou argônio puro resta ainda 2%. Na descarga de argônio puro, não há geração de espécies reativas, mas somente bombardeamento eletrônico do anodo. Este resultado indica que o bombardeamento eletrônico da amostra é preponderante na remoção da parafina. No entanto, a presença de hidrogênio atômico formado na descarga elétrica, provavelmente em maior quantidade no plasma de hidrogênio puro, contribui para uma melhor remoção da parafina. Na amostra tratada em descarga elétrica de oxigênio, foi observado um aumento de massa de 8%. Este efeito é atribuído à oxidação da amostra.

As micrografias mostradas na Fig. (3), confirmam os resultados obtidos através da medida de perda de massa da parafina. Na Fig. (3-a) é apresentado o pó de ferro antes de ser misturado com a parafina e na Fig. (3-b) a mistura de pó com parafina. Pode-se observar, que a micrografia da Fig. (3-c), depois do tratamento em descarga de hidrogênio, é similar à da Fig. (3-a), ambas diferentes da Fig. (3-b).

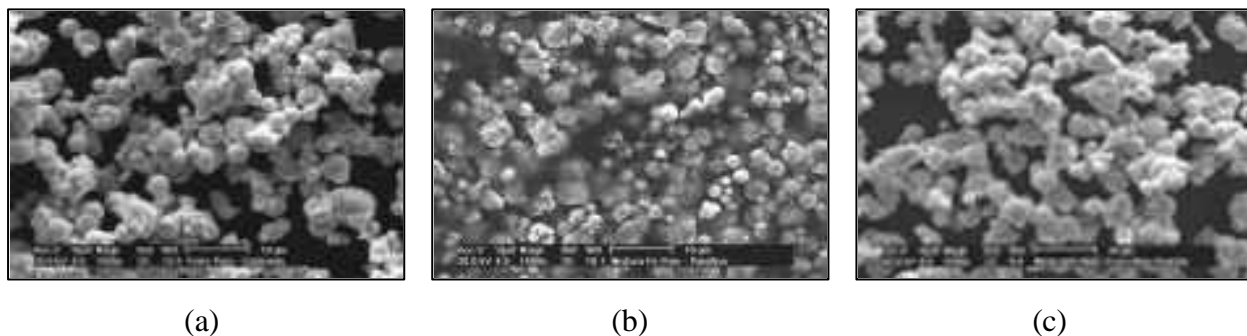


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura de amostra: (a) Fe-puro, (b) Pó de Fe-puro + parafina sem tratamento, (c) Pó de Fe-puro + parafina com tratamento em plasma de H<sub>2</sub> puro.

### *Influência do tempo na remoção da parafina em descarga de hidrogênio puro.*

A descarga elétrica foi realizada a pressão de 2 Torr, fluxo de  $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (200 sccm) a 150 °C, com tempo variando de 1 a 8 horas. Os resultados apresentados na Figura 4, mostraram que depois de 4 horas na temperatura de 150 °C, em torno de 50% da parafina foi removida. Este resultado está de acordo com análises de DSC indicando que parte da parafina pode difundir até a superfície da amostra aproximadamente na temperatura de 69 °C. A parte restante torna-se líquida em torno de 380 °C. Para tempos maiores, não há aumento significativo na percentagem de parafina removida. Os resultados da evolução dos parâmetros da descarga elétrica correspondente aos resultados da Fig. (4) são apresentados na Fig. (5).

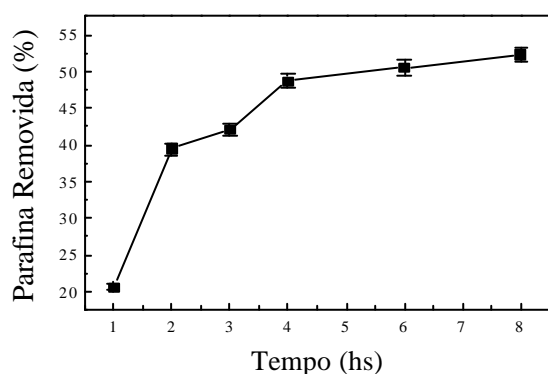


Figura 4. Evolução da remoção da parafina em função do tempo em descarga de H<sub>2</sub> puro a 150 °C a  $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

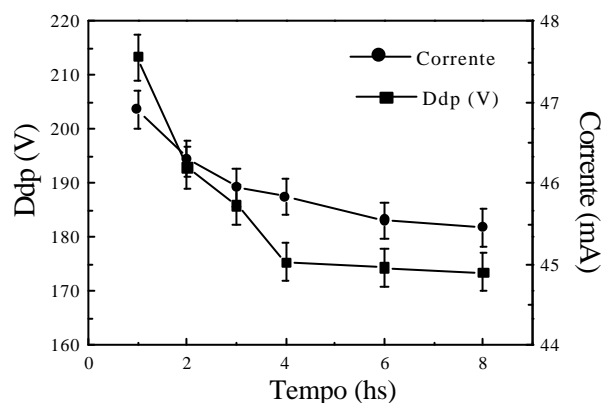


Figura 5. Evolução dos parâmetros da descarga de H<sub>2</sub> na retirada da parafina em função do tempo na temperatura de 150 °C.

Podemos observar que para manter a temperatura constante em 150 °C, os parâmetros da descarga devem ser ajustados até 4 horas de processamento. Esse fato pode ser atribuído à mudança da composição da mistura gasosa durante a extração da parafina. Para tempos superiores à quatro horas, não havendo mais parafina extraída, a descarga elétrica é mantida em atmosfera de hidrogênio cuja temperatura mantém-se constante sem mudança dos parâmetros.

### *Influência da Temperatura na remoção da Parafina em descarga de hidrogênio puro.*

A extração da parafina em função da temperatura foi estudada numa descarga de hidrogênio puro a 266 Pa (2 Torr) com fluxo de  $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (200 sccm) durante 2 horas. A temperatura variou de 150 a 400 °C. As medidas de perda de massa de parafina são apresentadas na Fig. (6).

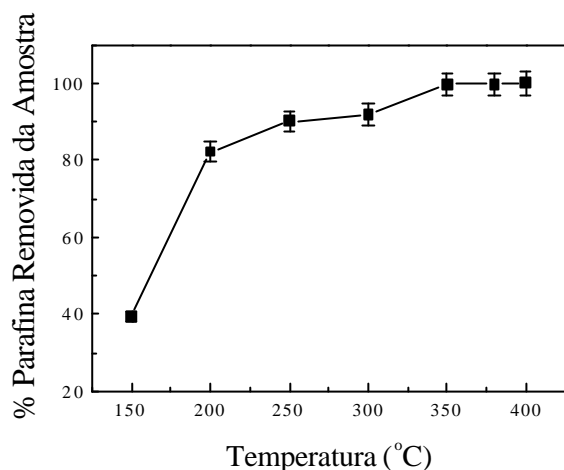


Figura 6. Evolução da remoção da parafina em função da temperatura em descarga de  $\text{H}_2$  puro durante 2 horas.

É observado que a partir de 350 °C toda a parafina é removida em duas horas. As micrografias apresentadas na Fig. (7), confirmam os resultados obtidos na Fig. (6).

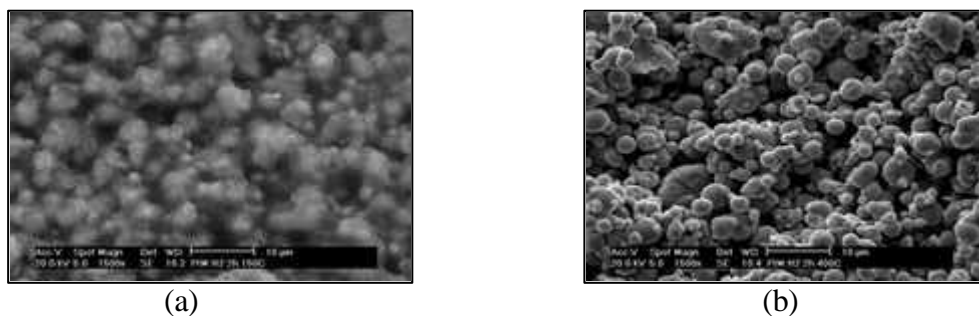


Figura 7. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras tratadas em diferentes temperaturas durante 2 horas em descarga de hidrogênio puro: (a) tratada a 150 °C, (b) tratada a 400 °C.

Observa-se grande quantidade de parafina entre as partículas de ferro puro quando a temperatura da amostra é mantida em 150 °C (Fig. 7-a) que é totalmente removida quando a temperatura é mantida em 400 °C (Fig. 7-b).

### *Sinterização*

Uma micrografia ótica de um corte de uma seção transversal da amostra, sinterizada a 1150 °C durante 30 minutos é apresentado na Fig. (8). A extração da parafina foi realizada a 400 °C durante 120 minutos com a amostra colocada sobre o anodo de uma descarga de hidrogênio. Depois da extração da parafina, a polaridade do suporte da amostra (catodo da descarga) foi invertida, ajustando os fluxímetros para manter uma mistura de gás de 80%Ar + 20% H<sub>2</sub> e a energia transferida ao plasma, a sinterização foi efetuada. A microestrutura observada mostra que a sinterização foi eficientemente realizada e o resultado estava de acordo com os apresentados por Batista et al. (1998).

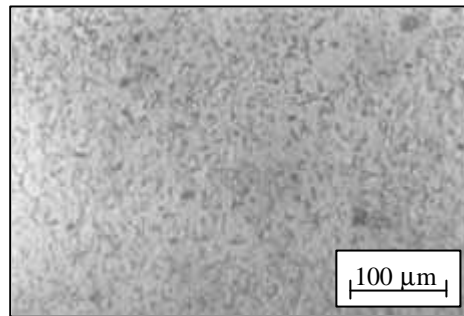


Figura 8. Micrografia ótica de uma amostra sinterizada a 1150 °C durante 30 minutos.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados demonstram a extração da parafina de amostras de ferro puro injetadas via plasma foi eficientemente realizada quando a amostra foi colocada sobre o anodo de uma descarga luminescente confinada de hidrogênio. Usando uma descarga de hidrogênio sob fluxo de  $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (200 sccm) a 400 Pa e mantendo a temperatura a 400 °C durante 120 minutos, notou-se a remoção de 100% da parafina. Foi demonstrado que ambos, o bombardeamento eletrônico da superfície da amostra e a alta reatividade dos átomos de hidrogênio produzidos em uma descarga luminescente resultaram em uma extração eficiente. Finalmente, foi mostrado que a extração da parafina via plasma e a sinterização podem ser realizadas no mesmo equipamento e em um único ciclo térmico.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado com recursos da Finep/MCT (PRONEX), CAPES e CNPq pelo suporte financeiro e pelas bolsas de Iniciação Científica e de Doutorado.

#### 6. REFERÊNCIAS

- Angermann, H.-H., and Biest, V. D., 1994, "Removal of Low Molecular Weigh Components in Thermal Debinding of MIM Compacts", *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 30, No. 4, pp. 445-451.
- Angermann, H.-H. and O. Van D. B.; 1995, "Binder Removal in Powder Injection molding", *Reviews in Particulate Materials*, Vol. 3, pp. 35-70.
- Batista, V.J., Binder, R., Klein, A.N. and Muzart J.L.R., 1998, ' Sintering Iron using an Abnormal Glow Discharge ' *Int. J. Powder Metall.*, Vol. 34, No. 8, pp. 55-62.
- Batista, V.J., Mafra, M., Muzart, J.L.R, Klein, A.N. and Back, N., 1999, " Plasma Sintering: a Novel Process for Sintering " *Mater. Sci. Fórum*, Vol. 299, No. 3, pp. 249-253.



- Chapman, B., 1980, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, 380p.
- German, R. M., 1987, "Theory of Thermal Debinding", *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 23, No. 4, pp. 237-245.
- German, R. M., and Hens, K. F., 1991, "Key Issues in Powder Injection Molding", *Ceramic Bulletin*, Vol. 70, No. 8, pp.1294-1302.
- Hwang, K. S., Lin, H. K., and Lee, S. C., 1997, "Thermal, Solvent, and Vacuum Debinding Mechanisms of PIM Compacts", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 12, No. 4, pp. 593-608.
- Lin, S. T., and German, R. M., 1989, "Extraction Debinding of Injection Molded Parts by Condensed Solvent", *Powder Injection Molding*, Vol. 21, No.5, pp. 19-24.
- Lin, H.-K., and Hwang, K. -S., 1998, " In Situ Dimensional changes of Powder Injection-Molded Compacts During Solvent Debinding", *Acta Mater.*, Vol. 46, No. 12, pp.4303-4309.
- Muzart, J.L.R., Batista, V.J., Franco, C.V. and Klein, A.N., 1997, *Adv. Powder Metall.*, Vol.3, p. 77.
- Santos, M.A., Muzart, J.L.R., Souza, A.R., Ricard, A. and Maliska, A.M., 2001, "Spectroscopic Analysis of Polypropylene Using an H<sub>2</sub> Glow Discharge", 15<sup>th</sup> Inter. Symp. on Plasma Chemistry, Orléans, France, 9-13 july, p. 2473-2477.

# PARAFFIN EXTRACTION AND PLASMA SINTERING OF INJECTED PARTS

SANTOS, M.A.<sup>1</sup>; NEIVOCK, M.P.<sup>2</sup>; MALISKA, A.M.<sup>3</sup>; MUZART, J.L.R.<sup>4</sup>

<sup>1-4</sup>Departamento de Engenharia Mecânica - Centro Tecnológico; LabMat  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis / SC, Brazil - 88040-900

tuca@floripa.com.br, matufsc@hotmail.com, ana@materiais.ufsc.br, muzart@materiais.ufsc.br

## **Abstract**

*In this work, the viability of the use of plasma technology is demonstrated for the removal of the paraffin and sintering in injected metallic parts. The samples, injected in the proportion of 46% Vol. of unalloyed iron and 54% Vol. of paraffin, were treated in an abnormal glow discharge of gaseous mixture: Ar, H<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The electric discharge was generated in a confined anode-cathode configuration with the samples placed on the anode. The samples were characterized by measurements mass loss and correlated with the parameters of the plasma. Superficial analysis by scanning electronic microscopy was carried out. The results show that the discharge of hydrogen maintaining the temperature in 400 °C for 120 minutes is the most efficient for the removal of the paraffin of the injected metallic samples. After the paraffin removing, the sintering was accomplished with the sample placed on a support, which worked as a cathode in a discharge of 80% Ar + 20% H<sub>2</sub> under a pressure of 1330 Pa (10 Torr) for 30 minutes. Characterization of the sintered samples showed that the plasma technology results in an efficient process.*

**Keywords:** Powder injection moulding, plasma, paraffin extraction, sintering.