

SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA DE ELETRODOS POROSOS DE NÍQUEL

Jonas Felipe Pereira, jonasfp88@yahoo.com.br¹
Elton Regis Arnemann, earnemann@ymail.com¹
Heraldo Amarilho Matzenbacher, heraldoam@hotmail.com¹
Tábata Larissa Schütz dos Santos, tabataschutzs@gmail.com¹
Natália de Freitas Daudt, natalia.daudt@ufsm.br¹

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Cidade Universitária, 97105-900, Santa Maria – RS, Brasil.

Resumo: Amostras de Ni poroso foram produzidas por compactação a quente combinada a sinterização assistida por plasma, com o objetivo de verificar a viabilidade técnica, energética e econômica da utilização da metalurgia do pó no processo de fabricação de eletrodos porosos paradisupositivos eletroquímicos. A compactação a quente foi utilizada para simular o processo de moldagem de pós metálicos por injeção. As amostras foram avaliadas em relação à quantidade, tamanho e distribuição de poros e à microestrutura. Os resultados obtidos indicaram que a técnica de moldagem por injeção de pós metálicos combinada a sinterização assistida por plasma é promissora para a produção de eletrodos porosos de Ni. As amostras obtidas de níquel poroso têm grande potencial para a aplicação como eletrodos em modernas baterias Ni-Fe e células combustíveis.

Palavras-chave: níquel, eletrodo, Moldagem de pós metálicos por injeção, sinterização assistida por plasma

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis e sustentáveis de energia para substituir as fontes e os processos tradicionais dependentes de combustíveis fósseis tem ganhado cada vez mais espaço, haja vista a preocupação com os impactos ambientais e a demanda cada vez maior de energia necessária à produção industrial e ao consumo doméstico conforme SIMAS et al. (2013).

Além da necessidade da produção de energia de maneira eficiente e sustentável, o armazenamento desta energia é um importante tema de estudo, pois as fontes renováveis de energia, como a eólica e a solar, por exemplo, são de disposição intermitente, ou seja, dependem de condições climáticas. Como foi observado por COUTO (2012), isso implica que, em paralelo, se desenvolvam soluções de mitigação da intermitência associada a este tipo de recursos. Essas soluções implicam o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento.

Um dos maiores desafios para maior utilização de energias renováveis está relacionado ao alto custo e baixa eficiência dos materiais que constituem os dispositivos para armazenamento e conversão de energia. Níquel poroso é citado como um dos materiais com maior potencial para aplicação em eletrodos para células combustíveis e baterias devido à sua baixa densidade, alta permeabilidade a líquidos, alta área superficial e excelentes propriedades eletroquímicas. Dentre os processos de produção de eletrodos porosos, SANTOS et al. (2017) reportaram que o processo de sinterização assistida por plasma de amostras produzidas por moldagem de pós metálicos por injeção (MIM) é promissor para produção de amostras de Fe porosos com alta área superficial. Neste contexto, a proposta deste estudo é avaliar sinterização assistida por plasma para a produção de eletrodos porosos de níquel (Ni) poroso com maior eficiência e menor custo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Matéria-Prima

A matéria prima empregada para a confecção das amostras é o pó de níquel com tamanho de partícula inferior a 45µm.

O níquel é um metal de transição de coloração branco-prateada cujas características podem ser resumidas em boa condução de eletricidade e calor, ductilidade e maleabilidade, mas de difícil laminação, polimento ou forjamento, apresentando certo caráter ferromagnético. É encontrado em diversos minerais, em meteoritos (formando liga metálica

com o ferro) e, em princípio, componente do núcleo da Terra. É resistente a corrosão, e só pode ser utilizado como revestimento por eletrodeposição.

2.2. Produção do Feedstock

A composição da carga para injeção (feedstock MIM) foi escolhida a partir de dados da literatura apontados por ROMERO et al. (2015). Os feedstocks foram feitos a partir da mistura contendo 33 % em volume de pó de níquel e um sistema de ligantes, composto por polietileno, parafina e ácido esteárico. A Fig. 1 apresenta o esquema de mistura de materiais para a preparação do feedstock.

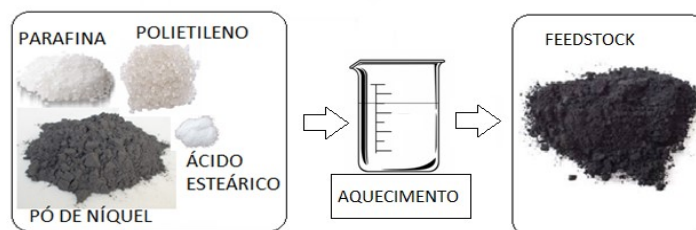


Figura 1 - Preparação do feedstock.

2.3. Conformação das Amostras

Neste trabalho o processo de moldagem por injeção de pós metálicos (MIM) foi simulado através da compactação a quente do feedstock MIM como descrito por TUNCER et al. (2014), uma vez que este é um processo muito mais simples que MIM, mas com etapas muito similares. A conformação das amostras foi realizada através da prensagem a quente do feedstock na forma de discos como representado na Fig. 2, para tal o feedstock foi aquecido até 150 °C e compactado a uma pressão de 50 MPa com ciclo de aquecimento e resfriamento controlados. Amostras cilíndricas com 30 mm de diâmetro e aproximadamente 5 mm de espessura foram produzidas.



Figura 2 - Esquema da compactação das amostras.

2.4. Extração do Ligante (Debinding)

Após o processo de compactação do material, foi realizado o processo de extração do material ligante utilizado na preparação do feedstock. A extração do ligante foi realizada em duas etapas: química e térmica.

Na extração química, as amostras foram submersas em uma solução de *n-hexano* a 60 °C, por 48 horas. Nessa etapa a parafina e o ácido esteárico foram removidos.

A remoção do ligante remanescente (composto principalmente por polietileno) foi realizada antes da etapa de sinterização através de extração térmica no forno a vácuo ou no reator de plasma. Para tal, as amostras foram aquecidas até 500 °C.

2.5. Sinterização

Os eletrodos de Ni foram sinterizados por plasma em um dispositivo de baixa pressão no Departamento de Física da UFSM (Universidade Federal de Santa Maria) e no LabMat na UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) enquanto as amostras de referência passaram por remoção térmica do ligante em forno convencional resistivo a 500 °C por 2 horas, seguida por sinterização em vácuo a 1050 °C por 1 hora. Os parâmetros de temperatura do processo foram baseados nos estudos de REIMBRECHT et al. (1999) e SANTOS et al. (2017).

Os parâmetros de plasma foram investigados a fim de determinar os parâmetros ideais para sinterização do níquel. A atmosfera interna do reator foi controlada com gás inerte para evitar a contaminação das amostras. Neste estudo, os resultados das amostras sinterizadas em plasma na temperatura de 1050 °C por 1 hora em atmosfera de H₂ serão apresentados.

A Fig. 3 ilustra o processo de sinterização no (a) forno resistivo e no (b) reator a plasma.

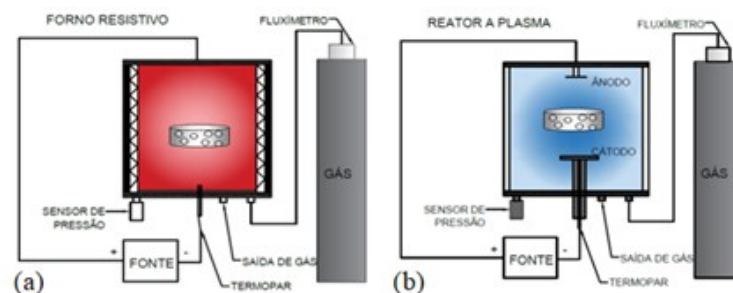


Figura 3 - Sinterização em (a) forno resistivo e em (b) reator a plasma.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise Geométrica

A Fig.4 apresenta imagens das amostras produzidas após a etapa de prensagem e após a sinterização em forno e resistivo e em plasma. Amostras sinterizadas por plasma apresentaram uma menor distorção na superfície do que amostras sinterizadas no forno resistivo convencional, o que pode ser relacionado a maior eficiência na remoção do ligante por plasma devido à quebra das cadeias poliméricas somada a degradação térmica do ligante durante a extração em plasma como discutido por KLEIN et al. (2013) e ao fato da sinterização por plasma aparentemente começar pela superfície das amostras o que assegura uma menor deformação na superfície como discutido por DAUDT et al (2017).

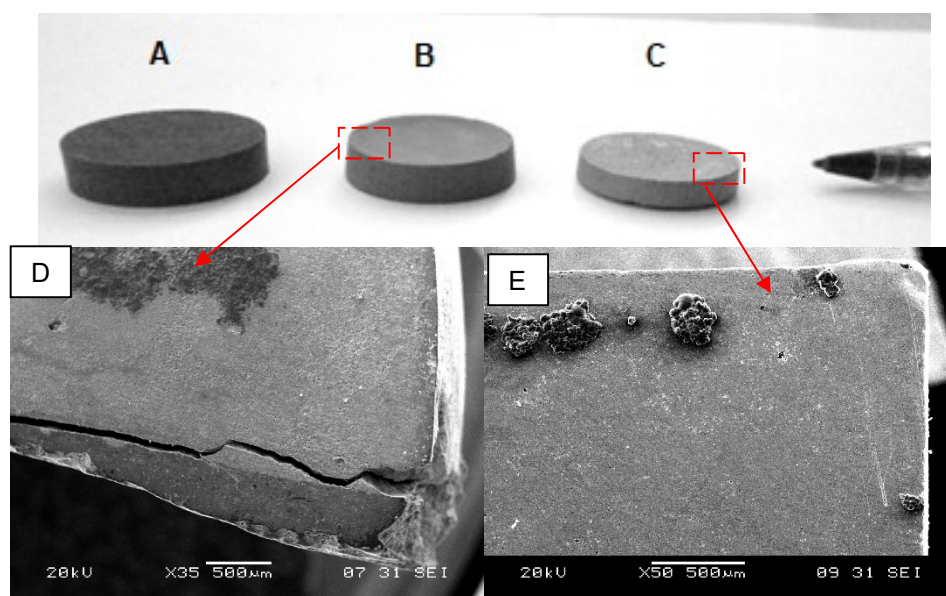


Figura 4 – Fotos das amostras de Ni (A) após prensagem, (B) após a sinterização em forno e resistivo (amostra de referência) e (C) após sinterização assistida por plasma. MEV da seção transversal do corte indicado (D) da amostra sinterizada no forno resistivo e (E) da amostra sinterizada em plasma.

Os resultados da retração volumétrica são apresentados na Tab. 1 e os parâmetros de porosidade em percentual medidos pelo método geométrico e por análise de imagem foram relacionados na Tab. 2.

Tabela 1–Parâmetros de retração dimensional e volumétrica pós-sinterização

AMOSTRA	D%	e%	V%
Ni Sinterizado em plasma	$15,92 \pm 0,60$	$10,56 \pm 1,73$	$36,78 \pm 2,21$
Ni Sinterizado em forno convencional	$10 \pm 0,23$	$5 \pm 1,14$	$23,10 \pm 1,34$

Tabela 2– Parâmetros de porosidade

AMOSTRA	MÉTODO GEOMÉTRICO (Vol.%)	ANÁLISE DE IMAGEM (Poros %)
Ni Sinterizado em plasma	45,68	47,36
Ni Sinterizado em forno convencional	51,25	31,24

3.2. Microscopia

Foi possível perceber que a porosidade encontrada nas amostras sinterizadas em plasma se apresentou de maneira interconectada e uniforme ao longo de toda área analisada, como mostra as imagens da microscopia óptica e eletrônica (Fig. 5). As amostras sinterizadas por plasma apresentaram partículas menores na superfície do que as amostras sinterizadas em forno resistivo. Como partículas menores possuem uma maior área de superfície, é esperado que para aplicação como eletrodo haja uma maior área ativa, e por consequência uma maior eficiência do eletrodo.

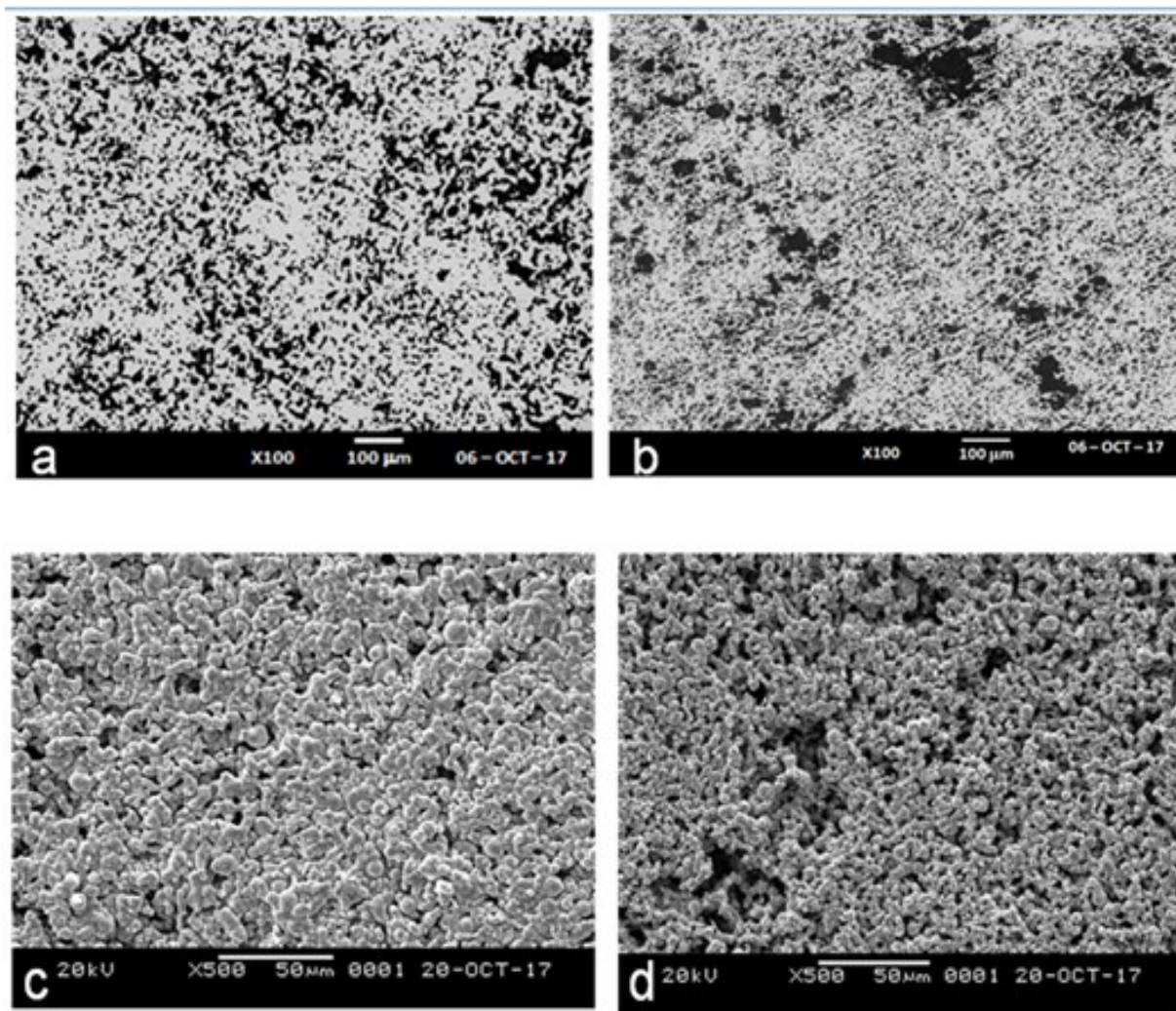


Figura 5 – Microscopia óptica: (a) Corte da seção transversal da amostra sinterizada no forno resistivo (b) Corte da seção transversal da amostra sinterizada a plasma. Microscopia eletrônica de varredura: (c) Superfície da amostra sinterizada em forno resistivo e (d) Superfície da amostra sinterizada a plasma.

3.3. Análise de Difração de Raios-X

Através da análise da difração de raios X (Fig. 6), verificou-se que a única fase presente tanto no pó de níquel como nas amostras sinterizadas em plasma e em forno resistivo é o Ni (CFC). Esse resultado indica que ambos os métodos de sinterização não levaram a uma mudança significativa na estrutura do níquel, nem a oxidação das amostras.

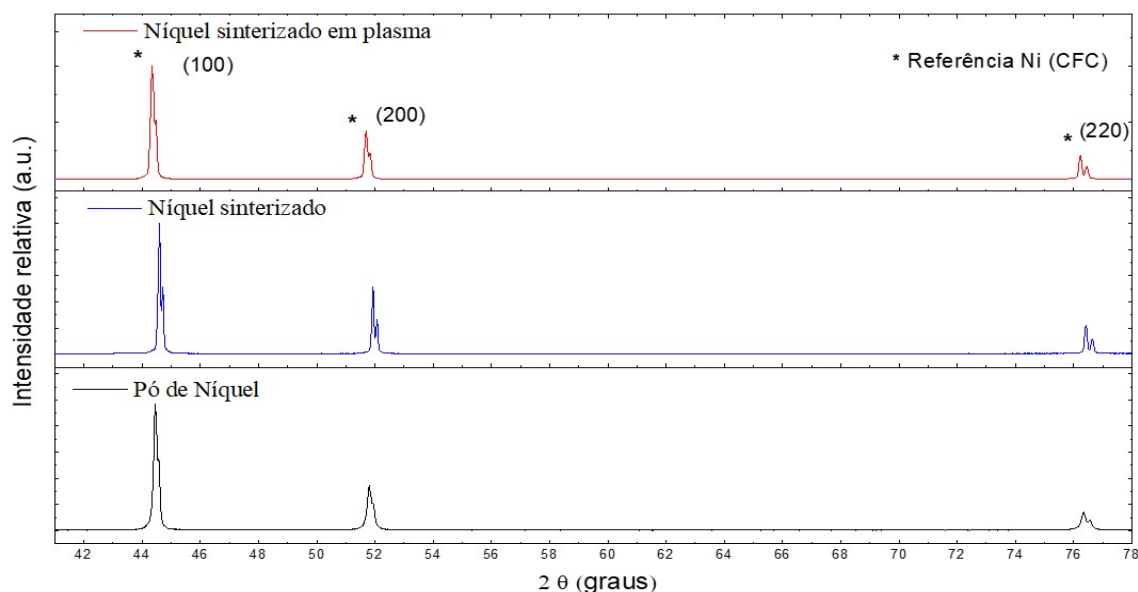


Figura 6 – Difração de Raios-X das amostras sinterizadas e do pó de Ni.

4. CONCLUSÕES

A sinterização assistida por plasma permitiu obter amostras de Ni com uma porosidade interconectada e um grau de porosidade próximo daquele obtido pelo processo realizado em forno resistivo convencional. Além disso, as amostras sinterizadas por plasma apresentaram uma menor distorção na superfície e um menor tamanho de partícula na superfície em comparação as amostras sinterizadas convencionalmente, o que é fundamental para aplicação em eletrodos uma vez que um menor tamanho de partícula resultará em uma maior área de contato entre o eletrodo e o eletrólito e assim aumentará a eficiência dos eletrodos.

Os resultados obtidos até o momento mostram que utilização da MIM combinada a sinterização assistida por plasma é uma técnica promissora para a produção dos eletrodos porosos de Ni. Estes eletrodos têm potencial para a aplicação em sistemas de armazenamento eletroquímico de energia associados à produção de energias limpas e renováveis.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela UFSM e pela CAPES.

Os autores também agradecem ao LabMat-UFSC, LdTM-UFRGS e ao Laboratório de Materiais Magnéticos-UFSM.

6. REFERÊNCIAS

- COUTO, J. R. C. S., **Armazenamento de Energia**. Dissertação de Mestrado. FEUP. 2012.
- DAUDT, N.F.; BRAM, M.; LAPTEV, A.M.; CYSNE-BARNOSA, A.P.; ALVES Jr., C. *J MATER Process Technol*, vol. 239, pp. 202-209, 2017
- KLEIN, A.N. et al. *Plasma Sci Technol*, vol. 15, n° 1, pp. 70-81, 2013.
- REIMBRECHT, E. G., FREDER, M. C., BAZZO, E., PEREIRA, F. M., **Manufacturing and microstructural characterization of sintered nickel wicks for capillary pumps**. *Materials Research*, v. 2, n. 3, p. 225-229, 1999.
- ROMERO, Ana; HERRANZ, Gemma; MORALES, Angel L. “**Study of magnetoelastic properties of pure nickel parts produced by metal injection moulding**”. *Materials & Design*, v. 88, p. 438-445, 2015.
- SANTOS, T.L.S. et al. “**Highly Porous Iron alloy Produced by Plasma Assisted Debinding and Sintering of Injection-Molded Parts**”. XVI Encontro anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT), Gramado, 2017.
- SIMAS, M.; PACCA, S., **Energia eólica, geração de empregos e desenvolvimento sustentável**. *Estudos avançados*, v. 27, n. 77, p. 99-116, 2013.
- TUNCER, N., BRAM, M., LAPTEV, A., BECK, T., MOSER, A., & BUCHKREMER, H. P. (2014). **Study of metal injection molding of highly porous titanium by physical modeling and direct experiments**. *Journal of Materials Processing Technology*, 214(7), 1352-1360. 2014.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

PLASMA ASSISTED SINTERING OF NICKEL POROUS ELECTRODES

Jonas Felipe Pereira, jonasfp88@yahoo.com.br¹

Elton Regis Arnemann, earnemann@ymail.com¹

Heraldo Amarilho Matzenbacher, heraldoam@hotmail.com¹

Tábata Larissa Schütz dos Santos, tabataschutzs@gmail.com¹

Natália de Freitas Daudt, natalia.daudt@ufsm.br¹

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia , Universidade Federal de Santa Maria, Cidade Universitária, 97105-900, Santa Maria – RS, Brasil.

Abstract. Porous Ni samples were produced by warm compaction of MIM feedstocks combined to plasma assisted sintering. The technical, energetic and economic viability of powder metallurgical processing route to manufacture porous electrodes for application in electrochemical devices was investigated. Samples were evaluated regarding microstructure and porosity (pore size, amount and distribution). The results obtained so far indicated that powder metallurgy and plasma assisted sintering is promising route for porous Ni electrodes production. These porous nickel samples have great potential for application as electrodes in modern Ni-Fe batteries and fuel cells.

Keywords: nickel, electrode, MIM, plasma assisted sintering