

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS TIPOS DE AÇOS SINTERIZADOS  
AUTOLUBRIFICANTES A SECO COM ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA  
ALIADA A BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO VIA MOLDAGEM DE PÓS POR  
INJEÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Cristiano Binder**

Orientador: Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing.

Florianópolis, dezembro de 2009

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS TIPOS DE AÇOS SINTERIZADOS AUTOLUBRIFICANTES A SECO  
COM ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA ALIADA A BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO VIA  
MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

**CRISTIANO BINDER**

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
*DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS*  
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

---

PROF. ALOISIO NELMO KLEIN, DR. ING.  
UFSC – DEPTO. ENG. MECÂNICA  
*ORIENTADOR*

---

PROF. CARLOS AUGUSTO SILVA DE OLIVEIRA, DR. SC.  
UFSC – DEPTO. ENG. MECÂNICA  
*COORDENADOR DO PGMAT*

**BANCA EXAMINADORA**

---

PROF. ANA MARIA MALISKA, DR. ENG  
UFSC – DEPTO. ENG. MECÂNICA *PRESIDENTE*

---

PROF. JOSÉ DANIEL BIASOLI DE MELLO, DOC. ING.  
UFU – FACULDADE DE ENG. MECÂNICA  
*RELATOR*

---

PROF. LÍRIO SCHAEFFER, DR. ING  
UFRGS - DPTº. ENG. MECÂNICA  
*MEMBRO EXTERNO*

---

PROF. VALDERES DRAGO, DR.  
UFSC - DPTº. DE FÍSICA  
*MEMBRO*

---

PROF. GUILHERME MARIZ DE OLIVEIRA BARRA, DR. ENG.  
UFSC – DEPTO. ENG. MECÂNICA  
*MEMBRO*

A minha esposa Gisele e o meu filho de coração Vicente  
Aos meus pais Flordoaldo e Liria,  
Aos meus irmãos Roberto, Gilberto e Daglioberto,  
E a toda minha família e amigos

“Nada detém um homem que quer chegar lá.  
Os obstáculos que surgem servem apenas para  
aumentar sua capacidade de realização, e o tornam  
mais forte para alcançar o que quer que seja.”

*Eric Butterworth*

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Aloisio Nelmo Klein, pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Flordoaldo Binder e Liria Terezinha Binder, que me deram a educação básica, fundamental para a formação de um cidadão de bom caráter, aos meus irmãos Roberto, Gilberto e Daglioberto, que acompanharam o meu desenvolvimento humano e aos meus demais parentes sempre presentes nas etapas de minha vida.

Aos membros da banca, José Daniel Biasoli de Mello, Lirio Schaffer, Ana Maria Maliska, Valderes Drago e Guilherme de Oliveira MARRIZ Barra, pela colaboração e pelas contribuições feitas a este trabalho

Aos colegas e amigos do LabMat-PGMAT que acompanharam esta minha longa jornada, companheiros de discussões e entretenimento: Deise, Moisés, Cristian, Renan, Irene, Vagner, Herman, Tatiana, Gustavo, Henrique, Perito. Aos alunos, Paulo, Antônio, Priscila, Rodrigo, Renan, Gabriel, Felipe, André, Marcelo, Pedro, Henrique, Vinicius, Kaline, Missleine pela amizade e pelo fundamental apoio nas atividades no LabMat. Um agradecimento especial ao Rogério do PGMAT, sempre muito prestativo ao longo destes anos.

À empresa Whirlpool S.A., Lupatech e à FINEP, pelo financiamento do projeto, que proporcionou a realização deste trabalho.

Em especial, a minha esposa Gisele e a meu entiado Vicente, por todo carinho, incentivo e auxílio na realização deste trabalho.

Ao povo brasileiro, que através da CAPES e CNPq forneceram o incentivo financeiro para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, instrumentos da minha formação acadêmica.

Às pessoas que, de alguma forma, me ajudaram e que, por um lapso de memória, cometi a injustiça de não agradecer nominalmente aqui.

A todos, muito obrigado.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO .....	xvi
ABSTRACT .....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. Lubrificação Sólida.....	22
2.1.1 Material de baixo coeficiente de atrito a base de carbono.....	30
2.1.2 Compósitos autolubrificantes de matriz metálica.....	36
2.2. Metalurgia do Pó.....	37
2.2.1 Moldagem de Pós por Injeção .....	38
2.2.1.1 Matéria- prima .....	41
2.2.1.2 Mistura do sistema (ligante + pós) .....	44
2.2.1.3 Moldagem.....	45
2.2.1.4 Remoção do Aglomerante .....	46
2.2.2 Sinterização .....	51
2.3. Tribologia de Material Sinterizado .....	55
3. METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO.....	58
4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS .....	72
4.1. Materiais e Procedimentos - Etapa 1 .....	72
4.1.1 Matérias-Primas.....	72
4.1.2 Misturas e Compactação.....	74
4.1.3 Sinterização .....	74
4.2. Materiais e Procedimentos - Etapa 2 .....	76
4.2.1 Matérias-Primas.....	76
4.2.2 Preparação das Misturas .....	76
4.2.3 Moldagem.....	77

4.2.4	Remoção dos Ligantes e Sinterização .....	77
4.3.	Metodologia de Caracterização.....	80
4.3.1	Ensaio de sinterização no dilatômetro diferencial.....	80
4.3.2	Medidas de densidade.....	80
4.3.3	Variação dimensional .....	80
4.3.4	Caracterização microestrutural .....	81
4.3.5	Análise das fases cristalinas por difratometria de raios X.....	82
4.3.6	Espectroscopia Raman.....	82
4.3.7	Microdureza.....	82
4.3.8	Resistência à Tração .....	82
4.3.9	Caracterização tribológica .....	83
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES – ETAPA 1 .....	85
5.1.	Estudo do Efeito do Tamanho da Partícula de SiC no Processo de Dissociação 85	
5.2.	Análise do Efeito do Teor de SiC e Temperatura de Sinterização .....	93
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES – ETAPA 2.....	106
6.1.	Estudo da Sinterabilidade .....	106
6.2.	Análise Microestrutural .....	112
6.2.1	Efeito da Temperatura de Sinterização.....	113
6.2.2	Efeito do Tempo de Sinterização .....	126
6.3.	Análise da Estrutura dos Nódulos de Carbono (Grafita) .....	129
6.3.1	Análise por técnicas de microscopia eletrônica.....	129
6.3.2	Análise por espectroscopia Raman.....	132
6.4.	Análise Mecânica.....	138
6.5.	Análise Tribológica.....	145
6.5.1	Análise da Durabilidade dos Compósitos Sinterizados.....	146
6.5.2	Análise da taxa de desgaste dos compósitos autolubrificantes.....	154
7.	SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	159
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	164
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	165

**LISTA DE FIGURAS**

- Figura 2.1 - História do desenvolvimento de revestimentos tribológicos e filmes lubrificantes sólidos (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004). ..... 25
- Figura 2.2 - Estruturas de hibridização possíveis do átomo de carbono: (a) hibridização sp (linear, 180°); (b) sp<sup>2</sup> (trigonal plana, 120°); (c) sp<sup>3</sup> (tetraédrica, 109°28'). ..... 30
- Figura 2.3 – (a) figura esquemática das diferentes fases encontradas na formação do CDC(ERDEMIR, A, et al 2004); (b, c, d) Imagem de microscópio elétrico de transmissão mostrando as diferentes nanoestruturas encontradas em filmes de CDC: (b) setas indicam diamante nanocristalino (GOGOTSI, Y. et al, 2001); (c) região formada predominantemente por diamante nanocristalino (GOGOTSI, Y. et al, 2001); e (d) nanocebolos de carbono. Amostra tratada em 1000° C por 24 horas com atmosfera de Ar com 3,5% de Cl<sub>2</sub> (MACNALLAN, M J, et al, 2005). ..... 34
- Figura 2.4 – Comportamento do coeficiente de atrito dos filmes de CDC com e sem pós tratamento de hidrogênio em diferentes atmosferas de ensaios (ar e nitrogênio). Este filme foram produzidos com Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. A) tratado com hidrogênio, ensaio ao ar; B) ensaio ao ar; C) ensaio em nitrogênio; D) tratado com hidrogênio, ensaio em nitrogênio (ERDEMIR, A, et al 2004). ..... 35
- Figura 2.5- As 4 etapas principais da Moldagem por Injeção de Pós Metálicos..... 40
- Figura 2.6 - Tipos de Misturadores (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997). ..... 44
- Figura 2.7 - Condições de mistura existentes na prática (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997). ..... 45
- Figura 2.8 - Técnicas de extração. .... 47
- Figura 2.9 - Estágio inicial da sinterização: formação de contatos (GERMAN, R M, BOSE, A, 1997). ..... 55
- Figura 2.10 - Desgaste (após 60 minutos) em função da carga: (1) ferro sinterizado, ambiente: ar; (2) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio; (3) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio com partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (4) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio com partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (5) ferro sinterizado e oxidado a vapor, ambiente: nitrogênio (AMSALLEN et al., 1973). ..... 56
- Figura 2.11 - Representação esquemática do processo em que detritos de desgaste são formados na aresta de um poro aberto. (a) uma aspereza deslizando sobre um poro idealizado contendo detritos alojados em seu interior; (b) Uma saliência é formada na

aresta do poro; (c) em repetidos percursos da asperidade resultam em uma extensão da saliência, e após uma trinca é nucleada e o detrito pode ser alojado dentro do poro (LIM; BRUNTON, 1986).....	57
Figura 3.1-Modelo idealizado da microestrutura de um compósito autolubrificante a seco.....	59
Figura 3.2 - Influência do tamanho das partículas do aditivo insolúvel sobre o grau de continuidade da matriz. a) modelo ideal; b) modelo indesejável. Sendo L o livre caminho médio, d o diâmetro médio da partícula de lubrificante sólido e C a concentração de lubrificante sólido.....	61
Figura 3.3 - Energia livre de formação de alguns carbonetos em função da temperatura.....	64
Figura 3.4 - Energia livre por mol de soluto em função da sua atividade na solução sólida na temperatura de 1200 °C (1473 <sup>0</sup> K)] em comparação com a energia livre de formação de alguns carbonetos, dando destaque para o SiC.....	66
Figura 3.5 - Diagrama de equilíbrio Fe-Si.....	67
Figura 3.6 - Evolução da dissociação da partícula de SiC e formação da partícula de grafita durante a sinterização.....	68
Figura 4.1- Imagem obtida por MEV dos pós de ferro utilizados. a) Pó de ferro puro AHC 100.29 com tamanho médio de partícula de 100 µm e b) Fração reduzida do pó de ferro puro AHC 100.29 com tamanho médio de partícula de 30 µm.....	73
Figura 4.2 - Imagens dos diferentes pós de SiC utilizados. a)granulometria de 10µm, b)granulometria de 25µm , c)granulometria de 50µm , d)granulometria de 100µm. ....	73
Figura 4.3 – Fluxograma de processo da etapa 1 para a definição da rota de processamento a partir de pós.....	75
Figura 4.4 - Geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados. a) Corpo de prova de tração; b) demais ensaios.....	77
Figura 4.5 – Fluxograma de processo da etapa 2 utilizado para o desenvolvimento do aço sinterizado autolubrificante a seco produzido por moldagem de pós por injeção... ..	79
Figura 4.6 - Tribômetro utilizado nos ensaios tribológicos de deslizamento: (a) equipamento; (b) esquema do ponto de contato.....	83
Figura 5.1 - Difratograma de raios do pó de carboneto de silício.....	86
Figura 5.2 - Ligas Fe com adição de 3%SiC: EP1 até EP4 sinterizadas a 1150° C por 60 minutos.....	87
Figura 5.3- Ligas Fe+0,8C com adição de 3%SiC: EP1 até EP4 sinterizadas a 1150° C por 60 minutos.....	89
Figura 5.4- Imagem obtida por MEV da liga EP 5: Fe(30µm)+0,8C+3SiC(10µm).....	90

Figura 5.5- Imagem obtida por MEV da liga EP 6: Fe(30 $\mu$ m)+0,8C+3SiC(25 $\mu$ m) .....	91
Figura 5.6 - Imagem obtida por MEV da liga EP 7: Fe(100 $\mu$ m)+0,8C+3SiC(50 $\mu$ m) ...	91
Figura 5.7 - Imagem obtida por MEV da liga EP 7: Fe(100 $\mu$ m)+0,8C+3SiC(100 $\mu$ m) .	92
Figura 5.8 - Ligas de Fe + x % SiC sinterizados a 1150° C por 60 minutos. ....	94
Figura 5.9 - ligas de Fe+0,8C + x % SiC sinterizados a 1150° C por 60 minutos.....	96
Figura 5.10 - diagrama de fases Fe-C.....	97
Figura 5.11- Ligas Fe+5SiC e Fe+0,8C+3SiC sinterizadas em diferentes temperaturas. .....	98
Figura 5.12 - Percentual, diâmetro médio e fator de forma dos poros e dos nódulos de grafita para as ligas Fe+0,8C com a adição de 0,1,2,3,4 e 5% de SiC, sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200 e 1250° C por 60 minutos.....	102
Figura 5.13 - Medidas de microdureza HV0,1 das ligas Fe e Fe+0,8C contendo 0, 1, 2, 3, 4 e 5 % de SiC sinterizada na temperatura de 1150° C por 60 minutos. ....	104
Figura 6.1- Variação dimensional registrada nos ensaios de sinterização no dilatômetro, em função da temperatura, das matrizes ferrosas. ....	107
Figura 6.2- Variação dimensional registrada nos ensaios de sinterização no dilatômetro, em função da temperatura da liga Fe+0,6C com diferentes percentuais mássicos de SiC (1, 2, 3, 4 e 5%) .....	109
Figura 6.3- Variação dimensional das 3 ligas base (Fe+0,6C, Fe+0,6C+4Ni, Fe+0,6C+4Ni+1Mo) para o mesmo teor mássico de 3% em SiC, no ensaio de sinterização no dilatômetro.....	110
Figura 6.4 - Difratoograma da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizadas em diferentes temperaturas pelo processo PADS. ....	111
Figura 6.5 - Difratoograma no intervalo de 20-50° da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizada em diferentes temperaturas pelo processo PADS.....	111
Figura 6.6 - Detalhe do nódulo de carbono formado da liga Fe+0,6C+3SiC, sinterizado na temperatura de 1150° C. (a) nódulo de carbono no núcleo de uma amostra fraturada; (b) nódulo de carbono na superfície de uma amostra (observada sem preparação metalográfica).....	113
Figura 6.7 – Perda de carbono, em massa, da liga Fe+0,8C em função da temperatura de sinterização. ....	114
Figura 6.8 - Ligas de Fe+0,6C + x % SiC sinterizados a 1100° C por 60 minutos. ....	115
Figura 6.9 - Detalhe do nódulo da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizado a 1100° C por 60 minutos. Imagem obtida via MEV. ....	116
Figura 6.10 - Ligas de Fe+0,6C + x % SiC sinterizados a 1150° C por 60 minutos. ...	117

- Figura 6.11 - Detalhe do nódulo da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizado a 1150° C por 60 minutos. Imagem obtida via MEV. .... 118
- Figura 6.12 - (a) região de análise da liga do nódulo da Fe+0,6C+2 SiC; (b) perfil químico em linha. .... 119
- Figura 6.13 - Liga de Fe+0,6C + x % SiC sinterizados a 1200° C por 60 minutos..... 120
- Figura 6.14 - Liga de Fe+0,6C contendo 4 e 5% SiC sinterizados a 1200° C por 60 minutos. .... 122
- Figura 6.15 - Detalhe do nódulo da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizado a 1200° C por 60 minutos. Imagem obtida via MEV. .... 122
- Figura 6.16 - Percentual (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC, sinterizadas em diferentes temperaturas por um tempo de 60 minutos..... 123
- Figura 6.17 - Diâmetro médio (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC, sinterizadas em diferentes temperaturas por um tempo de 60 minutos. .... 124
- Figura 6.18 - Fator de forma (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC, sinterizadas em diferentes temperaturas por um tempo de 60 minutos..... 125
- Figura 6.19 - Ligas (a)Fe+4Ni+0,6C+3SiC e (b) Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3% SiC, ambas sinterizadas a 1200° C por 60 minutos. .... 126
- Figura 6.20 - Difratoograma da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizadas em diferentes tempos na temperatura de 1100° C pelo processo PADS. .... 127
- Figura 6.21 - Percentual, diâmetro médio e fator de forma (poros + nódulos) das liga Fe+0,6C sinterizada em diferentes tempos na temperatura de 1100° C. .... 128
- Figura 6.22 - Percentual, diâmetro médio e fator de forma (poros + nódulos) das liga Fe+0,6C+3SiC sinterizada em diferentes tempos na temperatura de 1100° C..... 128
- Figura 6.23 - Imagens, obtidas por FEG, dos nódulos de grafita formados das ligas: (a) e (b) Fe+0,6C+1SiC; (c) e (d) Fe+0,6C+3SiC; (e) e (f) Fe+0,6C+3SiC. As 3 ligas sinterizadas na temperatura de 1150° C por 60 minutos..... 130
- Figura 6.24 - Imagens, obtidas por FEG, dos materiais utilizados como comparativo com os nódulos de grafita da dissociação do SiC: (a) e (b) pó de grafita, tipo UF4; (c) e (d) ferro fundido nodular. .... 131
- Figura 6.25 - espectro Raman de exemplo do diferentes bandas de uma grafita. .... 133
- Figura 6.26 – Espectros Raman dos diferentes materiais analisados. (a) pó de grafita; (b) nódulo de carbono de um ferro fundido; (c) nódulo de carbono da dissociação do SiC. .... 134
- Figura 6.27 – detalhe das 4 componentes da banda G' para uma amostra de 2 camadas de grafeno (Ferrari, A, 2007)..... 136

- Figura 6.28 – espectros Raman no intervalo de 2500 – 2900  $\text{cm}^{-1}$  dos diferentes materiais analisados. Em evidencia a banda  $G'$ . ..... 137
- Figura 6.29 - Ensaios mecânicos realizados nas três matrizes: Fe+0,6C, Fe+0,6C+4Ni e Fe+0,6C+4Ni+1Mo, sinterizadas nas 3 diferentes temperaturas, 1100, 1150 e 1200° C por 60 minutos. .... 139
- Figura 6.30 – Micrografia da liga Fe+0,6C+4Ni+1Mo, sinterizada na temperatura de 1100° C por 60 minutos em processo PADS. .... 140
- Figura 6.31 - Resistência à tração, dureza e alongamento, das amostras sinterizadas em 1100° C. Fe + 0,6 C + variável teor de SiC em massa. .... 141
- Figura 6.32- Efeito endurecedor de elementos de liga na ferrita (THELNING, 1984). ..... 142
- Figura 6.33: Resistência à tração, dureza e alongamento, das amostras sinterizadas em 1150° C. Fe + 0,6 C + variável teor de SiC em massa. .... 143
- Figura 6.34: Resistência à tração, dureza e alongamento, das amostras sinterizadas em 1200° C. Fe + 0,6 C + variável teor de SiC em massa. .... 143
- Figura 6.35: Resistência à tração, dureza e alongamento medidos nos seguintes aços sinterizados: Fe + 0,6 C + 3Si, Fe + 0,6 C + 4 Ni +3 SiC e Fe + 0,6 C + 4Ni + 1 Mo +3 SiC (percentuais em massa). .... 144
- Figura 6.36 - Curva típica de durabilidade. Coeficiente de atrito e potencial de contato para as ligas Fe+0,6C+1SiC e Fe+0,6C+5SiC, sinterizadas em 1150° C por 60 minutos. .... 147
- Figura 6.37 – Detalhe da formação de uma tribo camada na superfície do material. (a), (b) e (c), imagem da marca de desgaste e (d) espectro Raman da marca de desgaste.. 149
- Figura 6.38 - Critério para interrupção do ensaio e determinação da durabilidade..... 150
- Figura 6.39: Coeficiente de atrito e Durabilidade em função do percentual em massa de SiC adicionado a matriz Fe + 0,6 C + XSiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %), sinterizada a 1100° C. .... 151
- Figura 6.40: Coeficiente de atrito e Durabilidade em função do percentual em massa de SiC adicionado a matriz Fe + 0,6 C + XSiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %), sinterizada a 1150° C. .... 151
- Figura 6.41: Coeficiente de atrito e Durabilidade em função do percentual em massa de SiC adicionado a matriz Fe + 0,6 C + XSiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %), sinterizada a 1200° C. .... 152
- Figura 6.42 - Imagem, obtida por MEV, da superfície da liga Fe+0,6 C+1%SiC. (a) Imagem SE e (B) imagem BSE, retro espalhada, identificando na região escura elementos de baixo peso molecular, neste caso C, identificado pela micro sonda. .... 153

- Figura 6.43 - Coeficiente de atrito das ligas Fe+0,6C+3SiC, Fe+0,6C+4Ni+3SiC e Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC, sinterizadas na temperatura de 1150° C por 60 minutos. . 155
- Figura 6.44 - Taxa de desgaste dos compósitos autolubrificantes e dos contra corpo. (Sinterização em 1150° C por 60 minutos)..... 156
- Figura 6.45 – Percentual (poros+nódulos de grafita) das ligas Fe+0,6C+3SiC, Fe+0,6C+4Ni+3SiC e Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC. Todas sinterizadas a 1150° C por 60 minutos. .... 157
- Figura 6.46 - Espectros Raman da marca de desgaste: (a) Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC e do (b) contra corpo utilizado no ensaio. .... 158

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Valores de coeficiente de atrito de diferentes lubrificantes sólidos (ERDEMIR,A., 2001).....	23
Tabela 2.2 - Classificação de revestimentos tribológicos (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004).....	24
Tabela 4.1 - Pós utilizados para o desenvolvimento de compósito autolubrificante.....	74
Tabela 4.2- Pós utilizados para o desenvolvimento de compósito autolubrificante.....	76
Tabela 4.3- Parâmetros de moldagem .....	77
Tabela 4.4- Condições de processamento para extração térmica. ....	78
Tabela 5.1 – composição química do carboneto de silício. ....	85
Tabela 5.2- Pós utilizados para o desenvolvimento ligas com o objetivo de avaliar a dissociação do SiC em matriz ferrosa.....	86
Tabela 5.3- Pós utilizados para o desenvolvimento de compósito autolubrificante.....	93
Tabela 5.4 - coeficientes de difusão .....	95
Tabela 6.1- ligas para ensaios de sinterização no dilatômetro. ....	106
Tabela 6.2- Ligas e materiais utilizados para análise do carbono. ....	129
Tabela 6.3 - Características das bandas D e G mostradas nos espectros das amostras, segundo metodologia de deconvolução.....	135
Tabela 6.4 - Características das bandas G' mostradas nos espectros das amostras. ....	138
Tabela 6.5 - Coeficientes de difusão dos elementos de liga nas diferentes temperaturas de sinterização (GALE W F, TOTEMEIER, T C, 2004). ....	140
Tabela 6.6 - Ligas utilizadas para realização dos ensaios em carga constante.....	154
Tabela 6.7 – Coeficiente de atrito de diferentes materiais. ....	155

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

- MP: Metalurgia do pó;
- MPI: Moldagem de pós por injeção;
- MPF: Metalurgia do pó ferrosa;
- MIM: Moldagem de pós por injeção metálica;
- CIM: Moldagem de pós por injeção cerâmica;
- CDC: carbono derivado de carboneto;
- $\mu$ : Coeficiente de atrito
- $\sigma_{esc}$ : Tensão de escoamento;
- $\sigma_{m\acute{a}x}$ : Tensão de máxima para a ruptura;
- al%: Alongamento
- $\alpha$ : Ferrita;
- $\gamma$ : Austenita;
- $\lambda$ : Livre caminho médio;
- Ts: Temperatura de sinterização;
- $\Delta G$ : Variação da Energia Livre de Gibbs;
- a: atividade;
- DLC: Carbono tipo diamante;
- PAD: Extração assistida por plasma;
- PADS: Extração e sinterização assistida por plasma;
- MO: Microscopia ótica;
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura;
- RPM: Rotações por minuto;
- n: número de mols;
- C: Concentração;
- R: Constante geral dos gases;
- k: Constante de Boltzmann.

## RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos aços sinterizados autolubrificantes a seco, produzidos via moldagem de pós por injeção, nos quais o lubrificante sólido é gerado “in situ” durante a sinterização pela dissociação de carboneto de silício (SiC). O carboneto de silício é introduzido ao material na forma de partículas na etapa de preparação da massa de injeção. Na fase inicial do trabalho foi estudada a cinética de dissociação das partículas de SiC em função da temperatura e do tempo, quando misturadas a pó de ferro puro e a pó de ferro+0,8% de carbono. Nestas misturas foram adicionados teores crescentes de carboneto de silício (1 até 5% em massa). O elemento químico Si resultante da dissociação do carboneto de silício enriquece a matriz ferrosa e estabiliza a fase  $\alpha$ , na qual a solubilidade de carbono é muito baixa (menor que 0,02%); em decorrência, o carbono é retido no local de origem da partícula de carboneto em dissociação. Os estudos da cinética de dissociação mostraram ainda que esta é lenta e que depende, da temperatura, da composição química da matriz e do tamanho de partícula de ambos os componentes da mistura (pó de carboneto de silício e pó de ferro). Tamanhos de partícula da ordem de 10  $\mu\text{m}$  se mostraram mais adequados para promover a total dissociação em tempos e temperaturas normais de sinterização. Utilizando estas informações, foram produzidas amostras de aço sinterizado via moldagem de pós por injeção para o estudo do comportamento mecânico e tribológico. Conforme esperado, grande parte do carbono liberado na dissociação das partículas de carboneto de silício é retido no volume originalmente ocupado por estas, levando a obtenção de um aço sinterizado autolubrificante a seco durante a sua sinterização. O carbono resultante da dissociação apresenta-se na forma de folhas finas, com espessura na escala nanométrica, relativamente espaçadas entre si. Grande parte das ligas estudadas possuem um coeficiente de atrito especialmente baixo ( $\mu \leq 0,1$ ) associado a uma resistência à tração elevada (de 400 a 1000MPa). Considerando esta larga faixa de propriedades, pode-se dizer que é possível projetar o aço sinterizado especificamente para cada aplicação particular de engenharia demandada, ou seja, de acordo com a função de engenharia particular do componente.

**ABSTRACT**

Self-lubricating sintered steels were produced by powder injection molding from mixtures of iron powder and silicon carbide particles. During sintering, solid lubricant particles were generated *in situ* by the dissociation of SiC. In the early stages of the study, the kinetics of the dissociation of SiC particles mixed with iron containing or not 0.6% carbon was studied as a function of temperature and time. Contents of SiC varying from 1 to 5 wt.% were added to the feedstock aiming at producing different concentrations of graphite nodules dispersed in the bulk of the sintered steel. Free Si resulting from the dissociation of SiC enriched the ferrous matrix and drove its transformation to  $\alpha$ -phase, in which the solubility of carbon is very low (less than 0.022%). As a result, carbon was retained in the regions originally occupied by SiC particles. The assessment of the dissociation kinetics has also shown that this process is relatively sluggish and depends on the temperature, chemical composition of the matrix and particle size of both components of the mixture, i.e., silicon carbide and iron powder. Average particle sizes  $\leq 10 \mu\text{m}$  were suitable to promote the complete dissociation of SiC at adequate temperature and time ranges, normally employed in industrial powder metallurgy. Based on that, steel samples were powder injection molded and sintered aiming at evaluating the mechanical and tribological properties of the material. As anticipated, much of the carbon released in the dissociation was retained in areas originally occupied by SiC. Crystalline graphite sheets with thickness in the nanometer range and relatively spaced were observed and most likely responsible for the dry self-lubricating properties of the sintered steels. The characterization of the materials sintered in the scope of this study revealed particularly low values for the coefficient of friction ( $\mu \leq 0,1$ ) associated with high tensile strengths (400 to 1000MPa). The actual values of these properties depended on the chemical composition of the matrix considering the alloying elements added to increase the strength of the steel, the contents of SiC added to the powder mixture and processing parameters. As the main conclusion of the study, it can be safely stated that it is possible to design self-lubricating sintered steel microstructures specifically for each particular engineering application where low friction and high strengths are required.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Introdução e Contextualização

Acompanhando o ritmo acelerado do desenvolvimento tecnológico mundial e as crescentes exigências impostas ao desempenho dos materiais utilizados na engenharia, vem ocorrendo, nas últimas décadas, grande dedicação de pesquisadores ao desenvolvimento de novos materiais. As pesquisas na área de materiais visam desenvolver novos materiais para novas aplicações e elevar o desempenho dos materiais já conhecidos e em uso corrente na engenharia. Isto implica em maior conhecimento das propriedades do material e sua correlação com composição química, estrutura, microestrutura e parâmetros de processamento, bem como, maior conhecimento das solicitações efetivamente presentes na aplicação e, por fim, no aperfeiçoamento dos processos de fabricação de materiais. O estado avançado do desenvolvimento tecnológico requer uso mais racional dos materiais, que passam então a serem projetados especificamente para cada aplicação particular, maximizando o desempenho do material para a aplicação específica. Nas engenharias, por exemplo, cresce a busca pela obtenção de materiais para aplicações na quais se requer propriedades como a resistência a altas temperaturas, baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste, elevada resistência à corrosão, aliado a baixo peso específico.

Atualmente, problemas de desgaste e corrosão representam perdas de 2 a 5% do PIB mundial; cerca de 35% de toda energia mecânica produzida no planeta é perdida por deficiência em lubrificação, sendo convertida por atrito em calor, o qual prejudica o melhor desempenho do sistema mecânico pelo aquecimento. Assim, manter o coeficiente de atrito baixo em materiais em contato que possuem movimento relativo entre si é de fundamental importância não só para aumentar a durabilidade de peças e sistemas mecânicos, mas também, para economizar energia, o que ainda contribui para a preservação do meio ambiente.

A forma utilizada para reduzir desgaste e atrito entre superfícies em movimento relativo é manter estas separadas, intercalando entre elas uma camada de lubrificante. Dentre as possíveis formas de lubrificação, a hidrodinâmica é a mais utilizada. Na lubrificação hidrodinâmica, forma-se uma película de óleo que separa completamente as superfícies em movimento relativo. Deve-se salientar, porém, que o uso de lubrificantes fluidos é muitas vezes problemático, como em aplicações para temperaturas muito altas ou muito baixas, em aplicações onde o lubrificante fluido pode reagir quimicamente e quando o lubrificante fluido pode agir como contaminante. Além disso, em situações de lubrificação limite decorrente de paradas de ciclo, não conformidade das superfícies ou em situações de impossibilidade de formação de filme de óleo, causam o contato entre as peças e, conseqüentemente, o desgaste.

A lubrificação a seco, isto é, a utilização de lubrificantes sólidos, é uma alternativa à lubrificação tradicional, pois atua semelhante à lubrificação hidrodinâmica criando uma camada de lubrificante que impede o contato entre as superfícies do componente, porém, sem rompimento da camada formada, devido a algumas características usuais dos lubrificantes sólidos como baixa compressão molecular e baixo coeficiente de atrito ( $\mu$ ).

Recentemente, lubrificantes sólidos têm sido bastante aceitos em áreas de lubrificação problemática. Eles podem ser utilizados em temperaturas extremas, sob altas cargas e em ambientes quimicamente reativos, onde lubrificantes convencionais não podem ser utilizados.

O lubrificante sólido pode ser aplicado aos componentes de um par tribológico na forma de filmes ou camadas compósitas depositadas ou geradas na sua superfície ou incorporado ao volume do material na forma de partículas dispersas na matriz do mesmo. No caso da aplicação como filmes ou camadas específicas, quando ocorre desgaste destes filmes/camadas, ocorre o contato metal-metal, e o prejuízo à superfície desprotegida do material pode ocorrer rapidamente, associado à dificuldade de reposição do lubrificante, oxidação e degradação. Uma forma de aumentar o tempo de vida de materiais é incorporar lubrificante sólido no seu volume na forma de partículas dispersadas ou precipitadas de segunda fase, gerando um material compósito de baixo coeficiente de atrito.

No caso de materiais produzidos via metalurgia do pó (materiais sinterizados), as partículas de pó de lubrificante sólido podem ser facilmente incorporadas ao volume da matriz na etapa de mistura ou, em casos específicos, geradas por precipitação durante

a etapa de sinterização, resultando em um material de baixo coeficiente de atrito. Em operação, esse tipo de material proporciona uma fina camada de lubrificante que impede o contato direto entre as superfícies. Buchas de materiais compósitos são geralmente produzidos por metalurgia do pó, incluindo compósitos como dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), Prata (Ag), politetrafluoretileno (PTFE), diseleneto de molibdênio ( $\text{MoSe}_2$ ) com prata ou cobre (Cu), e  $\text{MoS}_2$  com matriz ferrosa e platina (Pt) (SLINEY, 1966). Buchas autolubrificantes a base de bronze contendo fase de lubrificante sólido vem sendo produzidas e utilizadas há décadas em diversas aplicações de engenharia. No entanto, estas buchas não apresentam elevada resistência mecânica devido ao elevado percentual volumétrico (da ordem de 15 a 40 %) de partículas de lubrificante sólido. Este elevado percentual é utilizado para atingir o coeficiente de atrito desejado; no entanto, compromete o grau de continuidade da matriz metálica, diminuindo demasiadamente a sua resistência mecânica. Além disso, os tipos de matrizes em geral utilizados até recentemente não apresentam a dureza necessária para evitar que as partículas da fase lubrificante sólido sejam encobertas rapidamente pela fase matriz por micro-deformação plástica, dificultando a manutenção de uma tribo camada de lubrificante sólido na superfície de trabalho.

As técnicas da metalurgia do pó, tanto a compactação de pós quanto a moldagem de pós representam alternativas viáveis e de baixo custo para a fabricação seriada de componentes acabados, com elevada precisão dimensional. A moldagem de pós por injeção (MPI), embora mais cara, possui a vantagem da flexibilidade dos parâmetros de processamento, do potencial para produção de peças em sistemas minituarizados, da alta complexidade geométrica e pela elevada densidade final das peças. Nos últimos 15 anos tem ocorrido um forte crescimento da tecnologia da moldagem de pós por injeção. Indústrias como a automotiva, a aeroespacial, a química e a têxtil já estão utilizando ou vem substituindo processos de produção convencionais pelo processo MPI em projetos de componentes e sistemas, o que reduz na maioria das vezes os custos de produção e aumenta as propriedades dos produtos.

## **1.2. Objetivos e justificativa**

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de aços sinterizados de baixo coeficiente de atrito (compósitos autolubrificantes a seco) que possuam, ao mesmo tempo, elevada resistência mecânica e dureza, via moldagem de pós por injeção.

O tema de pesquisa faz parte da linha de pesquisa em materiais para lubrificação sólida do Laboratório de Materiais (LabMat), que tem por finalidade o desenvolvimento de materiais autolubrificantes volumétricos a seco com matriz metálica. Diferentemente dos materiais autolubrificantes a seco atualmente em uso como buchas autolubrificantes em equipamentos leves e eletrodomésticos, o presente desenvolvimento visa a obtenção de materiais autolubrificantes a seco volumétricos que possuem ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica e ao desgaste, permitindo sua aplicação generalizada como componentes mecânicos, tais como engrenagens, eixos, bielas, entre outros.

O uso de lubrificantes sólidos e o desenvolvimento de materiais de baixo coeficiente de atrito (materiais autolubrificantes a seco) ainda é relativamente recente no mundo e, portanto, uma série de conhecimentos ainda necessitam ser gerados pela pesquisa. Além disto, uma avaliação da literatura existente até o momento indica um desenvolvimento maior de soluções em lubrificação sólida na forma de filmes sobre as superfícies em movimento relativo, sendo ainda menos estudadas as soluções de materiais com lubrificantes sólidos dispersos no volume de um material.

Para incorporar partículas de lubrificante sólido no volume de um material, teoricamente existem duas possibilidades:

- a) Produzir o material compósito a partir de matéria prima na forma de pós (processamento a partir de pós) e misturar partículas de lubrificantes sólidos não solúveis e não reativas com os pós que formam a matriz do compósito;
- b) Gerar as partículas de lubrificante sólido no interior do material por precipitação ou por reação entre componentes, mediante um tratamento térmico ou durante a sua fabricação primária (processo de fabricação primária).

No presente trabalho optou-se pela segunda possibilidade, ou seja, o desenvolvimento de material autolubrificante pela geração de partículas de lubrificante sólido “in situ” durante a sua sinterização. Foi utilizado, de forma inédita, carboneto de silício como precursor para a geração de nódulos de carbono (grafita) no volume do aço sinterizado por dissociação do carboneto durante a sinterização de componentes produzidos via moldagem de pós por injeção.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Lubrificação Sólida

O atrito e o desgaste provêm do contato entre superfícies em movimento relativo e um método para reduzir o desgaste é manter as superfícies separadas, intercalando entre elas uma camada de lubrificante. Nos últimos anos, novos lubrificantes sólidos e novos conceitos de lubrificação foram desenvolvidos para alcançar melhor lubricidade, menor atrito e maior resistência ao desgaste em aplicações cada vez mais severas. A maioria dos lubrificantes sólidos tradicionais são preparados sob a forma de metais, cerâmicas e compósitos de matriz polimérica, sendo utilizados com sucesso em diversas aplicações de engenharia. Recentes progressos em tecnologias de deposição de filmes finos levou à síntese de novas gerações de revestimentos auto lubrificantes chamados de adaptativo. Estes modernos revestimentos auto lubrificantes progressivamente estão sendo disponibilizados para o mercado para atender a crescente demanda de desempenho de materiais aplicados a resistência ao desgaste.

Um lubrificante sólido pode ser definido como um material que lubrifica, a seco, duas superfícies em contato e em movimento relativo entre si. Os lubrificantes sólidos mais comuns são: grafita,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e o PTFE (politetrafluoretileno). Os lubrificantes sólidos podem ser utilizados sendo depositados nas superfícies em contato com movimento relativo (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004) ou podem ser adicionados no volume do material das peças em contato (RAPOPORT, L. et AL, 2003; DENG, J., CAN, T., SUN, J, 2005).

O grafite (C) e o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) são os lubrificantes sólidos mais freqüentemente utilizados. O primeiro artigo publicado em jornal técnico envolvendo lubrificantes sólidos foi citado por Winer (*apud* SLINEY, 1991), descrevendo o  $\text{MoS}_2$  como lubrificante para uso em vácuo. Outros trabalhos apareceram em meados de 1940. Sliney (1991) apresenta uma revisão sobre lubrificantes sólidos que incluem os dicalcogênios, grafite, fluoretos de grafite e poliamidas. Outros

lubrificantes menos convencionais incluíam fluoretos estáveis e óxidos lubrificantes para uso em condições de temperatura extrema. As técnicas de preparação utilizadas são pulverização, deposição física por vapor, pulverização por plasma, e processos envolvendo metalurgia do pó como sinterização e pressão isostática a quente. A efetividade do lubrificante sólido varia consideravelmente com as condições de operação.

Existem inúmeras outras formas de classificar os lubrificantes sólidos considerando suas propriedades físicas, químicas, estruturais e mecânicas. A Tabela 2.1 divide de forma simplificada diferentes materiais lubrificantes sólidos em função destas propriedades. Nesta tabela se verifica que o valor do coeficiente de atrito de um determinado lubrificante sólido apresenta grande variação, isto ocorre principalmente porque o atrito é afetado pelo ambiente, condição e/ou configuração em que o material é utilizado. A temperatura do ambiente e o tipo de material do contra corpo também podem afetar o atrito em um sistema tribológico contendo lubrificante sólido. A forma ou estrutura específica (ou seja, filmes finos, em pó, compósitos, estrutura cristalina ou amorfa) em que o lubrificante sólido é utilizado também podem desempenhar um importante papel. Por exemplo, a vasta gama de coeficientes de atrito do  $\text{MoS}_2$  (0,002 a 0,25) decorre de vários fatores como a microestrutura do revestimento, composição química do revestimento, atmosfera de trabalho, temperatura de trabalho, espessura do revestimento, estequiometria e pureza que afetam suas propriedades (ERDEMIR, A., 2001).

Tabela 2.1 - Valores de coeficiente de atrito de diferentes lubrificantes sólidos (ERDEMIR, A., 2001).

CLASSIFICAÇÃO	EXEMPLO DE MATERIAIS	TÍPICA VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO <sup>(1)</sup>
Sólidos Lamelares	$\text{MoS}_2$	0,002–0,25
	HBN	0,150–0,7
	Grafite	0,07–0,5
	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (ácido bórico)	0,02–0,2
	GaSe, GaS, SnSe	0,15–0,25
Metais moles	Ag	0,2–0,35
	Pb	0,15–0,2
	Au	0,2–0,3
Misturas de Óxidos	$\text{CuO-Re}_2\text{O}_7$	0,3–0,1
	$\text{CuO-MoO}_3$	0,35–0,2
	$\text{NiO-MoO}_3$	0,3–0,2
Óxidos	$\text{B}_2\text{O}_3$	0,15–0,6
	$\text{TiO}_2$	0,1
	ZnO	0,1–0,6
Halogenetos e sulfatos	$\text{CaF}_2, \text{BaF}_2, \text{SrF}_2$	0,2–0,4

de metais alcalinos	CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub>	0,15–0,2
Sólidos baseados em carbono	Diamante Carbono tipo diamante (DLC) Carbono vítreo Fulerenos	0,02–1 0,003–0,5 0,15 0,15
Materiais orgânicos/Polímeros	Estearato de Zinco Graxas PTFE	0,1–0,2 0,2–0,4 0,04–0,15
Materiais compósitos ou revestimentos espessos (> 50 µm)	Compósitos de matriz metálica, polimérica ou cerâmica contendo grafita, WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , Ag, CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , etc.	0,05–0,4
Revestimentos compósitos (< 50 µm)	Filmes de Ni e Cr eletrodepositados contendo PTFE, grafite, diamante, B <sub>4</sub> C, etc., partículas de lubrificantes  Nano compósito ou revestimentos multicamadas constituídos de MoS <sub>2</sub> , Ti, DLC, etc.	0,1–0,5  0,05–0,15

<sup>(1)</sup> Os valores de atrito indicados nesta tabela representam medições feitas em cada um lubrificante sólido, ao longo de um vasto leque de condições de ensaio, ambientes e temperaturas. O objetivo aqui é mostrar como o atrito varia de acordo com as condições de ensaio, bem como de um lubrificante sólido para outro.

De outra forma simplificada, os lubrificantes sólidos podem ser divididos em duas grandes categorias: moles (dureza menor do que 10 GPa) e duros (dureza maior do que 10 GPa) (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004). A Tabela 2.2 apresenta os principais lubrificantes sólidos utilizados para cada uma das duas categorias. Os lubrificantes sólidos duros apresentam maior resistência ao desgaste e menor coeficiente de atrito se comparados aos lubrificantes sólidos moles. Estes podem apresentar baixo coeficiente de atrito, mas nem sempre alta resistência ao desgaste.

Tabela 2.2 - Classificação de revestimentos tribológicos (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004).

Lubrificantes sólidos duros (Dureza maior do que 10 GPa)	Lubrificantes sólidos moles (Dureza menor do que 10 GPa)
<b>Nitretos</b> TiN, CrN, ZrN, BN, BaSO <sub>4</sub>	<b>Metais moles</b> Ag, Pb, Au, In, Sn, Cr, Ni, Cu
<b>Carbetos</b> TiC, WC, CrC	<b>Sólidos lamelares</b> MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , Grafite H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , HBN, GaS, GaSe
<b>Óxidos</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO,	<b>Haletos, sulfatos, sulfetos, selenetos de Dicalcogênios</b> CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , PbS, CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub>
<b>Boretos</b> TiB <sub>2</sub>	<b>Polímeros</b> PTFE, PE, Poliamida DLC hidrogenado
<b>DLC e Diamante</b> a-C, ta-C, a-C:H, ta-C:H, CN <sub>x</sub> a-C:X(:H), diamante nanocristalino	

DLC = Carbono tipo diamante; a= amorfo; ta = amorfo tetraédrico; X = metal; nc = nano cristalino ; PTFE = politetrafluoretileno; PE = polietileno.

Recentemente, Erdemir apresentou uma revisão sobre lubrificante sólido e materiais auto-lubrificantes na forma de filmes, incluindo uma classificação dos tradicionais e novos lubrificantes sólidos. Neste trabalho, é colocada com grande ênfase a abordagem histórica que tem sido utilizada para aperfeiçoar filmes de lubrificante sólido. Esta descrição histórica, embora não exaustiva, inclui a investigação de determinadas composições de material, o desenvolvimento de processos de deposição e o desenvolvimento de sucessivas gerações de filmes. A Figura 2.1 apresenta uma visão geral do desenvolvimento de filmes de lubrificantes sólidos ao longo dos últimos 25 anos.

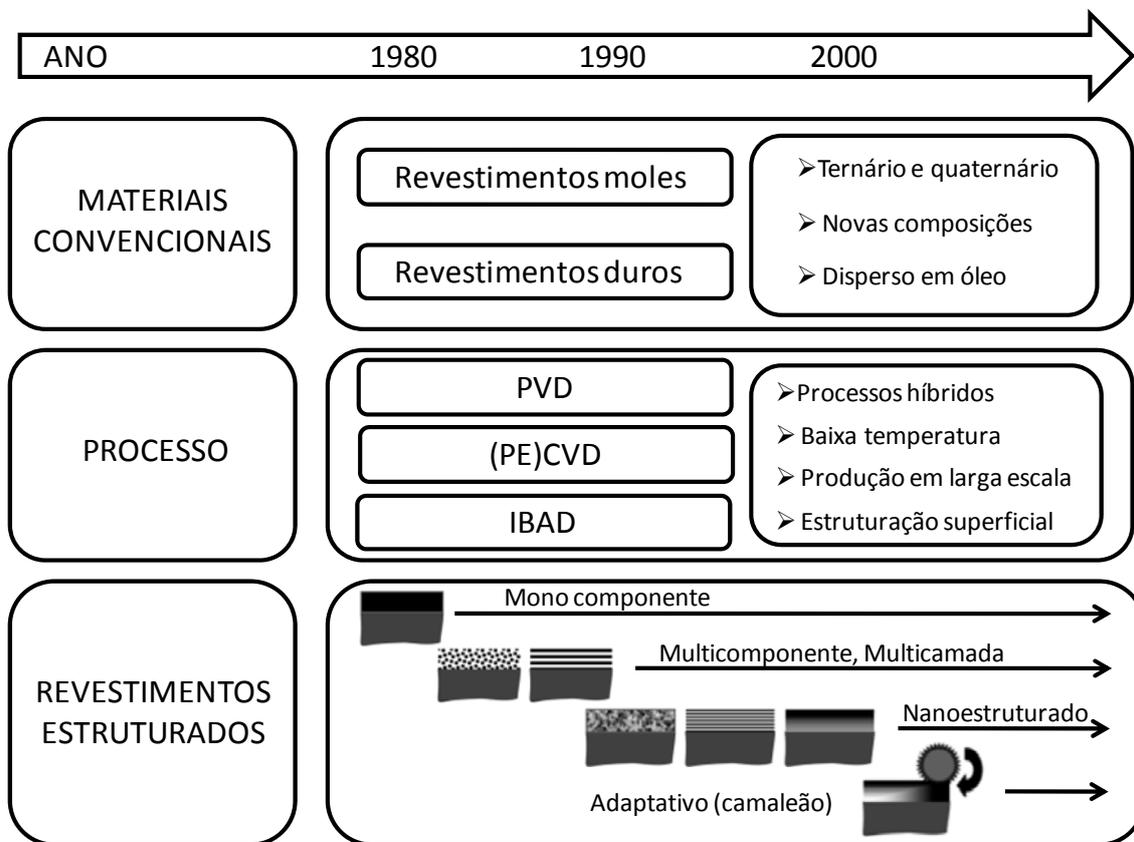


Figura 2.1 - História do desenvolvimento de revestimentos tribológicos e filmes lubrificantes sólidos (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004).

Nesta revisão Erdemir trata desde o desenvolvimento de filmes de materiais em sistemas ternários e quaternários até o desenvolvimento de filmes adaptativos as condições de operação, chamados de revestimentos camaleão.

Inicialmente, na década de 80, técnicas de deposição de camadas à vácuo tais como deposição física de vapor (PVD - physical vapor deposition), deposição química de vapor (CVD- chemical vapor deposition) e deposição por feixe de íons (IBAD - ion-beam-assisted deposition), permitiram o desenvolvimento de novos compostos para a

deposição de camadas de composição complexa consistindo de fases multicomponentes. Fases do tipo (Ti, Al, V) C, N, com adição de terceiros elementos como Al em Ti–Al–N ou AlN influenciam fortemente o comportamento dos componentes quanto à sua resistência ao desgaste. Outros sistemas utilizados são Ti–B–N, Cr–B–N, e Ti–Al– B–N. Paralelamente iniciou-se também o desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de aplicação de camadas (PVD, CVD e IBAD). Também se iniciou a otimização da preparação prévia da superfície do substrato. Essa preparação está relacionada ao endurecimento superficial do substrato para propiciar maior suporte mecânico para os revestimentos com característica de lubrificantes sólidos, aumentando com isto sua durabilidade. Paralelamente, a utilização de técnicas de estruturação de superfícies por ablação a laser também foram desenvolvidas. Essas técnicas permitiram a formação de uma porosidade superficial controlada, sendo então esta porosidade impregnada com material lubrificante sólido, principalmente o MoS<sub>2</sub> (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004). Esta porosidade pode também servir de depósito de resíduo de desgaste, permitindo a limpeza dinâmica da superfície durante uso.

Apesar de todo o esforço da comunidade científica e das empresas envolvidas no desenvolvimento de técnicas de aplicação de camadas, por questão de custo, ainda persistem no circuito comercial as camadas constituídas de uma ou duas fases, aplicadas via PVD ou CVD. Exemplos de camadas aplicadas comercialmente são: TiC, TiN, CrN, CrC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiAlN, TiCN, DLC, W<sub>2</sub>C, WC/C, MoS<sub>2</sub>, diamante, metais moles e alguns polímeros (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004).

Os revestimentos multicomponentes surgiram no início da década de 90 e são formados de dois ou mais constituintes na forma de grãos, partículas ou fibras. Compostos multicamadas são formados de uma estrutura lamelar repetida periodicamente, com espessura de algumas dezenas de micrometros. A maior função dessas estruturas é a de aumentar significativamente a dureza, tenacidade à fratura e adesão dos revestimentos e, assim, melhorar sua resistência ao desgaste. Essas propriedades são obtidas por aumento da resistência ao movimento das discordâncias, que é obtido pela redução do tamanho de grão ou pelo controle da presença de interfaces entre metal nitretado nano cristalizado e metal ou entre fases amorfas e nano cristalizadas, como por exemplo, nc-MN / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, onde M pode ser Ti, W, V ou outro metal de transição (VEPREK, S., 1999).

No início deste século surgiu uma nova geração de revestimentos. Esta geração corresponde a revestimentos capazes de alterar suas propriedades para atingir os

requisitos das condições operacionais durante a solicitação, geralmente sob condições severas e podem mudar durante sua vida útil. A aplicação de revestimentos inteligentes e adaptativos, denominados revestimentos camaleão, implica em um profundo conhecimento da estrutura do filme e dependência de sua composição com a temperatura, pressão de contato e condições ambientais. Um exemplo deste tipo de revestimento é a combinação de filme de carbono amorfo (DLC) com disulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ) e grafita. Nesse caso, o efeito de adaptação às condições operacionais está relacionado à cristalização e reorientação dos grãos nanocristalinos e aleatoriamente orientados de  $WS_2$ , à grafitização da matriz amorfa de DLC, a alteração da composição entre o filme de  $WS_2$  e a grafita com as variações da umidade do ar do ambiente e ainda um possível efeito sinérgico entre DLC e  $WS_2$ , resultando em redução do coeficiente de atrito em atmosfera oxidante (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004).

O estudo do comportamento de lubrificantes sólidos na presença de óleos não é trivial. Há vários mecanismos tribológicos concorrentes agindo simultaneamente, mas os efeitos são benéficos. A presença dos aditivos sólidos, micro e nanométricos, contribuem para a redução no coeficiente de atrito, principalmente quando se trata de aditivos inorgânicos de metais dicalcogêneos como MX (M= Mo, W e X= S, Se) (RAPOPORT, L, 2003).

Polímeros também têm sido utilizados, depositados na superfície, para redução do coeficiente de atrito. Politetrafluoretileno (PTFE), poliamida, polietileno de ultra-alto-peso molecular (UHMWPE), são lubrificantes quando utilizados na forma de segunda fase na estrutura, na forma de filme fino ou como aglomerante para outros lubrificantes (DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004).

Os lubrificantes sólidos podem ser particularmente vantajosos sob as seguintes condições (CLAUSS, 1972):

- a) Carregamentos pesados: pressões extremas lançam lubrificantes fluidos para fora, entre as superfícies de acoplamento, causando muito atrito e desgaste. Utilizando-se lubrificantes sólidos, ocorre o cisalhamento mais facilmente quando os carregamentos são pesados (exatamente o contrário de lubrificação hidrodinâmica); por isso, lubrificantes sólidos se adaptam muito bem para pressões extremas de lubrificação;

- b) Baixas velocidades: em velocidades de deslizamento baixas, as impurezas nas superfícies de acoplamento tendem a penetrar os filmes hidrodinâmicos providos pelos fluidos lubrificantes, podendo desenvolver desgaste localizado;
- c) Operação em temperaturas extremas: óleos se tornam fluidos em temperaturas elevadas e a baixa viscosidade reduz a capacidade de carregamento dos filmes hidrodinâmicos; em adição, óleos e graxas sofrem decomposição e oxidação em temperaturas elevadas. Em baixas temperaturas, óleos tornam-se altamente viscosos e eventualmente sólidos. Lubrificantes sólidos tem melhor estabilidade térmica e não se tornam viscosos em baixas temperaturas ou evaporam em temperaturas elevadas, devido a isso, abrangem uma maior escala de utilização, de  $-240$  até  $1093^{\circ}$  C;
- d) O ambiente pode expelir óleos e graxas: em lugares onde as partes operam imersas em líquidos ou exposto à chuva; lubrificantes sólidos têm a vantagem de não ser expelidos;
- e) Meio de operação é sujo ou abrasivo: as superfícies aderentes de óleos e graxas podem carregar partículas de poeira e agir como compostos abrasivos. Lubrificantes sólidos são geralmente superiores em aplicações insalubres, onde um completo vedamento é impraticável;
- f) Limpeza é importante: tendo em vista que lubrificantes sólidos não causam sujeira, eles são úteis onde a limpeza é importante;
- g) Manutenção inadequada: não se deve confiar em mecanismos para bombear ou recircular óleos lubrificantes ou confiar na manutenção humana;
- h) Partes inacessíveis depois da montagem ou operação: em equipamentos complexos, onde a relubrificação por óleos ou graxas não é praticável, lubrificantes sólidos podem freqüentemente prover uma permanente lubrificação local;
- i) Design de peças e sistemas pode ser simplificados: projetos podem freqüentemente ser simplificados, o que resulta numa economia de peso, tamanho e custo, pela eliminação das passagens de óleo das máquinas, reservatórios de óleos, filtros e bombas recirculatórias;
- j) Ações intermitentes envolvendo longos períodos de partes em desuso ou armazenadas: óleos e graxas podem escoar ou migrar para fora durante longos períodos sem uso. Em contrapartida, lubrificantes sólidos retêm sua lubricidade

- e estão imediatamente prontos quando requisitados após longos períodos de armazenamento;
- k) Equipamentos devem ser esterilizados: lubrificantes sólidos não são degradados por exposição a altas temperaturas para esterilização;
  - l) A montagem de partes é difícil: lubrificantes sólidos previnem a remoção de partículas por atrito entre as superfícies de contato e o emperramento durante o processo de calibragem ou montagem justa de partes. A desmontagem também é mais fácil;
  - m) Lubrificantes devem ser compatíveis com substratos não-metálicos: madeira, papel, vidro, borracha e plásticos podem ser lubrificados com lubrificantes sólidos;
  - n) Condutividade elétrica ou Isolamento é necessário: grafite é um excelente condutor de eletricidade, assim como um eficiente lubrificante sólido. Filmes ligados com outros sólidos inorgânicos provêm uma excelente isolação elétrica;
  - o) Radiação nuclear iria decompor outros lubrificantes: a estabilidade de radiação da maioria dos lubrificantes sólidos é muitas ordens de grandeza maior do que a dos óleos e graxas;
  - p) Reações com o meio devem ser evitadas: ácidos ou bases fortes, combustíveis, solventes e oxigênio líquido são reativos com óleos e graxas, enquanto lubrificantes sólidos são utilizáveis por serem inertes a tais substâncias.

Em relação às desvantagens, lubrificantes sólidos não auxiliam na extração de calor. Ao contrário de óleos, lubrificantes sólidos não podem transportar nenhum calor gerado durante a operação. Além disso, embora os coeficientes de atrito dos lubrificantes sólidos sejam baixos (tipicamente na ordem de 0,04-0,25), eles não são tão baixos quanto aqueles providos por filmes hidrodinâmicos (tipicamente na ordem de 0,001-0,003). Entretanto, o coeficiente de atrito provido por lubrificantes sólidos pode ser menor do que os providos por óleos operando sob condições limites de lubrificação.

Embora exista uma grande quantidade de trabalhos envolvendo lubrificantes sólidos na forma de revestimentos, estes processos em geral apresentam uma série de problemáticas como alto custo de produção, o desempenho do revestimento pode ser afetado pela geometria da peça que irá receber o tratamento superficial, como no caso de furos e cavidades (geometrias típicas de engrenagens, mancais e buchas, por exemplo) e também por se tratarem normalmente de camadas de alguns micrometros de

espessura, os filmes representam um estoque de lubrificante limitado na peça revestida. Outro problema no uso de revestimentos superficiais está na alta qualidade superficial necessária da peça que irá receber o revestimento. Com isto, lubrificantes sólidos dispersos no volume de uma matriz metálica, cerâmica ou polimérica pode ser uma alternativa para contornar os problemas encontrados nas soluções do tipo de revestimento superficial. Neste tipo de material o custo de produção é similar ao de fabricação da peça, pois não demanda de etapas adicionais de fabricação (produção do revestimento), a fonte de lubrificante sólido está em toda a peça, logo é uma fonte inesgotável de lubrificante sólido e a geometria do componente geralmente não influencia o desempenho do material.

### 2.1.1 Material de baixo coeficiente de atrito a base de carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza, onde se encontra livre em três formas alotrópicas principais: grafite, diamante e carbono amorfo. Particularmente, o grafite e o diamante são dois materiais que, embora sejam formados igualmente por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono, possuem características bastante distintas. O grafite é um material opaco, extremamente mole, com pequeno brilho metálico e um bom condutor de eletricidade, enquanto que o diamante é transparente, de alta dureza, isolante elétrico e excelente condutor de calor (PIERSON, H.O, 1993).

O carbono possui número atômico seis ( $Z=6$ ), o que lhe confere a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . A partir desta configuração, um átomo de carbono apresenta quatro elétrons de valência, podendo estar hibridizado de três formas diferentes,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , conforme mostrado na Figura 2.2. A formação dos orbitais híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  no carbono é devido a sobreposição dos orbitais  $s$  e  $p$  da camada de valência (PIERSON, H.O, 1993).

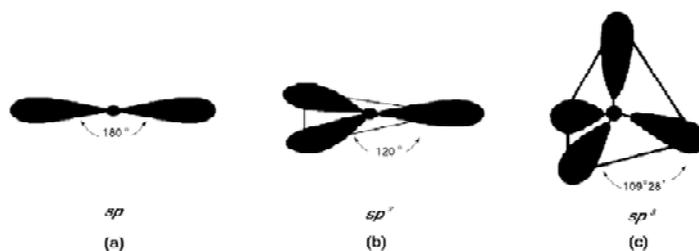


Figura 2.2 - Estruturas de hibridização possíveis do átomo de carbono: (a) hibridização  $sp$  (linear,  $180^\circ$ ); (b)  $sp^2$  (trigonal plana,  $120^\circ$ ); (c)  $sp^3$  (tetraédrica,  $109^\circ28'$ ).

No carbono  $sp$  (Figura 2.2-a), dois elétrons formam dois orbitais híbridos simétricos (ligações  $\sigma$ ) e os dois elétrons restantes formam duas ligações do tipo  $\pi$ . A configuração estrutural para a hibridização  $sp$  é linear, com um ângulo de  $180^\circ$  entre as ligações. Para o carbono  $sp^2$  (Figura 2.2-b), 3 elétrons encontram-se igualmente distribuídos em três orbitais híbridos degenerados e simétricos (ligações  $\sigma$ ) e o quarto elétron restante no orbital  $p$  é capaz de formar uma ligação  $\pi$  ( $p-p$ ) com outro orbital  $p$ , a configuração estrutural apresentada neste caso é do tipo trigonal plana ( $120^\circ$ ). Já no carbono  $sp^3$  (Figura 2.2-c), todos os quatro elétrons de valência encontram-se igualmente distribuídos em quatro orbitais híbridos degenerados do tipo  $sp^3$ . Nesta configuração, o átomo de carbono central possui seus 4 elétrons localizados nos vértices de um tetraedro regular. As ligações formadas são do tipo  $\sigma$ , e o ângulo formado entre estas ligações é de  $109^\circ 28'$  (PIERSON, H.O, 1993).

A grafita é um material formado por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal planar que é empilhada de modo a formar uma estrutura tridimensional. Cada camada isolada do grafite denomina-se de grafeno. A distância que separa as folhas de grafeno ( $> 3,35 \text{ \AA}$ ) que formam a grafita é muito maior que a menor distância entre átomos de carbono na mesma folha de grafeno ( $\sim 1,42 \text{ \AA}$ ). As folhas de grafeno se ligam através da interação de Van der Waals que é uma interação dipolar e que enfraquece rapidamente com o aumento da distância interplanar (PIERSON, H.O, 1993).

A partir de 1960, os estudos envolvendo materiais a base de carbono tiveram um grande impulso devido a produção de diamante sintético sob condições excepcionais de temperatura e pressão. Esta descoberta gerou um grande impacto na ciência do carbono, e teve como consequência imediata a síntese do primeiro grafite pirolítico altamente orientado (HOPG, do inglês "Highly Aligned Pyrolytic Graphite") (PIERSON, H.O, 1993).

A estrutura da grafita pode ser compreendida como um empilhamento de folhas de grafeno. No entanto, é importante notar que existem diversas maneiras de empilhar as folhas de grafeno de modo a formar um cristal nas 3 dimensões.

As características lubrificantes do grafite são decorrência da sua estrutura lamelar. Do ponto de vista estrutural, os sólidos conhecidos como lamelares são formados pelo empilhamento de planos – lamelas – que são, na sua maioria, constituídos por átomos ligados covalentemente. A principal característica de tal classe de sólidos é seu forte caráter anisotrópico, que deriva do fato das ligações intralamelares serem muito mais intensas do que as ligações interlamelares. Formalmente, segundo a

IUPAC: “Um composto lamelar é um material cristalino onde os átomos em uma lamela estão ligados por ligações químicas enquanto os átomos de lamelas adjacentes interagem por forças físicas” (SCHOONHEYDT, R., 1999). Nestes materiais há uma unidade lamelar que pode ser vista como uma macromolécula planar gigante, enquanto o sólido pode ser considerado como um cristal formado pelo empilhamento destas macromoléculas planares. Em um composto lamelar a distância entre duas lamelas adjacentes é chamada de distância interlamelar. Os valores de distância interlamelar dependem da natureza do composto, entretanto, podem assumir valores típicos na faixa de 3-20 Å. Como exemplo pode citar o grafite com 3,35 Å.

Com relação à natureza das lamelas, um sólido lamelar poderá apresentar lamelas eletricamente neutras (não carregadas) ou carregadas com cargas fixas, negativas ou positivas. Um dos materiais lamelares mais conhecidos, com lamelas eletricamente neutras é o grafite.

Como já discutido o tipo de estrutura destes materiais lamelares, os átomos em um mesmo plano, estão fortemente ligados uns aos outros formando uma camada rígida (ligações covalentes ou iônicas), mas essas camadas estão fracamente ligadas entre si (forças de Van Der Waals). Dessa maneira, quando esse material está presente em uma superfície deslizante, as camadas cristalinas se alinham paralelamente na direção do movimento relativo e movem-se umas sobre as outras com relativa facilidade, promovendo o efeito lubrificante. Os lubrificantes sólidos podem apresentar excelente adesão a superfícies metálicas, como no caso do grafite. Satisfazendo a essas propriedades, pode-se observar, após um curto período de tempo, a formação de uma camada lubrificante nas superfícies, diminuindo o coeficiente de atrito entre as faces e, conseqüentemente, o desgaste. Sólidos lamelares com características de lubrificantes sólidos são aqueles que apresentam baixa resistência ao cisalhamento, ponto de fusão elevado, coeficiente de atrito menor que 0,2 e taxa de desgaste de até  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm (MIYOSHI, K, 2001).

A grafita apresenta melhores propriedades como lubrificante sólido, quando em presença de umidade. O vapor de água é um componente necessário para evidenciar o efeito lubrificante da grafita. A adsorção de água reduz a energia de ligação entre os planos hexagonais da grafita, a um nível menor do que a energia de adesão entre a grafite e o substrato. Pelo fato de o vapor de água ser um requisito para a lubrificação, a grafite não é um lubrificante sólido efetivo em vácuo. Em atmosfera oxidante, a grafita

é efetivo até temperaturas de 550°C e pode suportar picos de temperaturas mais elevadas.

Em 1969, uma nova forma alotrópica de carbono, conhecida como “carbono branco”, foi produzida durante a sublimação do grafite pirolítico a baixa pressão. A descoberta de uma nova forma de um elemento puro é uma ocorrência bastante rara, especialmente para um elemento comum como o carbono. Estas seqüências de descobertas incentivaram os pesquisadores para o estudo de novas estruturas de carbono. Um exemplo foi a descoberta, em 1985, de uma nova forma alotrópica de carbono elementar conhecida como fulereno. Este material foi primeiramente preparado através do método de vaporização em laser durante experimentos visando compreender mecanismos de formação de longas cadeias de carbono no espaço interestelar. O material predominante formado consistia de espécies formadas por moléculas contendo 60 átomos de carbono, arranjados em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol” (buckyballs). As pesquisas científicas envolvendo os fulerenos cresceram significativamente após a sua descoberta, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos métodos de síntese, funcionalização e estudos de propriedades. Isto ocasionou um maior interesse no estudo de estruturas baseadas em carbono puro, levando à descoberta de uma série de novas formas, como as chamadas nano cebolas (bucky-onions) e os nano tubos de carbono (PIERSON, H.O, 1993).

Além dos alótropos citados anteriormente, existe uma infinidade de outras formas de carbono que vêm sendo estudadas e que apresentam importantes aplicações. Pesquisas e desenvolvimento de materiais e revestimentos a base de carbono, tiveram um forte crescimento nos últimos anos, principalmente devido às boas propriedades tribológicas que estes materiais apresentam. Em particular, ocorreu um grande interesse no desenvolvimento de diamante sintético e revestimentos de carbono amorfo, denominados DLC. Diamantes sintéticos são produzidos à base de plasma por deposição química de vapor (CVD) a altas temperaturas, e podem consistir de grãos variando de nano partículas para tamanhos de micrômetros (ERDEMIR, A. 2002). Os revestimentos de DLC podem ser produzidos por todos os tipos de deposição física e química de vapor (PVD e CVD) em temperaturas próximas a temperatura ambiente.

Muito recentemente, um novo método foi desenvolvido para a produção de diferentes tipos de filmes de carbono: nanoestruturas de carbono derivado de carbonetos (CDC) (WELZ, S. et al, 2003; ERSOY, D.A. et al, 2000; GOGOTSI, Y. et al, 2001; MACNALLAN, M J, et al, 2005). Ao contrário de métodos por plasma, CVD e PVD,

que são utilizados para a síntese de diamante e filmes de DLC, este novo método não necessita de alto vácuo ou sistemas de formação de plasma. É feito em pressão atmosférica em um forno tubular simplesmente utilizando gás a base de cloro ou uma mistura de hidrogênio ou argônio com gás cloro (Cl) a temperaturas entre 600 a 1100° C utilizando como material a ser processado componentes fabricados em carbonetos (como por exemplo SiC ou WC). Neste processo o gás cloro reage preferencialmente com átomos do metal do carboneto, pois nestas temperaturas compostos a base de Cl e C não são termodinamicamente estáveis. No caso de SiC, a reação com o metal produz  $\text{SiCl}_4$ , que é um produto volátil e, portanto, facilmente eliminado do forno. Os átomos de carbono do SiC que não foram atacados pelo cloro reorganizam-se na superfície do substrato de SiC formando nanoestruturas a base de carbono na forma de filmes finos que podem variar de 1 a 100  $\mu\text{m}$  de espessura para tempos de tratamentos de até 24 horas. Neste filmes encontram-se composto como diamante nanocristalino, fases de grafite, nanocebolas de carbono e carbono amorfo (Figura 2.3).

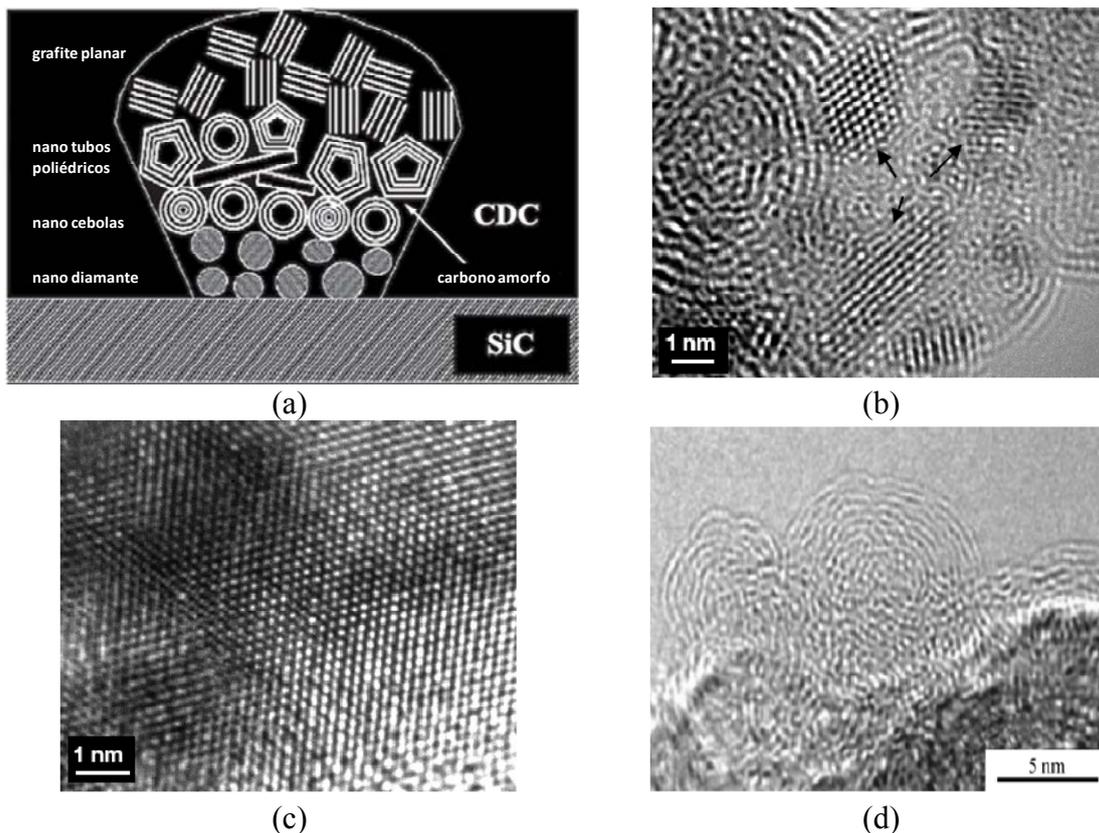


Figura 2.3 - (a) figura esquemática das diferentes fases encontradas na formação do CDC (ERDEMIR, A, et al 2004); (b, c, d) Imagem de microscópio elétrico de transmissão mostrando as diferentes nanoestruturas encontradas em filmes de CDC: (b) setas indicam diamante nanocristalino (GOGOTSI, Y. et al, 2001); (c) região formada por diamante nanocristalino (GOGOTSI, Y. et al, 2001); e (d) nanocebolas de carbono. Amostra tratada em 1000° C por 24 horas com atmosfera de Ar com 3,5% de  $\text{Cl}_2$  (MACNALLAN, M J, et al, 2005).

Estudos sistemáticos sobre filmes de CDC mostram que são duros, eletricamente condutores e apresentam baixo coeficiente de atrito (ERSOY, D. A. et al, 2000). Controlando-se os parâmetros de processamento, a estrutura e propriedades dos filmes de CDC podem ser facilmente manipuladas ou aperfeiçoadas para atender os requisitos de aplicação a que estes materiais estarão sujeitos. Em alguns trabalhos foram apresentadas as propriedades tribológicas de filmes de CDC avaliando o coeficiente de atrito e desgastes em diversos parâmetros de ensaios (ERDEMIR, A. et al, 2004; ERSOY, D.A. et al, 2000; CARROLL, B. et al, 2002) (Figura 2.4).

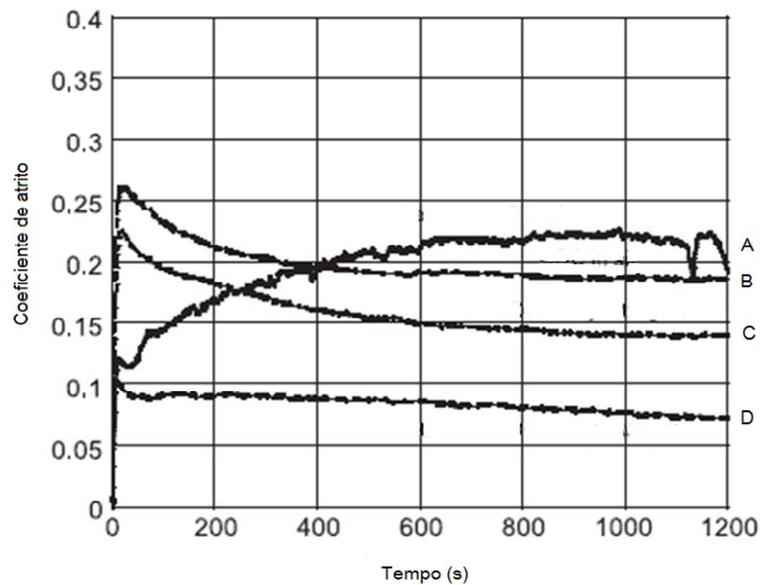


Figura 2.4 – Comportamento do coeficiente de atrito dos filmes de CDC com e sem pós tratamento de hidrogênio em diferentes atmosferas de ensaios (ar e nitrogênio). Este filme foram produzidos com  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ . A) tratado com hidrogênio, ensaio ao ar; B) ensaio ao ar; C) ensaio em nitrogênio; D) tratado com hidrogênio, ensaio em nitrogênio (ERDEMIR, A, et al 2004).

Os resultados destes trabalhos confirmaram ainda que os filmes de CDC são autolubrificantes e capazes de proporcionar baixo coeficiente de atrito, especialmente em atmosferas de nitrogênio. O menor coeficiente de atrito foi encontrado em filmes que foram submetidos a um pós tratamento de hidrogênio e ensaios tribológicos em atmosfera contendo nitrogênio. Ensaios tribológicos realizados ao ar apresentaram os coeficientes de atrito mais altos, este comportamento é explicado pelos autores devido a adsorção de umidade nas espécies químicas da interface entre as superfícies em movimento relativo.

### 2.1.2 Compósitos autolubrificantes de matriz metálica

O termo material compósito refere-se ao material que possui pelo menos duas fases quimicamente distintas e insolúveis (ou pelo menos apresentam solubilidade muito baixa entre si), combinadas tridimensionalmente, com uma interface claramente definida. Compósitos autolubrificantes são utilizados para aumentar o tempo de serviço de máquinas e equipamentos onde óleos e graxas não podem ser utilizados. Como exemplo, compósitos de matriz metálica que contém lubrificantes sólidos para aplicações em altas temperaturas e condições de vácuo, são produzidos por metalurgia do pó.

A prática da incorporação de uma fase de lubrificante sólido dispersa em uma matriz metálica não é nova na área de materiais. Tais componentes vêm encontrando uso em eletrodomésticos e pequenos equipamentos diversos, como: impressoras, barbeadores elétricos, furadeiras, liquidificadores, entre outros. Na maior parte dos casos já bem conhecidos da técnica, para a matriz estrutural utiliza-se bronze, cobre, prata, e ferro puro. Como lubrificante sólido utiliza-se: dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), prata (Ag), politetrafluoretileno (PTFE) e disseleneto de molibdênio ( $\text{MoSe}_2$ ). Buchas com estes tipos de materiais autolubrificantes, principalmente com matriz de bronze e cobre contendo, como partículas de lubrificante sólido pó de grafita, dissulfeto de molibdênio e selênio e metais de baixo ponto de fusão, vem sendo produzidas e utilizadas há décadas em diversas aplicações de engenharia.

Entretanto estes compósitos a base de materiais moles não apresentam elevadas propriedades mecânicas e resistência ao desgaste o que limita consideravelmente o nicho de aplicação dos mesmos. Uma forma de melhorar as propriedades destes compósitos é adequar as propriedades da matriz utilizando ligas metálicas ferrosas. Estes compósitos podem ser facilmente obtidos por técnicas de processamento a partir do pó. Tanto técnicas convencionais como compactação de pós quanto técnicas mais avançadas como moldagem de pós por injeção são técnicas bastante promissoras de moldagem de compósitos ferrosos autolubrificantes. No caso particular da moldagem de pós por injeção, por utilizar pós com dimensões reduzidas e temperaturas de sinterização elevadas os componentes podem apresentar nível de porosidade muito baixo melhorando com isto as propriedades mecânicas. Além disto, esta técnica permite produção de componentes com alta complexidade geométrica além de possibilitar produção de componentes miniaturizados.

## 2.2. Metalurgia do Pó

Segundo Kasouf et al. (2002), além da indústria de automóveis, que abrange 70,0% das aplicações da M/P, existem outros campos de aplicação que a utilizam, como por exemplo, para a fabricação de ferramentas e equipamentos esportivos (16,0%), aparelhos domésticos (3,2%), “hardware” (1,3%), equipamentos industriais (3,2%), materiais para escritório (1,3%) e outros (5,0%).

Tradicionalmente, o processo de metalurgia do pó é desenvolvido em quatro etapas básicas, que são: produção dos pós, mistura de pós e aditivos, compactação/moldagem (conformação/obtenção da forma) e sinterização (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A microestrutura obtida no material depende de todas estas etapas. Na etapa de compactação ou moldagem é estabelecida a geometria do componente quando da produção de peças. Na etapa de sinterização estabelece-se a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas. Estas, além de dependerem da composição da liga (elementos de liga presentes) dependem dos parâmetros de processamento como: tipo e tamanho do pó de ferro utilizado, pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização e atmosfera utilizada. Na metalurgia do pó ferrosa os elementos de liga mais utilizados na produção industrial são: Cu, Ni, C, P e Mo (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

A metalurgia do pó ferrosa tem como principais vantagens (METALS HANDBOOK, VOL. 7):

- Perda mínima de matéria-prima;
- Fácil controle da composição química do material;
- Temperatura de sinterização baixa se comparada com a fundição;
- Obtenção de componentes acabados com tolerâncias dimensionais estreitas;
- Versatilidade: diferentes peças podem ser fabricadas com o mesmo equipamento, trocando-se apenas o ferramental de moldagem;
- Processo produtivo de fácil automação;
- Uso mais eficiente de matérias-primas e de energia;
- Processo mais econômico para a produção de peças em grandes séries.

Os avanços tecnológicos ocorridos nos processos de produção de pós, levando a pós de elevada qualidade e o aperfeiçoamento das técnicas de moldagem e sinterização alcançado nas últimas três décadas, resultaram na obtenção de componentes com desempenho cada vez maior. Adicionalmente, a necessidade de diminuir custos de fabricação, bem como, o crescimento da demanda por peças vem promovendo um contínuo crescimento da metalurgia do pó.

Nas últimas décadas uma variação do processo tradicional da metalurgia do pó, compactação de pós, teve um desenvolvimento considerável. Este novo processo incorpora duas tecnologias em uma: a moldagem de pós metálicos e cerâmicos com a moldagem de polímeros. Esta tecnologia de processamento foi denominada Moldagem de Pós por Injeção (PIM – Powder Injection Molding) e permite a produção de peças metálicas e/ou cerâmicas com alta complexidade geométrica e alta produção.

### **2.2.1 Moldagem de Pós por Injeção**

O processo de moldagem de pós por injeção (MPI) teve o seu desenvolvimento inicial por volta do ano de 1920. Neste ano, tem-se o registro da primeira peça produzida através desta técnica, sendo esta o corpo de uma vela de ignição cerâmica (GERMAN, R M, BOSE A, 1997) Em face das dificuldades intrínsecas apresentadas pelo processo, principalmente na etapa de remoção do ligante, esta técnica ficou industrialmente esquecida, só vindo a receber maior atenção depois da 2ª guerra mundial.

A partir de 1970, o campo de pesquisa do processo de moldagem de pós por injeção começou a desenvolver-se consideravelmente, basicamente em função do melhor entendimento da técnica como um todo. O desenvolvimento de matérias-primas específica para utilização no processo, fizeram com que as barreiras existentes no início do século fossem vencidas, fazendo com que, a partir de 1980 o processo de moldagem de pós por injeção consolida-se o seu campo de atuação industrial (GERMAN, R M, BOSE A, 1997). A partir de 1987 esta técnica passou a ser reconhecida como um autêntico processo de fabricação, quando efetivamente se iniciou a padronização industrial dos componentes.

Atualmente, o processo de moldagem de pós por injeção ocupa um lugar de destaque dentre aquelas técnicas de processamento de materiais a partir do pó. Sua

vantagem sobre as outras técnicas tradicionalmente empregadas, tais como compactação em matriz, extrusão e colagem é a capacidade de produção de peças que apresentem no seu formato uma alta complexidade geométrica. Em contrapartida, uma grande limitação desta técnica está relacionada com as dimensões da peça a ser produzida. Como a carga de material orgânico utilizado no processo é bastante elevada, e esta deve ser retirada antes da sinterização, os componentes a serem produzidos devem apresentar pequenas dimensões.

O mercado potencial para os componentes produzidos pelo processo de moldagem de pós por injeção compreende as peças que apresentam uma massa da ordem de 1 grama ou menos e que, quando produzidos por outros processos necessitam de muitas operações complementares. Quando os componentes a serem produzidos têm uma massa muito elevada para o processo (normalmente maior do que 50g), o tempo requerido para a produção é muito alto, o que eleva muito o custo de produção, podendo até mesmo inviabilizar o uso desta técnica. Atualmente podem ser encontrados componentes variando entre 0,003g a 50g sendo produzidos através da moldagem de pós por injeção. No entanto, ainda segundo German (GERMAN, R M, BOSE A, 1997), a maioria dos componentes produzidos tem dimensão máxima de 100 mm ou menor do que 100 cm<sup>3</sup> de volume.

De uma forma geral, se uma determinada peça tem pequenas dimensões e formato geométrico complexo no seu corpo, requer uma alta taxa de densificação, e necessita ser produzida em larga escala, o processo de moldagem de pós por injeção se apresenta como uma técnica viável para a sua produção.

Os principais mercados atendidos hoje pela moldagem de pós por injeção são: automotivo, ortodontia, defesa, eletroeletrônicos, indústria médica, principalmente. Tem havido um grande esforço por parte das empresas fornecedoras de peças MPI em atrair negócios do setor automotivo. Embora as margens praticadas sejam pequenas, o resultado obtém-se do volume de produção que é de no mínimo de 300.000 peças por ano em diante. Embora de grande exigência, esse mercado capacita os fornecedores a desenvolverem processos e procedimentos de alta capacidade, bem como conduz toda a cadeia a trabalhar em ganhos de produtividade e redução de custos de forma muito agressiva. Alguns setores surgem, ocasionalmente, com necessidades de grandes volumes, como o de moda e indústria têxtil.

Os principais materiais utilizados hoje na MIM são: ligas NiFe (2%Ni e 7%Ni), aços inoxidáveis (17-4PH, 316L, 410 e 440C), aços ao carbono (SAE4140, 52100),

materiais para aplicações magnéticas (50%NiFe, 80%NiFe, 50%FeCo, 49CoFe2V). Devido a novos desenvolvimentos no setor automotivo, materiais à base de níquel, resistentes a altas temperaturas, têm sido desenvolvidos. Além disto, todos os equipamentos e sistemas mecânicos estão suscetíveis ao desgaste de componentes, logo desenvolvimentos de materiais que tenham baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste aliado a também uma alta resistência mecânica abrem novas perspectivas de mercado para a MPI (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

O princípio básico do processo de moldagem de pós por injeção está relacionado a duas técnicas industrialmente consolidadas, que são a injeção de polímeros e a metalurgia do pó convencional. Do ponto de vista tecnológico que se faz é aproveitar a capacidade reológica que os polímeros tem de preencher uma cavidade, e adicionar ao mesmo certa quantidade de pó, seja ele cerâmico, metálico ou compósito. Em termos de processo, à parte que trabalha com materiais metálicos ficou universalmente conhecida como MIM (Metal Injection Molding), enquanto que aquela que trabalha com materiais cerâmicos passou-se a chamar CIM (Ceramic Injection Molding) (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

Esta pode ser considerada a mais avançada técnica da metalurgia do pó, mas ao mesmo tempo, pode ser considerada uma tecnologia híbrida por associar a moldagem por injeção de polímeros com a metalurgia do pó. Ela se subdivide em 4 etapas principais: preparação da massa para injeção, moldagem por injeção, extração do sistema ligante, sinterização, Figura 2.5. As duas primeiras etapas são similares às da injeção de plástico, enquanto que as duas últimas são mais próprias da metalurgia do pó (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

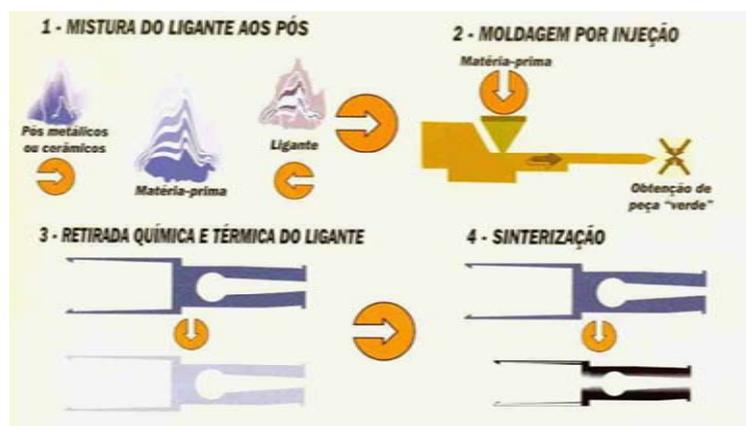


Figura 2.5- As 4 etapas principais da Moldagem por Injeção de Pós Metálicos

### **2.2.1.1 Matéria- prima**

#### **Pós utilizados na moldagem por injeção**

Em MPI é desejável que o pó apresente algumas características, tais como: alto empacotamento de partícula, boa injetabilidade e capacidade de auxiliar na retenção da forma do moldado. A distribuição e tamanho de partícula do pó, assim como sua morfologia e fração volumétrica, influenciam no comportamento da mistura e do moldado. O pequeno tamanho da partícula do pó utilizado em MPI facilita a retenção da forma e a sinterabilidade do moldado. Os pós esféricos são ideais para escoabilidade da mistura na injeção. Entretanto, devido a menor força de coesão entre estas partículas esféricas, pode ocorrer deformação nos componentes durante a etapa de remoção do aglomerante, mesmo no uso de pós de pequeno tamanho de partícula. Em contra partida, o uso de pó com geometria mais irregular, dificulta a escoabilidade na injeção. A geometria irregular aumenta a interação entre as partículas e quanto maior for a força de coesão entre estas, melhor a peça retém sua forma durante a remoção do aglomerante. Estas diferentes características do pó exercem influência significativa em todo o processamento e propriedades finais dos componentes (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

A interação entre partículas, medida na forma de empacotamento dos pós influencia a etapa de extração de ligantes, uma vez que pós de alto empacotamento tendem a aumentar a energia necessária para que os ligantes deixem o injetado. Em relação à etapa de preparação e mistura da massa de injeção, quanto menor for o tamanho de partícula do pó mais homogênea será a mistura, pois partículas grandes tendem a se segregar do restante. Desta forma, para as etapas de mistura e injeção, é desejável um pó de característica mono modal (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

#### **Sistema de ligantes utilizado na moldagem de pós por injeção**

Em MPI, o aglomerante pode ser formado com apenas um componente. No entanto, usualmente faz-se utilização de múltiplos componentes para que a mistura desempenhe bem as características requeridas neste processo: o sistema de ligantes deve garantir fluidez à mistura, ser capaz de auxiliar na obtenção da homogeneidade e garantir a integridade do componente até sua completa remoção. O sistema é constituído, em

parte, por polímeros de baixo peso molecular, como por exemplo: parafina, cera de abelha e cera de carnaúba. O diminuto tamanho destas cadeias facilita o escoamento da mistura durante a moldagem do componente. Contudo, estes polímeros não possuem rigidez suficiente para promover resistência ao moldado. Por conseguinte, faz-se a adição de polímeros de cadeia maior com a finalidade de promover uma boa sustentação ao moldado, principalmente nas etapas iniciais da remoção do aglomerante. Exemplos destes polímeros são polipropileno, poliestireno e acetato de vinil etila. Na etapa de remoção, estes polímeros são imprescindíveis para a boa retenção da forma do moldado. Na etapa de moldagem, suas cadeias longas podem escoar preferencialmente na direção de fluxo e induzirem o aparecimento de anisotropia de retração e tensões residuais durante o resfriamento (GERMAN, R M, BOSE A, 1997). De forma resumida, um ligante deve incluir os constituintes descritos a seguir:

a) Resina termoplástica

É o ingrediente que confere resistência mecânica ao componente moldado por injeção. Não pode ser afetado durante a primeira etapa de extração do sistema ligante. Soma 50% em massa, ou menos, do total de ligante utilizado. Ex.: PE, PP, PS, POM (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

b) Plastificantes

São aditivos empregados com o objetivo de melhorar a processabilidade do polímero. São eliminados na primeira etapa de extração do ligante. A plastificação de um polímero consiste em adicionar os plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Estes aditivos reduzem a temperatura de transição vítrea e de fusão, afetando também todas as propriedades mecânicas e físicas do polímero, tornando-o mais flexível, mas não alteram a natureza química das macromoléculas. Os plastificantes devem ser miscíveis e compatíveis com os polímeros, sendo que as moléculas dos plastificantes penetram na fase polimérica, posicionando-se entre as macromoléculas, aumentando assim a mobilidade das cadeias e unidades do polímero por diminuição da energia necessária para os movimentos das suas moléculas. Exemplos: parafina, dibutil ftalato, copolímero de isobutileno e buteno, óleos (de milho, de palma, de amendoim, vegetal). O óleo de palma é uma boa escolha devido ao seu alto grau de gordura saturada, resultando numa boa estabilidade térmica (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

### c) Lubrificantes

São elementos adicionados à mistura e que atuam sobre os polímeros com ação similar à dos plastificantes. No entanto, a solubilidade do lubrificante no polímero é limitada, tendo ação entre as moléculas do polímero, mas mantendo sua ação externa ao polímero. Essa característica é a que diferencia o efeito lubrificante do plastificante. Os lubrificantes quando utilizados na injeção de plástico, além de atuarem internamente entre as moléculas do polímero, têm a ação de reduzir o atrito das partículas de polímero com os elementos de máquina utilizados no seu processamento e, por consequência, sua aderência. Exemplos: álcool graxo, ácido graxo, amida de ácido graxo, éster de ácido dicarboxílico, parafina, cera de PE (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

### d) Surfactantes

Na classificação dos lubrificantes estão incluídos os surfactantes, pois ambos apresentam características de melhoria da molhabilidade da superfície sobre a qual se deposita. Os surfactantes controlam a energia livre de superfície do pó metálico. Quando em baixa concentração, podem ser adsorvidos na superfície dos pós, causando a melhoria da molhabilidade.

### e) Antioxidantes

São utilizados com o objetivo de inibir ou retardar o processo de oxidação do polímero e sua conseqüente degradação. Podem ser divididos em dois grupos:

- ✓ Antioxidantes primários ou bloqueadores de cadeia: interrompem o ciclo das reações de propagação, reagindo com os radicais alquil ( $R\bullet$ ) e peróxi ( $ROO\bullet$ ), mas formam radicais hidroperóxidos ( $ROOH$ ) que são instáveis e reiniciam as reações oxidativas. Atuam como retardadores da oxidação. Exemplos: aminas e fenóis.
- ✓ Antioxidantes secundários: destroem os hidroperóxidos, um dos principais iniciantes da oxidação. São inibidores da oxidação. Exemplos: sulfitos e fosfitos.

A utilização do antioxidante previne a degradação do polímero, permitindo que o índice de fluidez do polímero não se altere com o seu reaquecimento, como no caso de repetidas extrusões ou regranulações dos canais de injeção para sua reutilização. Sua ação é no sentido de evitar a tendência do oxigênio de combinar quimicamente com os

compostos orgânicos mencionados acima, através do mecanismo de radicais livres e seu efeito já é eficaz com baixas porcentagens.

### 2.2.1.2 Mistura do sistema (ligante + pós)

A mistura para a moldagem deve ser homogênea e estar livre de vazios. A homogeneidade aumenta a interação do pó com o aglomerante. Para obter homogeneidade na etapa de mistura, faz-se necessária a utilização de misturadores que promovam uma alta taxa de cisalhamento, igualmente distribuída em toda a câmara. Esta pode ser realizada nos mais diferentes aparatos; alguns exemplos de misturadores são mostrados na Figura 2.6. Após a obtenção da mistura, esta deve ser granulada para melhor alimentação da injetora. Esta etapa pode ser aproveitada para reciclar os restos do moldado dos canais de injeção, que são picotados e adicionados à mistura. Em muitas, a reciclagem pode ser realizada, sempre que necessário, sem prejudicar a qualidade.

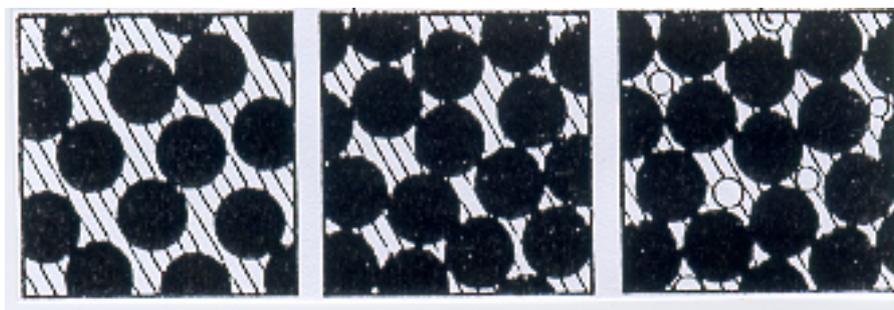


Figura 2.6 - Tipos de Misturadores (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

A etapa de mistura no processo de moldagem de pós por injeção consiste basicamente em unir de forma homogênea o pó com a carga de matéria orgânica, tendo como resultado uma massa com características reológicas adequada para a moldagem.

Tão importante quanto selecionar adequadamente o pó e o sistema ligante, é estabelecer a proporção entre a quantidade de material particulado e material orgânico na mistura. Essa variável é chamada carregamento sólido, e tem importância fundamental para o processo como um todo. Na prática, existem três situações possíveis de se atingir. Uma pequena quantidade de ligante no carregamento sólido implica em um aumento na viscosidade da massa, o que dificulta a moldagem do componente. Um excesso de ligante resulta em um tempo maior para a remoção do mesmo e em uma maior retração dimensional durante a sinterização e, durante a moldagem o ligante pode

se separar do pó, resultando em heterogeneidades no componente moldado e possíveis problemas de controle dimensional. A situação ideal é aquela onde o ligante preencha todos os espaços vazios entre as partículas de pó, enquanto mantém uma viscosidade relativamente baixa na massa (GERMAN, R. M, BOSE, 1997). Estas 3 situações podem ser visualizadas na Figura 2.7.



(a) Excesso de ligante    (b) Condição ótima    (c) Falta de ligante

Figura 2.7 - Condições de mistura existentes na prática (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

Uma mistura ótima é obtida quando todas as partículas de pó estão uniformemente cobertas com uma fina camada de ligante. Esta condição se definiu como carregamento sólido ótimo (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

### 2.2.1.3 Moldagem

A moldagem é realizada nos mesmos equipamentos, de moldagem por injeção, utilizados para o processamento do polímero termoplástico convencional. A superfície dos componentes por onde ocorre o escoamento da massa deve estar protegida contra a abrasão da mistura pó-aglomerante. No início desta etapa a mistura é aquecida e cisalhada pelo movimento rotatório do fuso. Durante a moldagem do componente o fuso comprime este material que preencherá a cavidade do molde. Durante o preenchimento da cavidade são controladas a velocidade e pressão do fluxo, e dependendo do equipamento utilizado, pode-se determinar o tempo e a pressão de recalque.

O molde para MPI deve suportar pressão superior e tempo de resfriamento maior em relação aos utilizados em moldagem por injeção de polímeros. Os componentes injetados com misturas para MPI apresentam uma quantidade de calor maior que àqueles com termoplásticos, transferindo para o molde muito mais calor que estes. Na operação de moldagem, as propriedades físicas da mistura, como a morfologia do pó e as características do aglomerante podem induzir a presença de falhas, bolhas e tensões

residuais no moldado. Considerando o comportamento diferenciado dos termoplásticos em relação à mistura para MPI, é sempre recomendável a otimização do ciclo de injeção. Existe uma faixa ótima de parâmetros de operação, para combinações entre mistura e geometria da cavidade, para a produção de componentes livres de defeitos. Alguns deles podem surgir como consequência do uso de parâmetros no projeto do molde, usualmente selecionados com base na experiência já obtida com termoplásticos. Vários estão associados aos parâmetros de controle de velocidade e pressão, como: vazios, rebarba, jateamento e trincas (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

#### **2.2.1.4 Remoção do Aglomerante**

A principal função do ligante é propiciar condições reológicas adequadas para a massa de pó e auxiliar na moldagem do componente, garantindo a integridade estrutural do componente moldado. Após a moldagem, o ligante passa a ser um agente indesejado no processo, e deve ser eliminado. A remoção do ligante é um processo delicado que é alcançado mais rapidamente em múltiplas etapas.

Em síntese, após a moldagem todo sistema ligante deve ser removido no menor espaço de tempo possível com o menor impacto para o componente. A remoção do ligante juntamente com a sinterização são etapas críticas para o controle dimensional dos componentes injetados. Existem muitas variações destas operações em termos de tipos de equipamentos e condições específicas de processamento. As técnicas de remoção empregadas atualmente dividem-se em métodos térmicos e extração em solvente. O método térmico consiste em aquecer diretamente o componente moldado em condições adequadas para a degradação da matéria orgânica. O método de extração em solvente consiste em expor o componente moldado em um fluido que dissolve uma fase do ligante, deixando uma estrutura com porosidade aberta para ser submetido em seguida à degradação térmica, para retirada do ligante restante. A combinação dessas duas técnicas de remoção tem se mostrado um caminho viável no sentido de redução do tempo total para extração de ligante em componentes injetados. A remoção de ligante tem se mostrado a etapa mais crítica e demorada de todo o processo de moldagem de pós por injeção (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

Há hoje várias técnicas de extração, podendo ser classificadas em duas categorias: extração assistida por solvente e extração via térmica (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997). Mais recentemente, em 1997, iniciou-se no Labmat, Laboratório de

Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em conjunto com a empresa Lupatech S.A. – Div. Steelinject, o desenvolvimento da extração assistida por plasma. Com essa nova tecnologia, podemos acrescentar uma nova categoria de extração, inovadora, diferente das anteriores. A Figura 2.8 apresenta as diferentes técnicas de extração de ligantes dividida em extração térmica e por solventes.

<i>Extração térmica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Difusão (vácuo)</li> <li>♦ Permeação (pressão atmosférica)</li> <li>♦ Leito poroso</li> <li>♦ Térmica</li> <li>♦ Assistida por Plasma</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Imersão</li> <li>♦ Vapor</li> <li>♦ Supercrítica (alta pressão)</li> </ul>	<i>Extração assistida por solvente</i>
	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">           Extração Catalítica (ácido nítrico)         </div>		

Figura 2.8 - Técnicas de extração.

### **Extração térmica**

A extração térmica é a principal técnica de extração. Praticamente, todo processo de extração envolve o aquecimento do componente moldado. Esse aquecimento tem por objetivo transferir energia térmica aos componentes do sistema ligante, promovendo uma ativação tal, que conduza ao rompimento da cadeia polimérica. Dessa forma, há a formação de compostos de menor peso molecular (ex.: água, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, entre outros). Esse processo térmico, no entanto, apresenta uma cinética de reação pouco interessante do ponto de vista industrial, devido ao longo tempo envolvido. Como forma de tornar o processo mais atrativo utiliza-se além da energia térmica, atmosferas adequadas que possam reagir com os compostos orgânicos ou poliméricos, de forma a eliminá-los mais rapidamente. Ou seja, são utilizadas atmosferas que quebrem as cadeias poliméricas de forma mais rápida, reduzindo o processo de extração do polímero. Como atmosferas, são utilizados gases oxidantes, redutores, reação catalítica ou espécies ativas do plasma. A eliminação do polímero decomposto se dá, ainda aquecido, via evaporação por difusão (pressão parcial) ou permeação (pressão atmosférica). A utilização de um ligante multicomponente é definitiva para obter-se a extração com o mínimo de distorções no componente moldado por injeção. Na prática, durante o aquecimento, o primeiro componente a ser removido

deve ser aquele de mais baixo ponto de fusão, que irá fundir e ser extraído. Nessa etapa, é importante que o componente polimérico, que é o ingrediente que dá sustentação de forma ao moldado, não apresente deformação, evitando assim, deformações no produto final (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

### **Difusão e permeação**

A diferença entre difusão e permeação depende do livre caminho médio das moléculas de gás envolvidas no processo. O livre caminho médio varia com a pressão, peso molecular do gás e dimensão dos poros. A difusão será o processo dominante a baixas pressões, sob vácuo, e pequenas dimensões dos poros, enquanto que a permeação ocorrerá em pressões mais elevadas, pressão atmosférica, e com dimensões maiores de poros onde o fluxo laminar controla a saída de gases do componente. No processo controlado por difusão, espera-se que o livre caminho médio das moléculas de gás deixando o componente seja 10 vezes maior do que o raio dos poros (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997). De acordo com Miura et al, a extração via difusão, a vácuo, resulta em menor deformação no componente moldado.

### **Leito poroso**

Nessa técnica de extração, o componente moldado é envolvido por um meio poroso, como um pó cerâmico ou simplesmente apoiado sobre um substrato poroso. O conjunto é aquecido até o ponto de fusão do ligante que é então extraído do componente via fluxo capilar, tendo como força motriz o meio poroso no qual está envolvido. Uma desvantagem no uso desse processo são os cuidados que se deve ter na manipulação dos componentes moldados que devem estar envolvidos no meio poroso, bem como a dificuldade de sua separação do meio poroso. Em 1997, 20% das empresas operando com injeção utilizavam essa técnica de extração, por já ser bem conhecida na extração do ligante de metais duros. O componente extraído nesse caso é a parafina (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997).

### **Extração assistida por plasma**

A extração assistida por plasma (PAD – Plasma Assisted Debinding) é um processo recente, desenvolvido à partir de 1997 pelos pesquisadores do Labmat

(Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina), em cooperação com a Lupatech S.A – Divisão Steelinject (KLEIN A N, et al, 2003).

Segundo a definição de Chapman, plasmas são gases ionizados constituídos de íons (positivos e negativos), elétrons e espécies neutras. Um parâmetro importante para a classificação dos plasmas é o seu grau de ionização. O grau de ionização é definido como sendo o número de espécies ionizadas dividido pelo número total de espécies do meio gasoso. Este pode variar de 1, para um gás completamente ionizado, até valores muito baixos, como por exemplo,  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$ , para gases parcialmente ionizados, sendo esta variação no grau de ionização dependente do método de excitação do gás, podendo ser por aplicação de corrente contínua (pulsada ou não) entre eletrodos, rádio frequência, microondas, e outros.

No caso da extração assistida por plasma (PAD), utiliza-se plasma de corrente contínua (DC) pulsada, onde o grau de ionização é tipicamente da ordem de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ . Trata-se, portanto, de uma descarga luminescente fracamente ionizada. A maneira de se obter esta descarga consiste em aplicar-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em um meio gasoso à baixa pressão.

Para a extração, os componentes moldados por injeção são posicionados sobre um dos eletrodos e ficam sujeitos ao bombardeamento das espécies presentes no plasma, como íons e espécies neutras se estiverem posicionados sobre o cátodo e elétrons se estiverem posicionados sobre ânodo, ou ainda, se estiverem no potencial flutuante. O bombardeamento a que os componentes moldados ficam sujeitos pode gerar calor pela transferência de energia cinética por colisão inelástica, auxiliando no processo de aquecimento, mas também, devido às colisões, a energia cinética das espécies é transferida para o polímero remanescente, quebrando as cadeias poliméricas (KLEIN A N et al, 2003).

### **Extração assistida por solvente (Imersão - vapor)**

Extração assistida por solvente é utilizada no caso de fases ligante compostas de um polímero base e uma cera ou óleo ou ambos, que serão dissolvidos pelo solvente utilizado. Preferencialmente, o óleo e cera não devem se dissolver no polímero, por isso devem ser óleos saturados para evitar a polimerização. O ingrediente do ligante a ser dissolvido deve estar conectado à superfície do componente moldado para permitir o contato com o solvente e iniciar a abertura de pequenos canais que conduzirão o

solvente até o interior do componente moldado. Essa etapa inicial é conduzida estando o solvente na forma de vapor. Em seguida, o componente moldado é imerso no solvente para permitir uma melhor taxa de extração. A taxa de extração depende da mobilidade molecular que será maior para temperaturas mais elevadas e menores moléculas do solvente. Na fase inicial de imersão, a fração de solvente extraída varia com a raiz quadrada do tempo de imersão. A temperatura utilizada, por ser baixa, não afeta o polímero base, e, portanto, não afeta a geometria do componente. No entanto, tem sido verificado que temperaturas elevadas ou baixas podem conduzir a falhas no componente moldado. Para temperaturas elevadas, ocorre o colapso do moldado por falta de sustentação de forma devido ao amolecimento do polímero. Para baixas temperaturas de extração, poderá surgir trincas pelo fato de o solvente difundir-se para dentro da estrutura da cera, enquanto que a cera difunde-se muito lentamente na estrutura do solvente. Isso causa dilatação da cera, ocasionando tensões internas no moldado que resultam em trincas. Com a extração assistida por solvente, são abertos canais interligados na estrutura do componente, para que na etapa de extração do polímero remanescente haja espaço para a dilatação e evaporação do mesmo. Vários solventes podem ser utilizados, dependendo somente da natureza do sistema ligante: heptano, hexano, água, tricloro etileno, tetracloreto de carbono (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

### **Extração supercrítica**

É um processo de extração pouco utilizado na MIP. O solvente é pressurizado e aquecido juntamente com o componente moldado, a uma condição em que vapor e líquido do solvente apresentam igual densidade e são indistinguíveis. A vantagem que surge é que durante a extração supercrítica, o ligante não apresenta variação volumétrica. Na maioria das aplicações, as pressões são mantidas abaixo de 20 MPa e as temperaturas máximas são inferiores a 100°C. As desvantagens do processo são os tempos longos bem como necessidade de controle mais preciso de temperatura e pressão, impactando no custo dos equipamentos (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

### **Extração catalítica**

É um processo que combina a extração térmica com a extração assistida por solvente. A BASF detém os direitos de uso da massa de injeção denominada catamold,

comercializada para uso na MIP, cujo processo de extração é catalítico. A massa de injeção utiliza o poliacetal (polioximetileno - POM) numa fração volumétrica de 50 – 70%, e 3% em peso de um “auxiliar de processamento” de baixo peso molecular. A decomposição ocorre numa faixa de temperatura de 110 – 120°C, que é menor do que a faixa de fusão do poliacetal (170 - 200°C), em presença de vapor de ácido nítrico, formando formaldeído. A reação ocorre na interface sólido-vapor. O ácido nítrico é introduzido a uma taxa de 30ml/h, injetado no forno por uma bomba peristáltica. Esse vapor deve ser conduzido ao contato com todos os componentes moldados para que ocorra a reação catalítica. Essa condução é feita por um sistema de circulação da atmosfera dentro do forno em presença de nitrogênio. Cuidado deve ser tomado para evitar explosão pela entrada de oxigênio no forno. Os produtos da reação catalítica são decompostos por queimadores, na saída do forno. A temperatura na região dos queimadores pode atingir 900°C devido à reação exotérmica de combustão do formaldeído (GERMAN, R M, BOSE A, 1997).

### 2.2.2 Sinterização

A integridade estrutural final de componentes obtidos a partir do processo MPI é resultado da etapa de sinterização, que consiste em transporte de matéria ativado termicamente em uma massa de pós ou componente poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre, pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume e alteração da geometria dos poros (THÜMMLER, F, OBERACKER, R., 1993). Esta etapa é necessária após a etapa de extração de ligantes, onde o componente encontra-se poroso e frágil. Os poros são eliminados pela ação da formação de contatos entre as partículas de pós e crescimento destes contatos, em altas temperaturas. Conseqüentemente, o componente injetado, na etapa de sinterização, sofre uma retração, a qual varia, usualmente, entre 15 e 23 %, linearmente (GERMAN, R M, BOSE, A, 1997).

A força motriz para a sinterização é a diminuição da energia livre presente no sistema ( $\Delta \text{Gibbs} < 0$ ) através da:

- ✓ Diminuição da superfície livre específica, presente na superfície das partículas de pós, gerando pontos de contato e continuidade de matéria;
- ✓ Eliminação dos defeitos de rede fora do equilíbrio termodinâmico, presentes na forma de discordâncias, defeitos de ponto e outros defeitos de rede cristalina;
- ✓ Eliminação de heterogeneidades em sistemas multicomponentes, em termos de homogeneização química, ou seja, eliminação de gradientes de composição;

As temperaturas de patamar de sinterização utilizadas variam de acordo com o tipo de material a ser processado. Para aços, a faixa de temperatura varia, basicamente, entre 1150 e 1350 °C. Para materiais cerâmicos, as temperaturas são mais altas, podendo chegar a 1800 °C (GERMAN, R M, BOSE, A, 1997).

Com a retração e densificação do material, há um aumento significativo nas propriedades mecânicas do mesmo, como dureza, resistência e ductilidade. Estas modificações de propriedades são funções da modificação da microestrutura presente no material durante a sinterização. Na MPI, a sinterização é medida em termos de densificação do componente, e, usualmente, a densificação mínima atingida para a maioria dos materiais permanece em torno de 95 % em relação a densidade do material 100 % denso, obtido por processos convencionais de metalurgia (GERMAN, R. M, BOSE, A, 1997).

Vários fatores afetam a sinterabilidade do material, a qual é uma medida de densificação ocorrida no material, durante o ciclo de sinterização. Entre os fatores que afetam a sinterabilidade do material, podemos citar:

- ✓ Distribuição de tamanho de partículas do pó;
- ✓ Composição química do material;
- ✓ Microestrutura e fases presentes na sinterização;
- ✓ Processamento, em termos de atmosfera, temperatura, tempo, ponto de orvalho;

Como na sinterização ocorrida na MPI a retração dimensional é grande, as variações dimensionais podem levar à distorções nos componentes. Desta forma, um objetivo na sinterização é um controle dimensional estreito, em termos de tolerâncias. Este controle deve ser feito através de uma retração isotrópica ao longo do injetado e ao longo de todo o lote de peças a ser processado. A reprodutibilidade na MPI é

fundamental para a estabilidade dimensional do processo. Para uma boa densificação, via de regra, a densidade à verde do injetado deve ser alta, ou seja, a carga sólida do mesmo deve ser a maior possível. Desta forma, mais pontos de contato entre partículas serão formados. Também, quanto menor a carga de fase ligante, menor a retração sofrida pelo componente, assim, menor a possibilidade de o mesmo sofrer distorções durante a alteração dimensional na sinterização (GERMAN, R M, BOSE, A, 1997).

### **Mecanismos de sinterização**

A difusão é o mecanismo básico presente no processo de sinterização. Devido as partículas de pós terem uma alta área superficial, a energia livre presente nestes pós é alta. No início do processo de sinterização, a movimentação atômica é elevada. Ao final do ciclo de sinterização, a movimentação é mais lenta, e a difusão em estado sólido controla a densificação, em termos de movimentação atômica. Os poros são vistos como grandes acúmulos de vazios (vacâncias), logo os mecanismos de sinterização são avaliados a partir da movimentação de vacâncias, as quais determinam a densificação do material. Para a eliminação dos poros, há diversos mecanismos de transporte de massa presentes na sinterização. Entre estes mecanismos, temos:

- ✓ **Movimentação de átomos individuais:** difusão superficial, difusão volumétrica via vacâncias, difusão volumétrica via intersticiais, difusão em contorno de grão, vaporização e recondensação;
- ✓ **Movimentação coletiva:** fluxo plástico (estado sólido), fluxo viscoso (fase líquida), deslizamento de contorno de grão e rotação de partículas;

Os mecanismos de maior importância na MPI são a difusão volumétrica via vacâncias e a difusão em contorno de grão. A difusão por vacâncias está diretamente relacionada ao raio de curvatura formado entre as partículas de pós em contato no estágio inicial de sinterização. No início do processo de sinterização, as partículas de pós estão unidas por forças de baixa atração. Estes pequenos contatos (arranjos) entre as partículas formam um raio de curva negativo nesta região.

Neste contato (*neck*), de acordo com o teorema de Laplace e com a equação de Kelvin - Thompson, a concentração de vacâncias será maior que no restante da partícula, onde o raio de curvatura é positivo.

- ✓ Teorema de Laplace:  $\sigma = 2\gamma/r$
- ✓  $C_v(r) = C_0 [1 + 2\gamma V_0/kTr]$ , onde  $C_0$  é a concentração de vacâncias em equilíbrio no material abaixo de superfície plana,  $\gamma$  a tensão superficial do material,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $V_0$  o volume de uma vacância (valor negativo) e  $C_v(r)$  a concentração de vacâncias em função do raio de curvatura

A etapa de sinterização pode ser dividida em três estágios, os quais estão relacionados com a evolução da microestrutura durante a densificação do material.

- ✓ **Estágio 1: formação de necks:** os contatos entre partículas formam “pontes”, isto é, a matéria torna-se contínua na região dos contatos. Neste estágio não ocorre grande movimentação de partículas. Porém, a formação de contornos de grão é fundamental para uma boa densificação. A retração dimensional nesta etapa é pequena;
- ✓ **Estágio 2: estágio intermediário:** com o crescimento da relação  $r/a$  (raio do neck/raio de partícula) as partículas perdem gradativamente sua identidade. Neste estágio o sinterizado apresenta duas “fases” contínuas: a do material (fase sólida) e a “vazia” (rede interligada de poros). O tamanho de grão cresce, resultando em uma nova microestrutura. A maior parte da retração ocorre neste estágio;
- ✓ **Estágio 3: estágio final:** ocorre o isolamento e o arredondamento dos poros (densidade da ordem de 95 a 100 % da teórica) nos contornos de grão. Se os poros contêm gases não solúveis no metal base, não se conseguirá a densificação total. Se os poros são vazios ou contêm gases solúveis na matriz, pode haver densificação total.

A Figura 2.9 ilustra a formação de contatos (*necks*) no estágio inicial da sinterização. É possível identificar, pela micrografia, que há a formação de contatos entre partículas, levando a formação de poros, enquanto que ainda há espaços vazios entre partículas, o que identifica o estágio inicial da sinterização

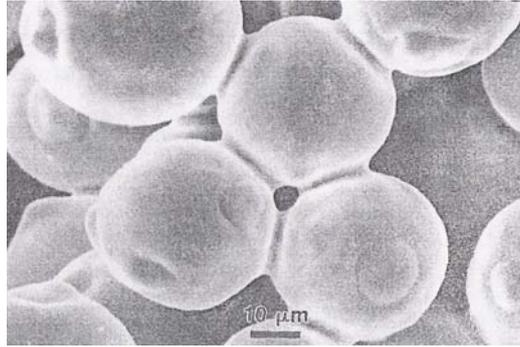


Figura 2.9 - Estágio inicial da sinterização: formação de contatos (GERMAN, R M, BOSE, A, 1997).

A maioria dos materiais produzidos por MPI exhibe uma retração linear entre 10 e 20 %, com um valor típico próximo de 15%. Em função da retração linear sofrida durante a sinterização ser elevada, a variação dimensional típica para o processo é de 0,3 % em relação ao valor da cota. Para processos com alta estabilidade, a variação pode reduzir a 0,05 %. O nível de retração está associado diretamente a densidade à verde do injetado. Em outras palavras, quanto maior for a quantidade de fase ligante presente, maior será a retração dimensional. As maiores variações dimensionais para o processo estão localizadas, estatisticamente, na etapa de injeção. Se, na etapa de injeção, houver gradiente de densidade à verde no injetado, então durante a sinterização ocorrerão deformações no mesmo.

### 2.3. Tribologia de Material Sinterizado

Os materiais produzidos por metalurgia do pó apresentam certa porosidade e com isto estão mais sujeitos ao desgaste que os materiais obtidos pela metalurgia convencional. Apesar do uso extensivo de componentes produzidos por metalurgia do pó em situações de deslizamento, há muito poucos trabalhos que tratam do comportamento tribológico. Em aplicações de deslizamento, quando ocorre uma falha de lubrificação e em conseqüência um contato metal-metal, os componentes sofrem desgaste. De acordo com Amsallem et al. (1973), no caso de uma falha no filme lubrificante, o atrito de um componente sinterizado com um contra corpo de aço leva ao desgaste crítico do componente. A maioria dos sistemas reais utiliza predominantemente lubrificação. Contudo o estudo do comportamento do desempenho dos materiais em deslizamento a seco nos fornece informações do comportamento tribológico em condições severas como, por exemplo, no início do movimento de

mancais em que a lubrificação hidrodinâmica ainda não é totalmente efetiva. Além disto, ensaios de deslizamento a seco nos fornecem informações a respeito de deformação plástica no material responsável pelo desgaste adesivo, sempre presente em condições de lubrificação limite.

Amsallem et al. (1973) estudaram o comportamento do desgaste a seco do ferro sinterizado em função da carga aplicada durante o ensaio. Eles ressaltaram a importância da formação de óxidos e a influencia do ambiente sobre a formação dos mesmos durante o desgaste. A síntese dos resultados pode ser visualizada na Figura 2.1.

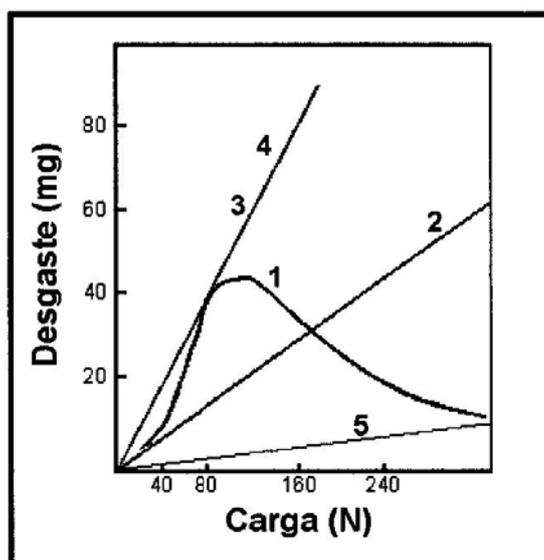


Figura 2.10 - Desgaste (após 60 minutos) em função da carga: (1) ferro sinterizado, ambiente: ar; (2) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio; (3) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio com partículas de  $Fe_2O_3$ ; (4) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio com partículas de  $Fe_3O_4$ ; (5) ferro sinterizado e oxidado a vapor, ambiente: nitrogênio (AMSALLEN et al., 1973).

Na curva (1), com o ensaio ao ar, temos um aumento do volume desgastado com o aumento da carga até uma carga de 80 N e após esta carga uma redução do volume desgastado. Isto é explicado pela presença de uma mistura de óxidos ( $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$ ) em função da temperatura atingida até a carga de ensaio de 80 N. À medida que é aumentada a carga, a temperatura também se eleva, e com isto é favorecida a formação de uma camada mais homogênea contendo predominantemente  $Fe_3O_4$ , que é uma boa camada protetora durante o desgaste (AMSALLEM et al., 1973). Na curva (2) temos o comportamento do desgaste, tendo como meio o nitrogênio. Observa-se que à medida que aumentamos a carga há um aumento do volume desgastado, pois não temos a formação de camada de óxidos. Para as curvas (3) e (4) o comportamento do desgaste

é similar, sendo que o tipo de partícula abrasiva (hematita e magnetita) afeta de forma similar, em função da carga aplicada, o desgaste (AMSALLEM et al., 1973) Para a curva (5) que possui uma camada homogênea de magnetita obtida por um processo de ferroxidação temos um menor volume desgastado.

Lim e Brunton (1986) analisaram detalhadamente o comportamento do deslizamento a seco de ferro puro sinterizado em testes realizados em um tribômetro pino-sobre-disco no interior de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e observaram dois mecanismos de desgaste em função da pressão de contato: um mecanismo de microcorte, predominante em altas pressões de contato e um mecanismo de desgaste por delaminação predominante em baixas pressões. Neste caso foi evidenciada a importância da porosidade superficial na produção e aprisionamento dos fragmentos de desgaste. Quando a maioria dos poros superficiais é coberta pelo fluxo de material deformado devido ao deslizamento o comportamento do desgaste se aproxima àquele de um material sem poros. Este mecanismo de preenchimento dos poros pelos fragmentos de desgaste pode ser visualizado na Figura 2.12.

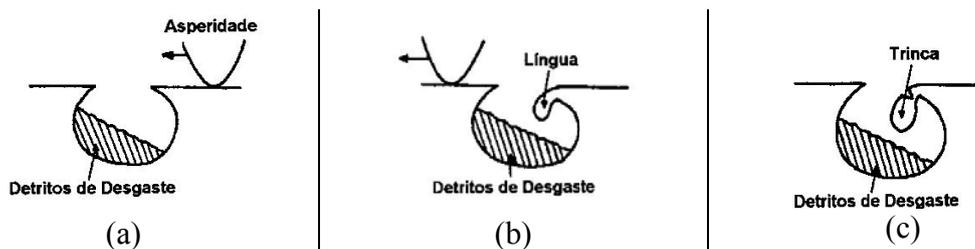


Figura 2.11 - Representação esquemática do processo em que detritos de desgaste são formados na aresta de um poro aberto. (a) uma asperidade deslizando sobre um poro idealizado contendo detritos alojados em seu interior; (b) Uma saliência é formada na aresta do poro; (c) em repetidos percursos da asperidade resultam em uma extensão da saliência, e após uma trinca é nucleada e o detrito pode ser alojado dentro do poro (LIM; BRUNTON, 1986).

Um importante ponto que podemos extrair do trabalho de Lim e Brunton (1986) relaciona-se a avaliação do desgaste de materiais sinterizados através de medidas de massa, pois esta perda de massa não reflete o desgaste verdadeiro do material devido ao alojamento dos detritos de desgaste na porosidade do material. Sendo assim, devemos sempre levar este fato em consideração para não interpretarmos errado resultado de desgaste de materiais sinterizados.

Na literatura, vários autores usaram testes distintos tanto em termos de condições tribológicas quanto geométricas. Como a tribologia possui caráter sistêmico (ZUM GAHR, 1987) torna-se difícil fazer comparações entre os dados publicados.

### **3. METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO**

#### **3.1- Conceitos básicos a serem aplicados no desenvolvimento**

Conforme já citado na introdução, o presente tema de pesquisa faz parte de um conjunto de temas que constituem uma linha de pesquisa do Laboratório de Materiais (LabMat) que tem por finalidade o desenvolvimento de materiais metálicos que possuem ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica, visando abrir mais possibilidades nos campos de aplicação para materiais autolubrificantes sinterizados. Isto implica em desenvolver materiais autolubrificantes a seco com melhores propriedades mecânicas e melhor performance tribológica do que os atualmente disponíveis, ou seja, os compósitos sinterizados de baixo coeficiente desenvolvidos no passado. Isto parece possível pela implementação simultânea de vários requisitos, utilizando os conhecimentos mais avançados de tribologia e as técnicas mais avançadas de processamento de materiais a partir de matéria prima na forma de pó, hoje disponíveis.

Estes requisitos podem ser agrupados em dois conjuntos principais como segue:

- a) Otimização da microestrutura do compósito de forma a obter um elevado grau de continuidade da matriz metálica, que é a fase que confere a resistência mecânica ao compósito;
  
- b) Propriedades mecânicas (dureza, resistência mecânica e ao desgaste) das matrizes metálicas selecionadas para o compósito autolubrificante a seco.

Para a otimização da microestrutura do compósito os seguintes aspectos devem ser considerados:

- livre caminho médio entre as partículas de lubrificante sólido;
- Tamanho e distribuição de tamanho das partículas de lubrificante sólido;
- Teor de lubrificante sólido.

Certamente existe um tamanho ideal das partículas dispersas, bem como, um livre caminho médio ideal entre elas que permite a obtenção de uma matriz metálica completamente contínua, resultando na melhor combinação entre coeficiente de atrito e resistência mecânica que irá depender das condições de processamento. Assim, a tarefa de desenvolver o material que possua ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica, é interdisciplinar e não requer apenas conhecimentos de ciência dos materiais e metalurgia do pó, mas também de comportamento tribológico e mecânico de materiais. Requisito indispensável é que se forme uma tribo-camada na superfície do material capaz de evitar contato metal-metal e gerando com isto baixo coeficiente de atrito.

Anterior a etapa experimental é necessário a definição do modelo microestrutural do compósito, visando o melhor desempenho tribológico e mecânico, baseado em informações existentes na literatura e existentes no grupo de pesquisa (LabMat). A Figura 3.1 mostra, esquematicamente, a situação ideal desejada.

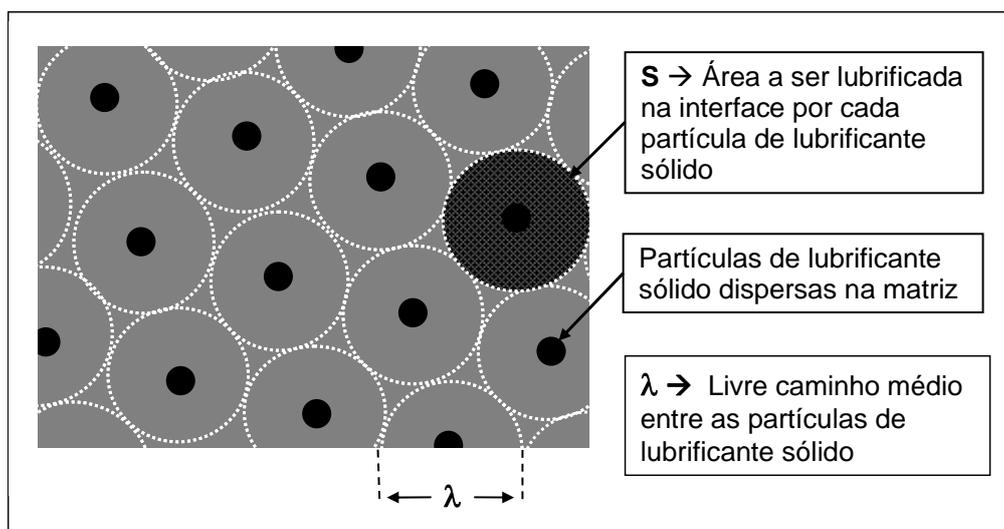


Figura 3.1-Modelo idealizado da microestrutura de um compósito autolubrificante a seco.

Conforme mostrado na Figura 3.1, teoricamente, uma distribuição do lubrificante sólido com um livre caminho médio o mais regular possível é desejável. Isto implica na utilização de partículas de lubrificante sólido, a medida do possível com uma distribuição de tamanho de partícula mono modal e relativamente estreita.

No modelo apresentado na Figura 3.1, cada partícula de lubrificante sólido deve fornecer o lubrificante necessário para a lubrificação de uma área bem definida da interface a ser lubrificada.

A quantidade relativa (% volume) da fase lubrificante sólido deve ser mantida tão baixo quanto possível a fim de minimizar a interrupção da matriz metálica, que possui a função de prover a resistência mecânica do compósito. Parece ser possível atingir coeficientes de atrito suficientemente baixos mesmo com uma baixa quantidade de lubrificante sólido em um compósito em que todos os parâmetros microestruturais e as propriedades mecânicas da fase matriz encontram-se otimizados em termos de conhecimento tribológico. Claro que o coeficiente de atrito também depende do tipo particular de lubrificante sólido utilizado.

Conforme proposto no modelo mostrado esquematicamente na Figura 3.2, a fase dispersa deve ser completamente descontínua. Para que isso ocorra, o tamanho das partículas do pó aditivo lubrificante sólido deve ser compatível ao tamanho de partícula do pó da matriz. Quando o tamanho de partícula da fase insolúvel misturada for muito menor do que o tamanho de partícula do pó da matriz, a fase insolúvel adicionada na matriz vem a se constituir na fase contínua da mistura. Isto deve ser evitado, pois a matriz metálica deve ser a fase contínua para conferir suficiente resistência mecânica, bem como, adequado comportamento tribológico ao compósito. Utilizando partículas de pó da fase lubrificante sólido que possuem tamanho muito maior que as partículas de pó da fase matriz, teremos a um livre caminho médio excessivamente grande; Além disso, devido a grande diferença de tamanho, poderão ocorrer problemas de retração anisotrópica comprometendo a estabilidade dimensional do componente, uma vez que este material será sinterizado. A Figura 3.2 mostra as duas situações extremas.

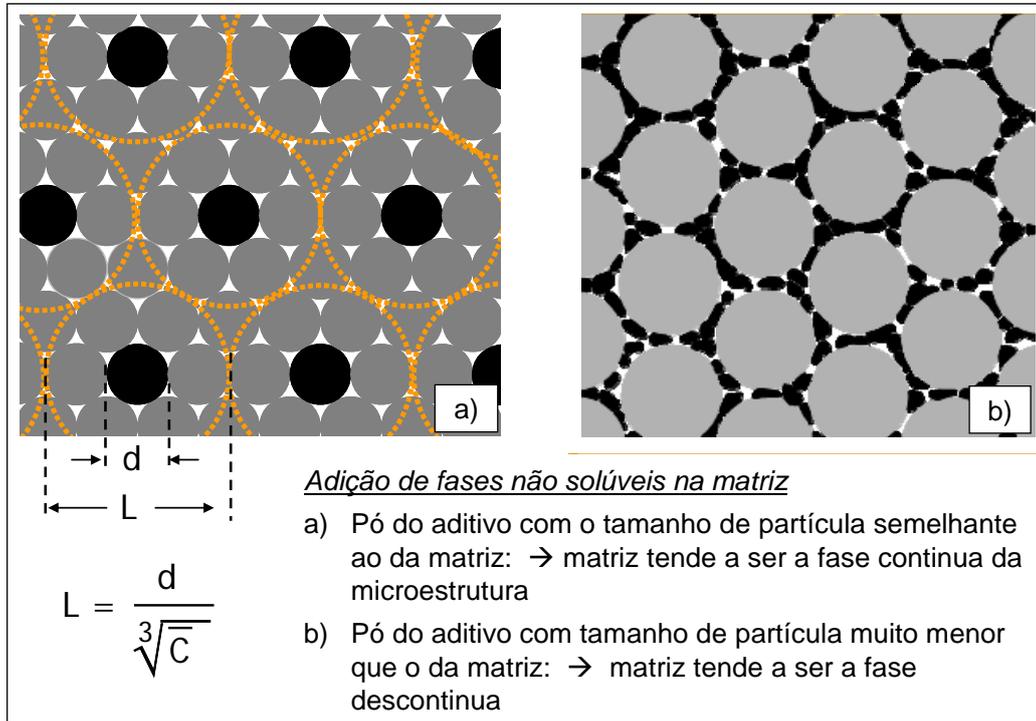


Figura 3.2 - Influência do tamanho das partículas do aditivo insolúvel sobre o grau de continuidade da matriz. a) modelo ideal; b) modelo indesejável. Sendo L o livre caminho médio, d o diâmetro médio da partícula de lubrificante sólido e C a concentração de lubrificante sólido.

Além da microestrutura do compósito, sua resistência e seu comportamento tribológico dependem das propriedades intrínsecas da matriz metálica. Quanto as propriedades mecânicas da matriz metálica, para que o material compósito possua elevada resistência, é necessário que a resistência intrínseca da fase matriz também seja elevada. Além disso, a matriz metálica do compósito necessita ser suficientemente dura para evitar a ocorrência de micro deformação plástica por atrito e desgaste sob operação. O fluxo de massa que ocorre por deformação plástica cobre gradualmente as partículas de lubrificante sólido, interrompendo o fornecimento de lubrificante sólido para a interface. Conseqüentemente, a lubrificação será deficiente e o coeficiente de atrito aumenta.

Um compósito autolubrificante a seco deve atender no mínimo, as seguintes propriedades (MIYOSHI, K, 2001):

- ✓ coeficiente de atrito menor que 0,2;
- ✓ taxa de desgaste com valor máximo de  $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ;

Para incorporar partículas de lubrificante sólido no volume de um material, teoricamente existem duas possibilidades:

- a) Produzir o material compósito a partir de matéria prima na forma de pós (processamento a partir de pós) e misturar partículas de lubrificantes sólidos não solúveis e não reativas com os pós que formam a matriz do compósito;
- b) Gerar as partículas de lubrificante sólido no interior do material por precipitação ou por reação entre componentes, mediante um tratamento térmico ou durante a sua fabricação primária (processo de fabricação primária).

Nas técnicas de processamento de materiais a partir de pós (metalurgia do pó e processamento cerâmico), sempre é adicionado um pó de lubrificante sólido visando diminuir o atrito das partículas de pó entre si e o atrito destas com o ferramental de conformação do pó (compactação, injeção, extrusão, etc.). Neste caso, deseja-se que o lubrificante sólido forme um fino filme sobre as partículas de pó a serem moldadas, aumentando a eficiência de lubrificação entre estas e entre elas e o ferramental de moldagem. Trata-se de um lubrificante que é eliminado durante o aquecimento das peças moldadas em etapa anterior a de sinterização. No entanto, quando se mistura um lubrificante sólido não solúvel para a geração do compósito autolubrificante, quando este, por cisalhamento, se espalha em camadas por sobre as partículas do pó da matriz, permanece ali e dificulta o contato metal/metal, atrapalhando parcialmente a sinterização e, conseqüentemente, podem ocorrer dois problemas:

- a) A falta de contatos entre as partículas metálicas de pó da matriz devido a intercalação de uma camada (ou filme) de fase não metálica e não solúvel, diminui a retração do componente moldado durante a sinterização, podendo levar a um material excessivamente poroso, com menor resistência mecânica;
- b) A presença de lubrificante sólido disperso na forma de camadas interrompe excessivamente a matriz metálica que é a fase responsável pela resistência mecânica do compósito.

A diminuição do grau de continuidade da matriz metálica resulta em menor resistência mecânica do compósito, uma vez que a fase lubrificante sólido não contribui para a resistência mecânica do conjunto devido a sua baixa tensão de cisalhamento. Assim, para manter elevada resistência mecânica do compósito, é necessário manter a fase lubrificante sólido distribuída na forma de partículas arredondas dispersas homogeneamente no volume da matriz metálica. O formato arredondado (maior ângulo de curvatura) é fundamental para evitar a concentração de tensões na matriz.

É bastante difícil obter na prática uma dispersão fina de partículas formando uma fase dispersa completamente descontínua no volume da matriz, especialmente quando a fase a ser dispersa possui baixa tensão de cisalhamento. Assim sendo, a característica de baixa tensão de cisalhamento dos lubrificantes sólidos que favorece a formação de uma tribo camada sobre a superfície da peça sinterizada acabada, pode ser desfavorável ao processo de sinterização, bem como, dificultar a obtenção de compósitos de elevada resistência mecânica.

Para a obtenção de um compósito que possuem ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica, além da elevada resistência do material que compõe a matriz, é necessário que esta possua um elevado grau de continuidade, ou seja, é necessário que a fase dispersa (no caso o lubrificante sólido), constitua uma fase descontínua. Desta forma, tanto o fato de que o aditivo (lubrificante sólido) não pode ser solúvel e nem reagir com a matriz, quanto o fato de que este tende a se espalhar por cisalhamento na etapa de mistura, ou ainda, na etapa de moldagem do pó, limitam bastante o conjunto de possibilidades de sucesso no desenvolvimento do material via mistura de fases; logo, a oportunidade de se obter a microestrutura necessária ao material de baixo coeficiente de atrito que possua, ao mesmo tempo, alta resistência mecânica e ao desgaste e alta dureza, é maior via geração de partículas discretas de lubrificante sólido no volume da matriz metálica durante a etapa de sinterização, por dissociação de uma fase precursora.

São sugeridas como possíveis fases precursoras para a formação de nódulos de grafita em matriz ferrosa, as seguintes: carboneto de silício (SiC), carboneto de molibdênio (Mo<sub>2</sub>C), carboneto de cromo (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), entre outros. No âmbito do presente trabalho foram estudados apenas de materiais compósitos autolubrificantes a seco de baixo coeficiente de atrito a seco e, especificamente, com matriz a base de ligas de ferro (Fe) com partículas de lubrificante sólido geradas durante a sinterização do material a

partir da dissociação de partículas de carboneto de silício (SiC). No caso da dissociação de carbonetos, as partículas de lubrificante sólido geradas serão formadas por carbono.

A Figura 3.3 mostra a Variação da Energia Livre de Gibbs na formação de alguns carbonetos no estado padrão em função da temperatura (diagrama de Ellingham de carbonetos).

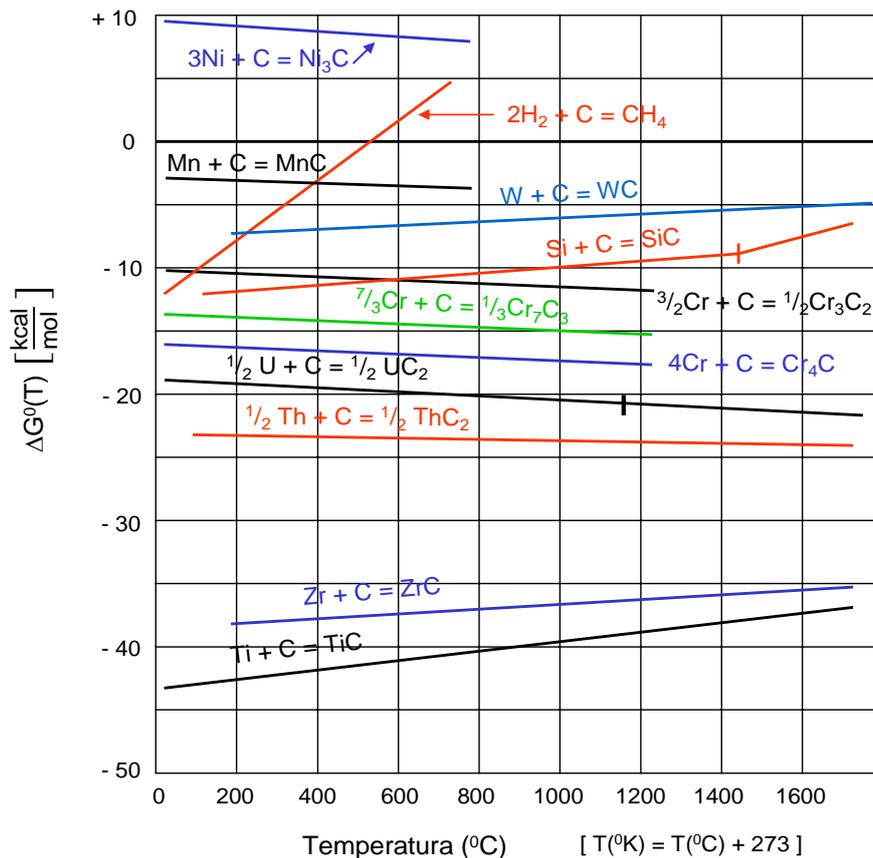


Figura 3.3 - Energia livre de formação de alguns carbonetos em função da temperatura

Os carbonetos que são mais indicados para causar a precipitação de nódulos de grafita em matriz ferrosa, formando um aço sinterizado autolubrificante, são aqueles que possuem na sua fórmula um elemento químico que seja forte estabilizador da fase  $\alpha$  do ferro, como por exemplo, o elemento silício (Si) presente no carboneto de silício (SiC). Como pode ser observado na Figura 3.3, a energia livre de formação do carboneto de silício  $[\Delta G^{\circ}(T)_{\text{SiC}}]$  por exemplo, na temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$ , é da ordem de  $-9$  kcal/mol, ou seja, trata-se de um composto relativamente pouco estável. Caso misturado a uma matriz na qual pelo menos um dos elementos químicos do composto seja solúvel haverá a tendência de ocorrer a dissociação deste composto, sendo que a

quantidade que será dissociada vai depender da temperatura e da atividade do soluto na solução.

Na dissolução de um composto AB quando os elementos químicos entram em solução sólida ocorre uma diminuição da energia livre de Gibbs (chamada energia de formação de solução sólida) que, na realidade, representa a força motriz para a formação da solução sólida. Quando ambos os elementos forem solúveis, a variação da energia livre associada a formação da solução sólida é dada pela equação:

$$\Delta g(\text{solução sólida}) = n_A RT \ln a_A + n_B RT \ln a_B \quad \text{equação 3.1}$$

Nesta equação,  $n_A$  é o número de mols do elemento A dissolvidos na matriz,  $n_B$  é o número de mols do elemento B dissolvidos na matriz,  $a_A$  é a atividade do elemento A dissolvido na matriz e  $a_B$  é a atividade do elemento B dissolvido na matriz. R é a constante geral dos gases ( $R = 1,987 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}$ ) e T a temperatura na qual se forma a solução.

Para simplificar, vamos supor que na temperatura de sinterização apenas o Si (resultante da dissociação do SiC) entra em solução sólida. Na realidade, queremos que o carbono não se dissolva na matriz ferrosa e venha a formar nódulos de grafita; mas isto só passa a ser verdade após a estabilização da fase  $\alpha$  do ferro pela dissolução de Si, que é forte estabilizador da fase  $\alpha$  do Fe (ver diagrama de fases da Figura 3.5). A energia livre de formação da solução sólida pela dissolução de 1 mol de Si no Fe varia em função da atividade do Si na matriz ferrosa de acordo com a curva apresentada na Figura 3.4, para a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ . Neste mesmo diagrama, as retas paralelas ao eixo x representam a energia livre de formação de alguns carbonetos. Como a abscissa está em escala logarítmica,  $\Delta g(\text{solução sólida})$  do Si na matriz ferrosa em função da atividade é uma reta. Sob o ponto de vista teórico, Si será dissolvido enquanto a energia livre de formação da solução sólida do Si em função da atividade na solução for maior em módulo (ambas as energias são negativas) do que a energia livre de formação do composto SiC. No caso da dissolução do Si no Fe em  $1200^\circ\text{C}$  a partir de SiC, desprezando a dissolução concomitante de carbono, significaria  $a_{Si} < 0,0464$ . Isto significa que nesta temperatura, o SiC se dissocia em favor da formação de solução sólida enquanto  $a_{Si} < 0,0464$ , sendo a dissociação interrompida quando a atividade do Si na solução atingir este valor.

Para a presente análise foi considerado que apenas o Si entra em solução na matriz ferrosa, o que não é verdade até o momento em que a fase  $\alpha$  do ferro for estabilizada pelo Si dissolvido. Assim, na fase inicial, também o carbono entra em solução sólida (no caso na fase  $\gamma$  do ferro) até que a fase  $\alpha$  do ferro for estabilizada pelo Si, o que ocorre para com aproximadamente 2,15% em peso (4,2 % atômico) de Si em solução, segundo o diagrama de equilíbrio binário Fe-Si (Figura 3.5). Na fase  $\alpha$  do ferro a solubilidade do carbono é inexpressiva (da ordem de 0,02% em massa). Assim, a partir deste momento, o carbono não é mais solubilizado.

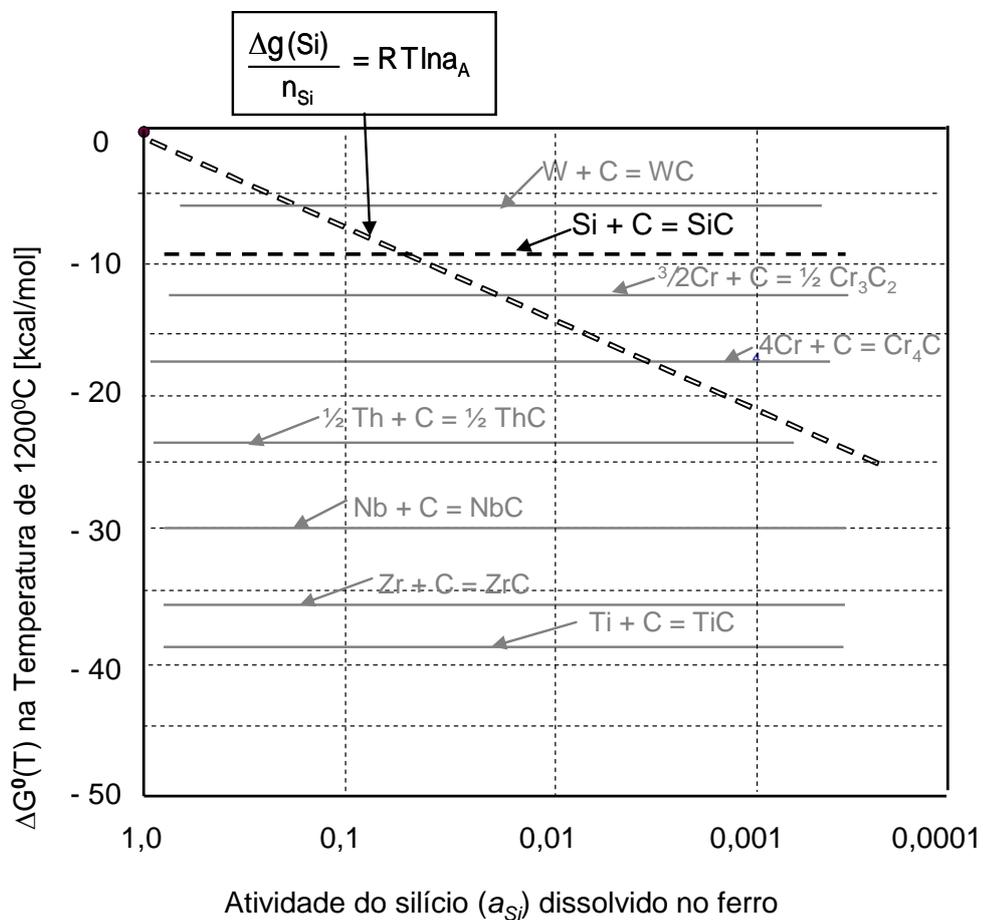


Figura 3.4 - Energia livre por mol de soluto em função da sua atividade na solução sólida na temperatura de 1200 °C (1473<sup>o</sup>K) em comparação com a energia livre de formação de alguns carbonetos, dando destaque para o SiC.



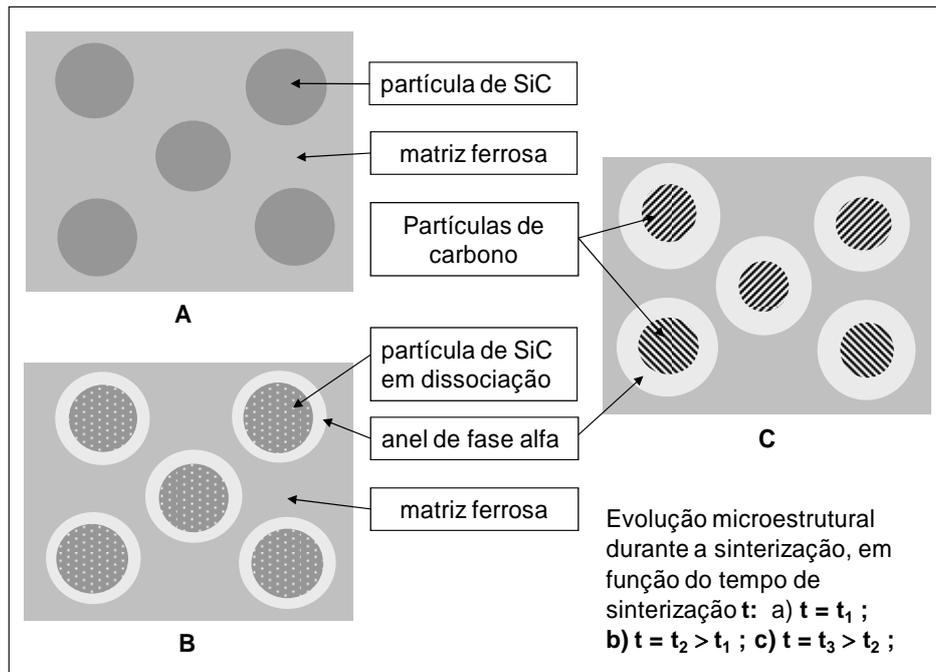


Figura 3.6 - Evolução da dissociação da partícula de SiC e formação da partícula de grafita durante a sinterização.

### 3.2 – Tecnologia de processamento utilizada no desenvolvimento

Uma vez tendo sido definida a microestrutura desejável ao composto para que este possa cumprir a função de engenharia desejada, ou seja, ser um material autolubrificante a seco que possua ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica e ao desgaste, precisa-se definir a metodologia experimental que permite obter este material composto.

Como a área de metalurgia do pó apresenta uma grande versatilidade no que se refere às técnicas de conformação dos pós (compactação, injeção, extrusão, entre outras) e a matéria prima disponível em termos de características dos pós (tamanho, distribuição de tamanho de partícula, formato de partícula) o desenvolvimento deste material de baixo coeficiente de atrito sinterizado foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foi estudado o processo de dissociação do SiC na matriz ferrosa, e na segunda, o processo de fabricação que permitisse a obtenção de componentes em aço sinterizado autolubrificante a seco com as características pretendidas (baixo coeficiente de atrito aliado à elevada resistência mecânica e ao desgaste) .

**Etapa 1: Estudo preliminar da dissociação de SiC em matriz ferrosa**

Nesta etapa foram realizados estudos da dissociação do SiC em matriz ferrosa utilizando diferentes granulometrias de ambos os pós, isto é, os pós para a formação da matriz por sinterização e os pós de SiC. O tempo necessário para a dissociação completa das partículas de SiC depende do seu tamanho e da temperatura de dissociação. Além disso, depende da solubilidade dos elementos químicos Si e C na matriz ferrosa, bem como, do coeficiente de difusão destes elementos na matriz ferrosa. Desta forma, foram planejados e realizados experimentos variando as características dos pós e os parâmetros de processamento, conforme segue:

- a) Tamanho de partícula do pó da matriz. Utilização de pó de ferro com duas diferentes granulometria, uma com tamanho médio de partícula de 100  $\mu\text{m}$  e a outra de 30  $\mu\text{m}$ ;
- b) Composição da matriz. Foram utilizadas duas composições: i) ferro puro e ii) ferro contendo 0,8 % de carbono em massa com as duas diferentes granulometria do pó de ferro (tamanho médio de 100 e 30  $\mu\text{m}$ ). O uso de matriz contendo 0,8% de carbono teve como objetivo estudar a influência de uma matriz parcialmente saturada de carbono, minimizando a dissolução do carbono derivado do carboneto na matriz de ferro;
- c) Tamanho da partícula do SiC. Este deve ser de tamanho compatível com o pó de ferro da matriz. Assim, foram estudados 4 tamanhos distintos: 10, 25, 50 e 100  $\mu\text{m}$ ;
- d) Após a definição da melhor relação de tamanho entre matriz e precursor, foi avaliado o percentual mássico de SiC. Foram estudados 5 teores, os quais são: 1, 2, 3, 4 e 5 %.
- e) Foi ainda avaliado o efeito da temperatura de sinterização: 1150, 1200 e 1250° C. Isto foi realizado para uma concentração fixa de SiC (3%), em ambas as matrizes em estudo: Fe puro e Fe + 0,8C.

Após adquirido o conhecimento necessário sobre o processo de dissociação do SiC e definida a melhor combinação de tamanhos de partícula (pós da matriz metálica e pós do aditivo SiC), passou-se ao estudo do processo de obtenção de componentes via moldagem de pós por injeção a partir do pó, ou seja, a rota de processamento mais adequada para alcançar o resultado almejado.

## **Etapa 2: Desenvolvimento do compósito de baixo coeficiente de atrito produzido via moldagem de pós por injeção**

Para o desenvolvimento de aços sinterizados autolubrificantes a seco (compósito de baixo coeficiente de atrito) foi utilizado o processo de moldagem de pós por injeção. Além das informações obtidas na etapa 1, algumas propriedades mecânicas e tribológicas (dureza, resistência a tração, resistência ao desgaste e coeficiente de atrito), bem como, características microestruturais, foram analisadas nas amostras após sua sinterização. Inicialmente o estudo foi desenvolvido utilizando um pó de ferro contendo carbono como matriz (misturas  $Fe+0,6C + xSiC$ ). Na seqüência, foi realizado um estudo visando melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas pela adição de elementos de liga ao sistema  $Fe+0,6C-SiC$ .

Na etapa 2 foram estudados os seguintes itens:

- a) Efeito do percentual mássico de SiC. Foram utilizados 5 teores distintos de Carboneto de Silício: 1, 2, 3, 4 e 5 %.
- b) Efeito da temperatura e o tempo de sinterização com o objetivo de avaliar o comportamento cinético do processo de dissociação do SiC em uma matriz ferrosa produzida por moldagem de pós por injeção. Foram utilizadas as temperaturas de 650, 850, 950, 1050, 1100, 1150 e 1200°. Para avaliar a dissociação em função do tempo, foi escolhida apenas uma temperatura (1100° C) e foram utilizados os seguintes tempos de sinterização: 10, 30, 60, 120 e 240 minutos.
- c) Análise das partículas de lubrificante sólido formadas (morfologia, micro e nanoestrutura, composição química). Para estas análises foram utilizadas técnicas de caracterização por microscopia ótica e eletrônica, difração de raios X e espectrometria Raman.
- d) Estudo da influência de elementos de liga nas propriedades do aço sinterizado autolubrificante a seco. Após conhecer as melhores características do sistema e seus parâmetros de processamento, foram adicionados elementos de liga para a melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas. Foram adicionados 4% em massa de níquel e

1% em massa de molibdênio para endurecimento da matriz sendo avaliada a resposta nas propriedades mecânicas (dureza e resistência à tração, tensão de escoamento e alongamento) e tribológicas (desgaste e coeficiente de atrito) do compósito.

No próximo capítulo serão descritas as matérias primas, a rota de processamento e as técnicas de caracterização e procedimentos utilizadas ao longo do desenvolvimento do presente trabalho.

## 4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo serão apresentadas as características das matérias primas utilizadas, os aparatos experimentais e os procedimentos de ensaios e caracterizações utilizados no presente estudo. A descrição dos procedimentos foi dividida em duas etapas seguindo a lógica apresentada no capítulo anterior, intitulado “metodologia de desenvolvimento”. Na etapa 1, serão apresentadas as especificações da matéria prima e parâmetros de processamento para o estudo da dissociação do SiC em uma matriz ferrosa. Posteriormente serão descrita as matérias primas e os procedimentos da etapa 2, que se refere ao desenvolvimento do compósito de baixo coeficiente de atrito produzido via moldagem de pós por injeção. Por último foram descritos todos os procedimentos de caracterização utilizados para o desenvolvimento das duas etapas.

### 4.1. Materiais e Procedimentos - Etapa 1

#### 4.1.1 Matérias-Primas

A matéria prima utilizada para a matriz ferrosa para o estudo da dissociação do SiC foi o pó de ferro puro AHC 100.29 atomizado em água da Höganäs do Brasil Ltda. Como abordado no capítulo intitulado “metodologia de desenvolvimento” é necessário que o tamanho de partícula do componente a ser misturado (neste caso o SiC) seja semelhante ao do pó da matriz (neste caso o pó de ferro AHC 100.29 atomizado). Desenvolveu-se o estudo da dissociação de SiC em matriz ferrosa utilizando duas granulometrias distintos do pó de ferro:

a) pó conforme fornecido pelo fabricante, ou seja, mantendo as características originais. Este pó (AHC 100.29) possui tamanho de partícula na faixa de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , com tamanho médio de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , o teor de oxigênio máximo de 0,12 % e, teor máximo de carbono de 0,01% (dados do fabricante);

b) pó utilizando apenas uma fração reduzida de tamanho de partícula deste pó original, obtida através de peneiramento utilizando uma peneira de abertura de 45  $\mu\text{m}$ .

Assim, o pó possui tamanho de partícula entre 20 e 55  $\mu\text{m}$ , sendo que o tamanho médio das partículas é de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.1 mostra tamanho e formato das partículas de ambos os pós de ferro utilizados.

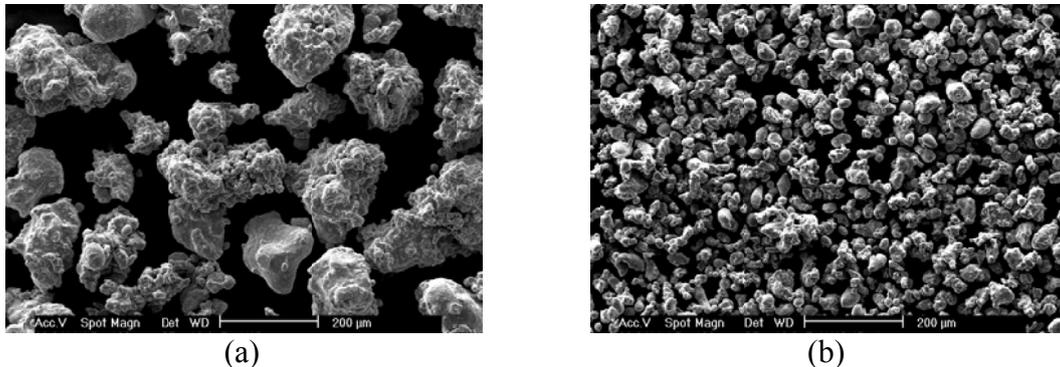


Figura 4.1- Imagem obtida por MEV dos pós de ferro utilizados. a) Pó de ferro puro AHC 100.29 com tamanho médio de partícula de 100  $\mu\text{m}$  e b) Fração reduzida do pó de ferro puro AHC 100.29 com tamanho médio de partícula de 30  $\mu\text{m}$ .

O pó de SiC utilizado foi fabricado pela empresa Cobral Ltda, e foi utilizado em 4 granulometrias diferentes, conforme fornecido pelo fabricante. Cada pó possui distribuição de tamanho de partícula relativamente estreita de tal forma que por aproximação foi citado os tamanhos 10, 25, 50 e 100 para se referir, no presente trabalho, a cada um dos distintos pós de SiC utilizado. Na Figura 4.2 são apresentadas imagens dos pós de SiC com diferentes granulometrias.

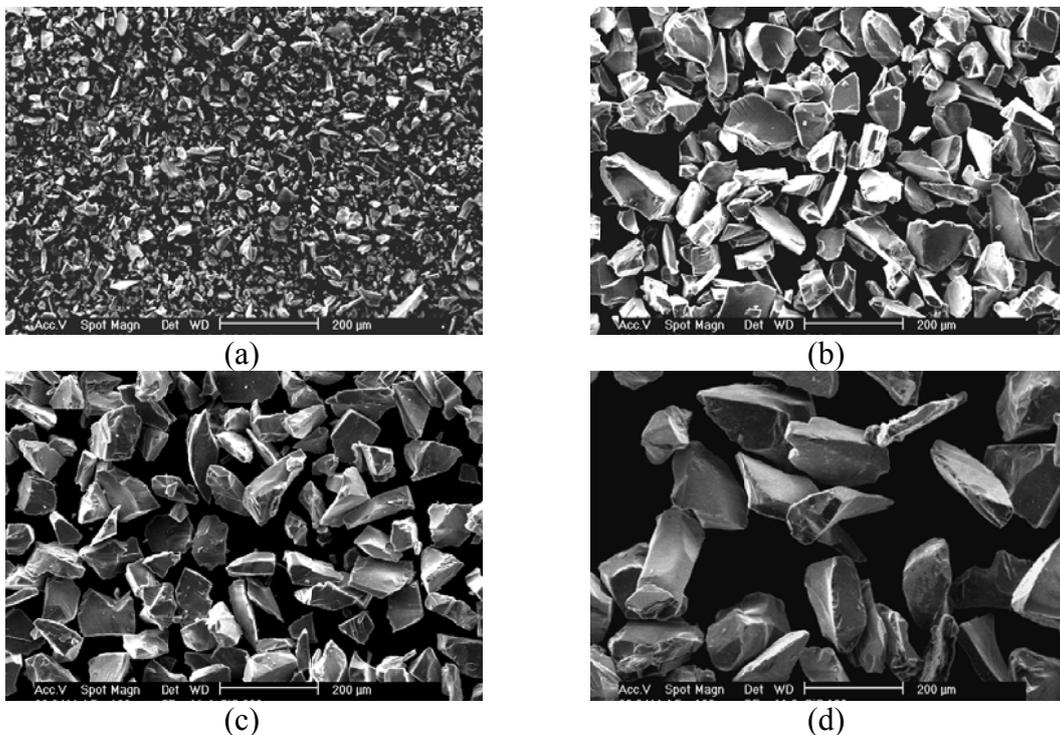


Figura 4.2 - Imagens dos diferentes pós de SiC utilizados. a) granulometria de 10 $\mu\text{m}$ , b) granulometria de 25 $\mu\text{m}$ , c) granulometria de 50 $\mu\text{m}$ , d) granulometria de 100 $\mu\text{m}$ .

Para algumas ligas foi também utilizado pó de carbono fabricado pela empresa Nacional Grafite Ltda. Este pó apresenta tamanho médio de partícula de 8,50  $\mu\text{m}$  e pureza de 99,0 %.

#### 4.1.2 Misturas e Compactação

Para a análise microestrutural foram compactadas amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 5,0 mm de altura. Com a finalidade de diminuir o atrito entre as partículas de pó e destas com a parede da matriz foi adicionado ao mesmo 0,8 % em peso de estearato de zinco, misturados por 45 minutos num misturador tipo “Y” rotacionando a 35 rpm. Na Tabela 4.1 são apresentadas as misturas produzidas para o estudo da dissociação do SiC em matriz ferrosa. A tabela apresenta dois grupos de ligas distintos. As ligas EP1 até EP4 apresentam apenas a matriz ferrosa com adição de partículas de SiC e as ligas EP5 até EP8 apresentam além das partículas de ferro e SiC a adição de 0,8% de carbono. A adição de carbono tem por objetivo saturar parcialmente a matriz ferrosa e evitar com isto parte da perda do carbono derivado do carboneto. O valor de 0,8%C foi definido em função de ser o teor máximo normalmente utilizado em aços.

Tabela 4.1 - Pós utilizados para o desenvolvimento de compósito autolubrificante.

Código da liga	Granulometria do pó de ferro ( $\mu\text{m}$ )*	Granulometria de SiC ( $\mu\text{m}$ )*	Elemento de liga (%C em massa)
EP-1	30	10	0
EP-2	30	25	0
EP-3	100	50	0
EP-4	100	100	0
EP-5	30	10	0,8
EP-6	30	25	0,8
EP-7	100	50	0,8
EP-8	100	100	0,8

\*Obs: valores elencados se referem ao diâmetro médio.

O processo de compactação das amostras foi realizado em matriz uniaxial de duplo efeito utilizando-se uma prensa hidráulica (Gabrielli – L4 Press) aplicando uma pressão de compactação de 600 MPa.

#### 4.1.3 Sinterização

As amostras compactadas foram sinterizadas em forno convencional resistivo, utilizado nesta etapa do desenvolvimento do trabalho. As amostras compactadas foram

posicionadas sobre uma pequena bandeja de aço e inseridas no interior de uma câmara tubular de aço inoxidável ABNT 310. O tubo foi vedado e a atmosfera interna removida com o auxílio de bomba de vácuo mecânica. O conteúdo residual foi diluído com argônio (pureza 99,999%) e evacuado novamente com a bomba de vácuo, repetindo-se este processo três vezes. Na seqüência o tubo foi preenchido com uma mistura contendo 95% de argônio (pureza 99,999%) e 5% de hidrogênio (99,995%) sendo mantido um fluxo de, aproximadamente,  $1.10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ . O tubo, com as amostras, foi então inserido no interior de um forno de aquecimento resistivo (Forno Jung – TU3513). A temperatura das amostras foi medida com um termopar tipo K, posicionado na parte superior central da bandeja onde se encontravam as amostras. O controle da temperatura foi efetuado ajustando-se a potência do forno. Para o ciclo térmico foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{ C}/\text{minutos}$ , sendo realizado um patamar de 30 minutos a  $500^\circ \text{ C}$  para a remoção do estearato de zinco. As temperaturas de sinterização utilizadas foram  $1150$ ,  $1200$  e  $1250^\circ \text{ C}$ , mantendo as amostras nesta temperatura por 60 minutos para todas as amostras estudadas. Na Figura 4.3 é apresentada a seqüência das etapas de processamento e caracterização que foram desenvolvidas para atender aos objetivos desta etapa do trabalho.

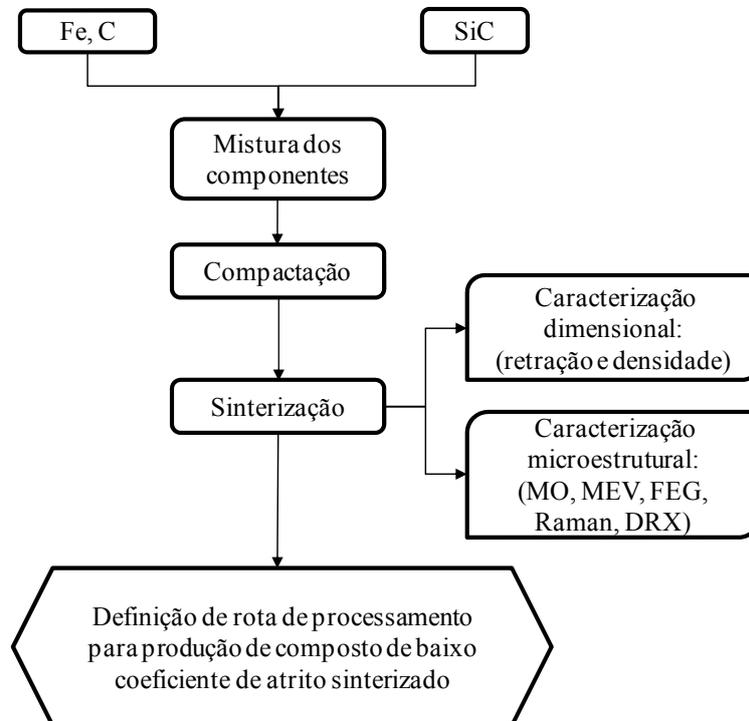


Figura 4.3 – Fluxograma de processo da etapa 1 para a definição da rota de processamento a partir de pós.

## 4.2. Materiais e Procedimentos - Etapa 2

### 4.2.1 Matérias-Primas

Para a produção dos compósitos via moldagem de pós por injeção, a matéria prima utilizada para a matriz ferrosa foi o pó de ferro OM-CL produzido pelo processo carbonila pela empresa BASF. Este pó tem o teor de oxigênio máximo de 0,3 % e teor máximo de carbono de 0,9% (dados do fabricante). A Tabela 4.2 apresenta os pós que foram utilizados com suas principais características e fabricantes.

Tabela 4.2- Pós utilizados para o desenvolvimento de compósito autolubrificante.

Elemento	Nome Comercial	Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Composição química (%)	Fornecedor
Fe	CL-OM	6,84	97,9	Basf
Ni	123	8,66	99,9	INCO
Mo	OMP	5,50	99,8	HC Starck
SiC	800	10,0	99,0	Cobral

O carregamento sólido especificado foi de 92 % em massa de pó metálico e cerâmico e 8% em massa de ligante orgânico. O sistema ligante escolhido foi do tipo multicomponentes e os componentes orgânicos utilizados foram polipropileno (PP), poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA), parafina, amida-graxa e anti-oxidante.

### 4.2.2 Preparação das Misturas

A mistura da carga polimérica (polipropileno, parafina, EVA, amida-graxa e anti-oxidante) com a carga de pós foi realizada em misturador Haake do tipo sigma, em temperatura de 180 °C, a 70 RPM, por 90 minutos. Após a etapa de mistura, as assim denominadas “massas de injeção” ou “feedstocks” foram trituradas em um triturador de facas de marca Seibt, obtendo-se briquetes (ou grânulos) com uma granulometria adequada para a alimentação na injetora.



Na etapa de remoção química foi realizada como solvente químico hexano aquecido entre 50 – 55 °C. Os componentes foram expostos ao vapor de hexano por um período de 1 hora e em seguida, imersos em hexano aquecido por 5 horas.

A utilização de dupla exposição ao hexano pode ser explicada da seguinte forma: quando o componente é exposto ao solvente químico, os elementos solúveis começam a se dissolver, deixando finos canais de poros. Quando o componente é submetido a imersão no líquido, o solvente penetra mais facilmente na parte central, devido aos canais porosos já existentes. À medida que o solvente vai penetrando no componente, os poros existentes crescem em tamanho e novos poros começam a surgir. Essa situação persiste, até que todo o ligante solúvel seja extraído na etapa de extração química.

Para a remoção do componente de alto peso molecular, ou seja, o polipropileno, foi realizada a remoção térmica assistida por plasma seguida de sinterização (PADS – *Plasma assisted debinding and sintering*). A extração assistida por plasma foi realizada sob condições controladas de aquecimento e um fluxo de 1000 cm<sup>3</sup>/minuto de hidrogênio até a temperatura de 500° C. Após a temperatura de 500° C o fluxo foi mantido em 500 cm<sup>3</sup>/minuto de uma mistura contendo 95% de argônio (pureza 99,999%) e 5% de hidrogênio (99,995%) As condições de processamento utilizadas são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Condições de processamento para extração térmica.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)	t <sub>on</sub> (μs)	Fluxo de gás (%)		Pressão (torr)
			H <sub>2</sub>	Ar	
T ambiente a 300	7,0	50	100	-	1
300 a 500	1,0	100	100	-	1
500 a Ts	5,0	50	5	95	1
Ts	t	50	5	95	1
Resfriamento	-	50	5	95	0,5
Voltagem (V)	400				

Ts: definidas pelos resultados dos ensaios de sinterização no dilatômetro, registrando variação dimensional “online” em função da temperatura.

t: isoterma de 60 minutos para determinação de propriedades dos materiais sinterizados e isotermas de 10, 30, 60, 120, 240 para estudo cinético da dissociação do SiC.

Na Figura 4.5 é apresentada a seqüência das etapas de processamento e caracterização que serão utilizadas no desenvolvimento da presente para etapa do trabalho.

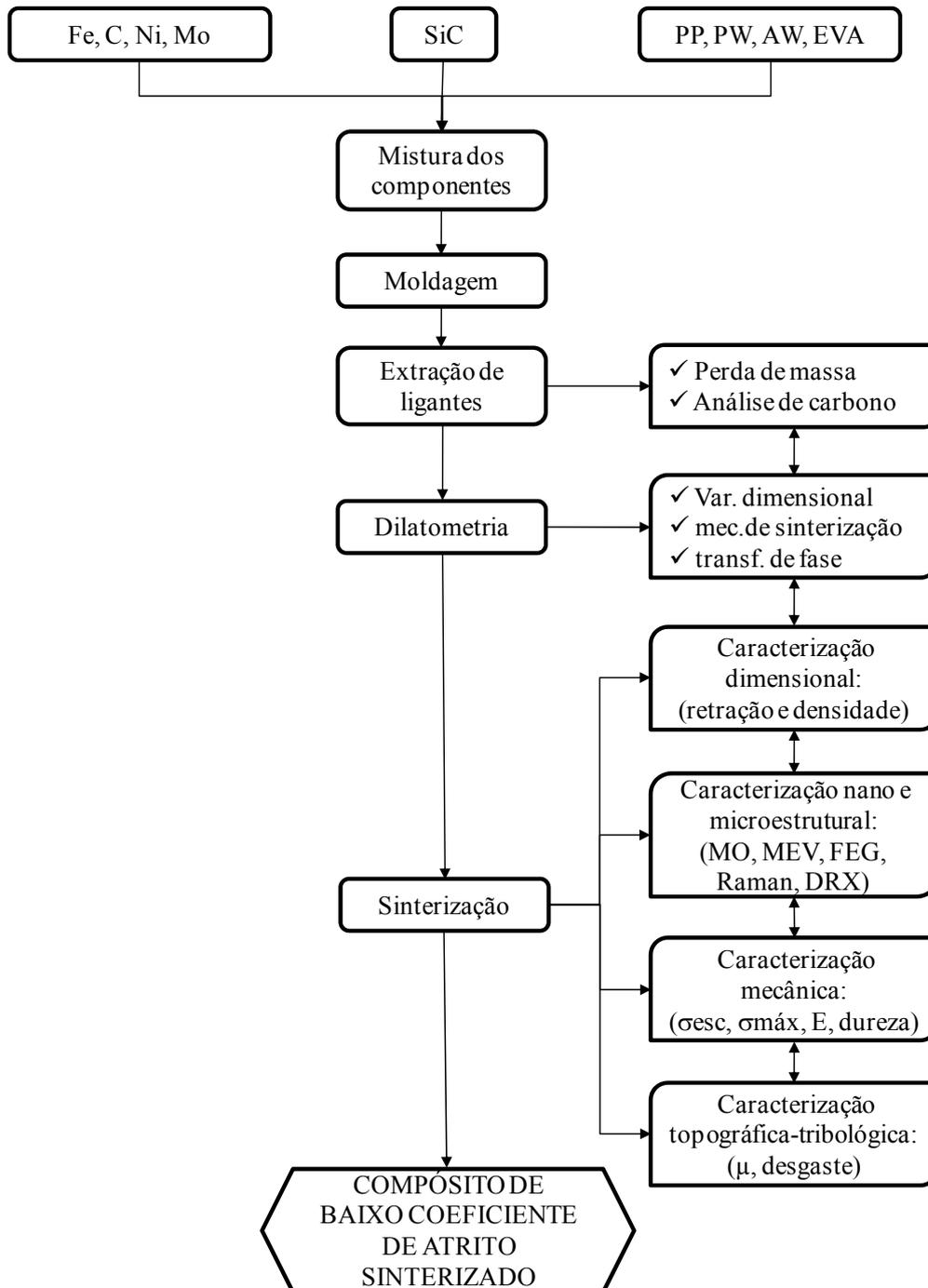


Figura 4.5 – Fluxograma de processo da etapa 2 utilizado para o desenvolvimento do aço sinterizado autolubrificante a seco produzido por moldagem de pós por injeção.

### **4.3. Metodologia de Caracterização**

As amostras foram caracterizadas quanto às suas microestruturas, suas propriedades tribológicas (resistência ao desgaste e coeficiente de atrito), e mecânicas (resistência à tração e ao escoamento, alongamento e dureza) de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

#### **4.3.1 Ensaio de sinterização no dilatômetro diferencial**

Os ensaios de análise da cinética de sinterização foram realizados em dilatômetro com módulo informatizado acoplado, registrando a variação dimensional em função da Temperatura e do tempo. Para realização dos ensaios foram utilizadas amostras cilíndricas com dimensões médias de 4 x 10 mm (diâmetro e comprimento), retiradas do canal de injeção de corpos de prova submetidos a remoção de ligante. Para a realização dos ensaios, foi utilizada uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/minutos e fluxo contínuo de uma mistura contendo 95% de argônio (pureza 99,999%) e 5% de hidrogênio (99,995%) sendo mantido um fluxo de, aproximadamente,  $1.10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s. O ciclo utilizado para todas as amostras consistiu no aquecimento até temperatura de 1250 °C. Dessa forma, foi avaliada a taxa de retração (variação dimensional) em função da temperatura e do tempo para cada um das composições estudadas e suas particularidades com relação a possíveis transformações alotrópicas nessa faixa de temperatura.

#### **4.3.2 Medidas de densidade**

A densidade dos componentes sinterizados foi determinada pelo método geométrico (amostras cilíndricas) ou por Arquimedes (imersão em água), de acordo com a norma MPIF Standart 42. Para isso, foram utilizadas cinco amostras, efetuando-se três medidas em cada uma delas.

#### **4.3.3 Variação dimensional**

A variação dimensional dos corpos de prova produzidos foi avaliada a partir da diferença entre as dimensões dos corpos de prova na condição a verde e sinterizado,

utilizando-se como instrumento de medição um micrometro com 0,01 mm de resolução. As dimensões avaliadas foram: comprimento, espessura e diâmetro da cabeça do corpo de prova da Figura 4.4 (b). Foram utilizadas cinco amostras, efetuando-se três medidas em cada uma delas.

#### **4.3.4 Caracterização microestrutural**

##### **Preparação metalográfica**

As amostras sinterizadas foram seccionadas utilizando-se uma máquina de corte (Leco 4000) com disco adiamantado de baixa densidade. Em seguida as amostras foram embutidas com resina epóxi de alta dureza (Isofast – Struers) com a finalidade de minimizar o arredondamento das bordas da amostra. As mesmas foram submetidas a uma seqüência de lixamento e polimento. A microestrutura foi revelada utilizando-se Nital 2% (98 ml de álcool PA e 2 ml ácido nítrico).

##### **Microscopia óptica**

As amostras tratadas foram caracterizadas por microscopia óptica, utilizando microscópio Leica – DM 4000 M com câmera digital acoplada (Leica DC 300). As imagens foram obtidas em tonalidades de cinza com resolução de 2088 e 1555 pixels na vertical e horizontal, respectivamente.

##### **Microscopia Eletrônica**

A caracterização da superfície e da secção transversal das amostras foram efetuadas em microscópio eletrônico:

a) Microscópio de varredura (MEV) modelo JEOL JSM-6390LV e Philips XL30X, convencionais com filamento de tungstênio, voltagem de aceleração: 0.5 a 30kV. A composição química das mesmas foi obtida utilizando-se microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada ao MEV. As imagens da superfície foram obtidas em diferentes aumentos utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE). Foram também realizadas imagens com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) no intuito de destacar a presença de elementos de baixo peso molecular.

b) Microscópio de varredura com emissão de campo, modelo JEOL JSM-6701F. Com catodo frio, ultra alto vácuo e alta resolução: 1nm(30kV)- 2.2n (1.2kV). A tensão de aceleração varia de 0.5 a 30kV e aumento varia de 25x a 650000x.

#### **4.3.5 Análise das fases cristalinas por difratometria de raios X**

Para a caracterização das fases presentes foi utilizado difratômetro Philips X'Pert MPD com anodo de cobre, radiação  $k_{\alpha}$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). A configuração utilizada foi geometria Bragg-Bretano, potência de 40 kV e 30 mA. No caminho ótico foram utilizadas fendas Soller e Divergente de  $1^{\circ}$  e  $\frac{1}{4}^{\circ}$ , respectivamente, rotacionador de amostras (60 rpm), colimador, e monocromador com monocristal plano de grafite. Os parâmetros de leitura utilizados foram: tamanho do passo angular de  $0,05^{\circ}$  e tempo de passo igual a 1 segundo. A análise de fases foi realizada com o auxílio do programa computacional Philips - PC Identify 2.1 e do banco de dados ICDD PDF-2 2001.

#### **4.3.6 Espectroscopia Raman**

Foi utilizado um equipamento fabricado pela Renishaw, modelo 2000, com um laser de Argônio para a excitação (514,5 nm). Como ajuste do equipamento, focou-se o feixe laser com o auxílio do microscópio com objetivas de 20 e 50 vezes. Como parâmetro para a aquisição, selecionou-se a região de  $100\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  e foram realizadas 5 aquisições por amostras.

#### **4.3.7 Microdureza**

Para os ensaios de microdureza, escolheu-se a seção transversal para as medidas. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma MPIF *Standart* 51. Foi utilizado o aparelho Shimadzu HMV 2000, empregando-se uma carga de 100 g e escala Vickers.

#### **4.3.8 Resistência à Tração**

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em máquina universal de ensaios MTS, de acordo com a norma ISO 82. Os corpos de prova apresentam

comprimento útil de 35,00 mm e espessura média de 3,25 mm. Foram utilizados 5 corpos de prova para os ensaios. Para a caracterização dos mecanismos de fratura as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.3.9 Caracterização tribológica

Para a realização dos ensaios foi utilizado um tribômetro universal marca Plint & Partners modelo TL 67, utilizando a configuração de deslizamento alternado, mostrado na Figura 4.6. A caracterização foi realizada nas seguintes condições:

- ✓ Contra corpo: Esfera de aço para rolamento AISI 52100, diâmetro 5 mm;
- ✓ Carga: em incrementos de 7 N em um intervalo de 10 min para determinar a durabilidade. A durabilidade da superfície foi definida como o trabalho (Nm) em que o valor do coeficiente de atrito não ultrapasse o valor de 0,20 (efeito de lubricidade);
- ✓ Frequência: 2 Hz;
- ✓ Amplitude: 10 mm;
- ✓ Lubrificação: Sem;
- ✓ Temperatura e umidade: ambientes;
- ✓ Após a análise da durabilidade foi definido uma região para fixar os parâmetros de ensaios e com isto definir a taxa de desgaste dos materiais;
- ✓ Para cada resultado foram realizados 6 ensaios.



Figura 4.6 - Tribômetro utilizado nos ensaios tribológicos de deslizamento: (a) equipamento; (b) esquema do ponto de contato.

Os parâmetros medidos e monitorados ao longo do teste foram a frequência, a força tangencial (em consequência, o coeficiente de atrito) e o potencial de contato. A taxa de desgaste foi obtida pela variação volumétrica determinada através de interferometria laser, também já apresentada anteriormente. Para cada marca de desgaste o volume desgastado foi determinado ao menos três vezes. Para a caracterização dos mecanismos de desgaste as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES – ETAPA 1

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com o estudo da dissociação das partículas de SiC na matriz ferrosa, que visou obter conhecimento sobre a influência das diversas variáveis (tamanho de partícula dos pós da matriz e da fase SiC e temperatura de sinterização) no processo de dissociação, visando definir as condições mais indicadas para a dissociação completa do SiC e formação de nódulos de grafita, conforme desejado.

### 5.1. Estudo do Efeito do Tamanho da Partícula de SiC no Processo de Dissociação

Como primeira etapa foi realizada uma análise das partículas de SiC utilizadas. O carboneto de silício apresenta um número bastante grande de politipos e, para identificação precisa destes, utilizam-se métodos teóricos de refinamento. No entanto, a quantificação precisa não está entre os objetivos propostos para este trabalho, buscando-se, neste momento, a identificação das fases cristalinas presentes nos pós de carboneto de silício utilizado e o percentual de carbono do mesmo.

Na Tabela 5.1 é apresentada a composição química do pó de SiC utilizado.

Tabela 5.1 – composição química do carboneto de silício.

Composição	% em massa
SiC	98,71
Si+SiO <sub>2</sub>	0,60
Fe	0,30
Al	0,19
Carbono Livre (CL)	0,20
S, Ca, Ti, V, Ni, Cu, Zr	traço

\*dados fornecidos pelo fabricante do pó.

Considerando o percentual de SiC no pó de 98,71% o valor de carbono deste percentual determinado pela estequiometria da molécula é de 29,83%. Porém o percentual de carbono total (carbono livre + carbono ligado) é de 30,03%. Para a

identificação das fases presentes,  $\alpha$  ou  $\beta$ , foi realizada uma análise de difração de raios X no pó de SiC. O difratograma obtido encontra-se reproduzido na Figura 5.1.

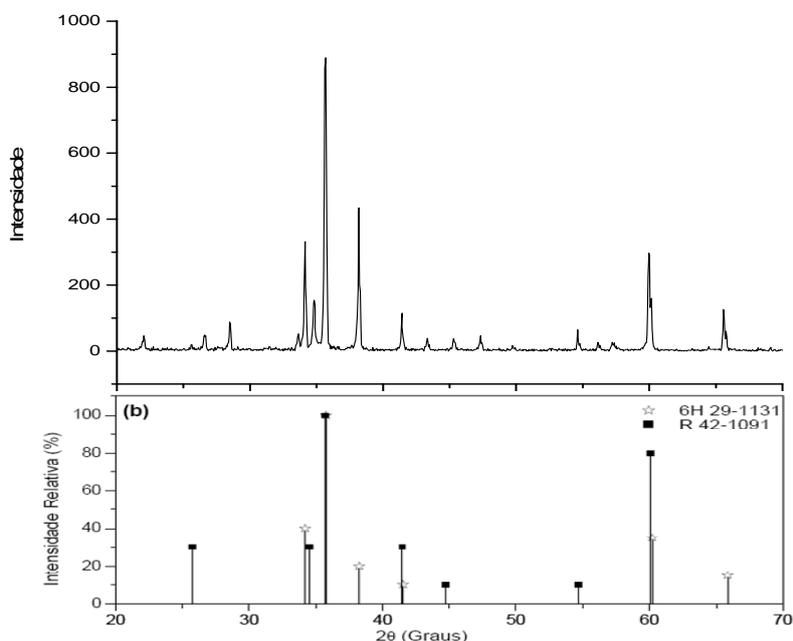


Figura 5.1 - Difratograma de raios do pó de carboneto de silício.

O difratograma de raios X apresentados na Figura 5.1 permitiu identificar que o carboneto de silício apresentou o politipo 6H (estrutura espacial hexagonal) como fase predominante (devido a maior intensidade observada) e também outros picos característicos do politipo R (estrutura espacial romboédrica) de acordo com o banco de dados JCPDS 29-1131 e 42-1091. Desta maneira, este pó de carboneto de silício apresenta majoritariamente a fase  $\alpha$ . O carboneto de silício 6H, refere-se a um arranjo espacial de seis camadas de carboneto de silício com geometria hexagonal. Na Tabela 5.2 são apresentadas novamente as misturas produzidas para o desenvolvimento desta etapa, para facilitar a análise.

Tabela 5.2- Pós utilizados para o desenvolvimento ligas com o objetivo de avaliar a dissociação do SiC em matriz ferrosa.

Código da liga	Granulometria do pó de ferro ( $\mu\text{m}$ )*	Granulometria de SiC ( $\mu\text{m}$ )*	Elemento de liga (%C em massa)	Relação granulometria matriz/precursor
EP-1	30	10	0	3
EP-2	30	25	0	1,2
EP-3	100	50	0	2
EP-4	100	100	0	1
EP-5	30	10	0,8	3
EP-6	30	25	0,8	1,2
EP-7	100	50	0,8	2
EP-8	100	100	0,8	1

\*Obs: valores referentes ao diâmetro médio.

Conforme já descrito no procedimento experimental, foram utilizados dois diâmetros médios de partículas de ferro, 30 e 100  $\mu\text{m}$ , e 5 diâmetros médios de partículas de SiC, 10, 25, 50 e 100  $\mu\text{m}$ . Para todas as 8 ligas foi utilizado 3% em massa de SiC. Na tabela 5.2 verifica-se que a relação entre o tamanho da partícula da matriz em relação a partícula de SiC utilizada para a liga não é superior a 3. Este fato permite que se tenha uma matriz contínua e as partículas de SiC isoladas na matriz ferrosa separadas por um determinado livre caminho médio. A Tabela 5.2 apresenta dois grupos de ligas distintas. As ligas EP1 até EP4 apresentam apenas a matriz ferrosa com adição de partículas de SiC e as ligas EP5 até EP8 apresentam além das partículas de ferro e SiC a adição de 0,8% de carbono. A adição de carbono tem por objetivo saturar parcialmente a matriz ferrosa e evitar com isto parte da perda do carbono derivado do carboneto. O valor de 0,8%C foi definido em função de ser o teor máximo normalmente utilizado em aços. Na Figura 5.2 de (a) até (d) pode-se visualizar as microestruturas das ligas contendo ferro e SiC (ligas sem adição de carbono) conforme mostrado na Tabela 5.2, sinterizadas em forno resistivo tubular na temperatura de 1150° C por 60 minutos. As imagens foram obtidas por MO, sendo a microestrutura revelada por reagente nital.

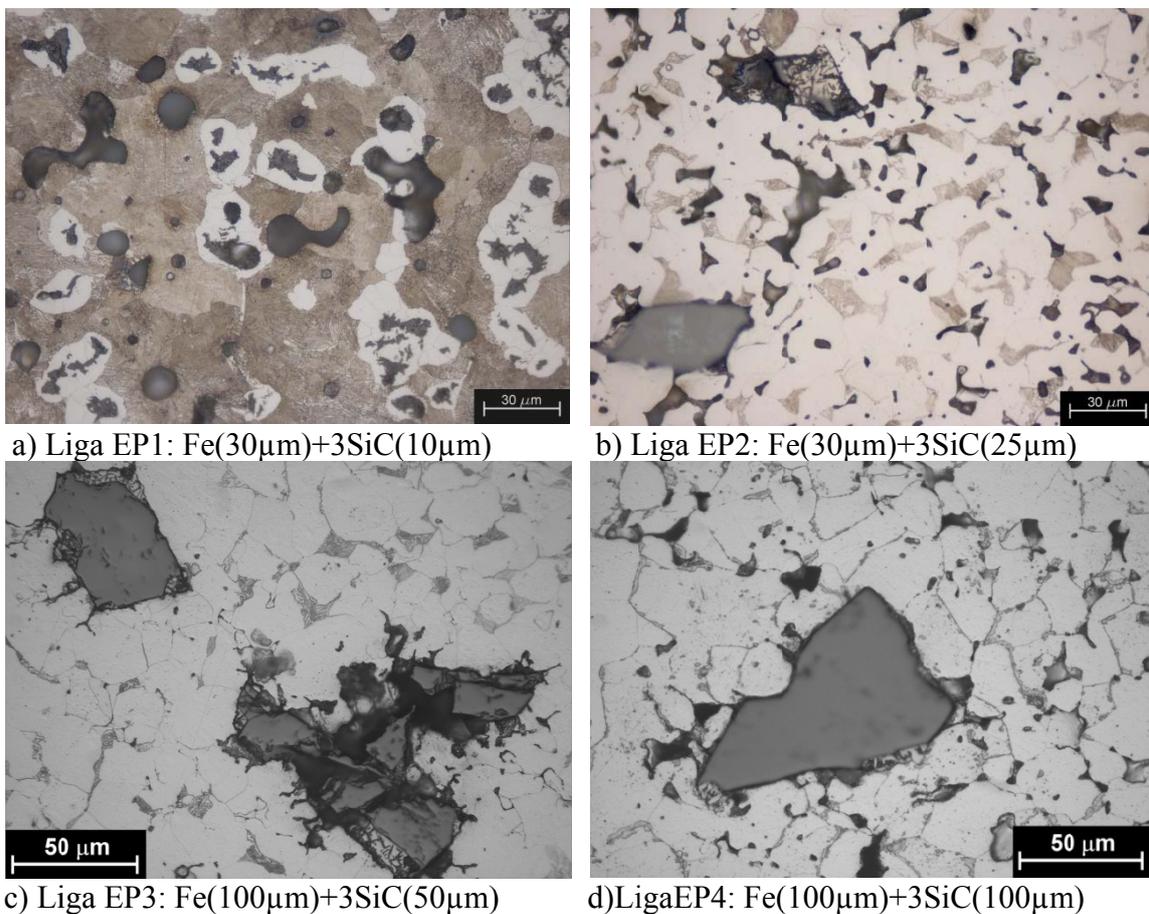


Figura 5.2 - Ligas Fe com adição de 3%SiC: EP1 até EP4 sinterizadas a 1150° C por 60 minutos.

A seqüência de fotografias mostra que quanto menor o tamanho de partícula do SiC e do pó da matriz, maior a quantidade de SiC dissociado, em função da maior interface de reação com o ferro. Na Figura 5.2(a) verifica-se que a matriz ferrosa é predominantemente perlítica, apresentando áreas ferríticas atípicas. A presença de perlita evidência a dissociação do SiC, pois o SiC é a única fonte de carbono presente na amostra em sinterização. No interior das áreas ferríticas ainda são encontrados resíduos de SiC e um pouco de carbono o qual não foi solubilizado na matriz, em função da estabilização da fase  $\alpha$  ao redor da partícula de SiC em dissociação. Neste caso a fase  $\alpha$  se formou na temperatura de sinterização, ou seja, não é produto de transformação de austenita para ferrita pelo resfriamento. Se observar que, ao redor dos poros residuais ainda presentes no material, não ocorre o anel ferrítico que é encontrado ao redor dos nódulos de grafita. Na Figura 5.2(b) a microestrutura também é formada por ferrita + perlita; no entanto, a perlita está presente em menor quantidade do que na amostra da Figura 5.2(a). A menor quantidade de perlita, ou seja, a menor quantidade de carbono presente na matriz ferrosa após a sinterização, significa que a dissociação do SiC foi menos efetiva, ou seja, a dissociação foi incompleta, o que pode ser verificado pela presença de partículas de SiC na micrografia. Conforme esperado, as partículas de SiC iniciam a sua dissociação na interface Fe-SiC, evoluindo para o interior da partícula de SiC. Assim, quanto maiores as partículas de SiC, maior será o tempo necessário para sua dissociação em um dada temperatura. Como no caso da Figura 5.2(b) as partículas são maiores, a área total de interface Fe-SiC é muito menor. Assim, verifica-se que, embora tenha sido adicionado o mesmo percentual em massa de SiC (3%), a fração volumétrica ainda não dissociada é bem maior e, conseqüentemente, o teor de carbono (expresso pela quantidade de perlita) presente a matriz é inferior do que no caso da Figura 5.2(a). Para partículas de SiC maiores ainda, a fração transformada por dissociação é menor ainda, conforme pode ser observado nas Figuras 5.2(c) e 5.2(d). Verifica-se uma matriz ferrítica com apenas pequenas regiões de perlita e partículas de SiC apenas parcialmente dissociadas, isto é, com a maior parte do seu volume ainda na forma de carboneto.

Na série de micrografias da Figura 5.3 de pode-se visualizar as microestruturas das ligas contendo Fe+0,8C e 3%SiC, sinterizadas na temperatura de 1150° C por 60 minutos. Da mesma forma como na série de micrografias da Figura 5.2, as imagens foram obtidas por MO, sendo a microestrutura revelada por reagente de nital.

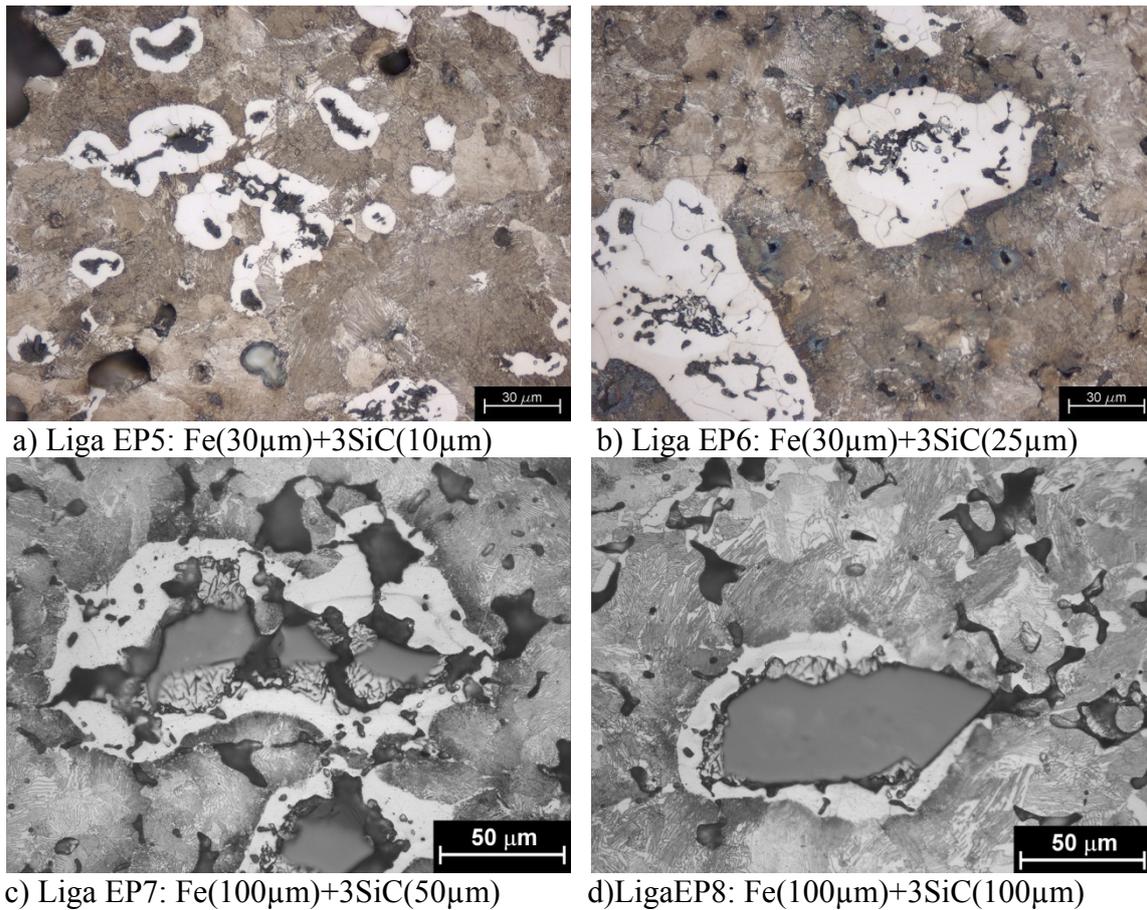


Figura 5.3- Ligas Fe+0,8C com adição de 3%SiC: EP1 até EP4 sinterizadas a 1150° C por 60 minutos.

Na Figura 5.3 de (a) até (d) observa-se uma matriz totalmente perlítica. Novamente para a Figura 5.3 (a) verifica-se a formação de nódulos com um anel de ferrita. Pela presença de uma matriz totalmente perlítica observa-se com maior facilidade o anel ferrítico nas ligas EP6 a EP8. Para estas ligas com matriz Fe+0,8C verifica-se que para as partículas de SiC de diâmetro médio de 50 e 100 µm ocorreu apenas a dissociação parcial das partículas. Com o objetivo de analisar a decomposição das partículas de SiC foram realizadas análises via MEV com análise química pontual (EDS) da seção transversal das amostras. Devido a facilidade em visualizar o anel claro que contorna os nódulo nas ligas contendo matriz perlítica, apenas as ligas EP5 a EP8 foram analisadas. Na Figura 5.4 pode-se visualizar o nódulo formando na liga EP5. A análise química mostra que o nódulo é formado por carbono e a região que o contorna formada por Fe-Si. A concentração de Si decai a medida que se afasta do nódulo de carbono e se aproxima da matriz perlítica formada apenas por ferro e carbono. O teor de Si próximo do nódulo de carbono, aproximadamente 2,7 % em massa, é suficiente para

estabilizar a fase  $\alpha$  do ferro, evitando com isto a dissolução completa do carbono derivado do SiC. A morfologia deste nódulo não pode ser levada em consideração pois como a amostra foi preparada por metalografia (lixamento e polimento) e sendo o carbono um sólido lamelar, sua estrutura foi modificada pelo processo de preparação.

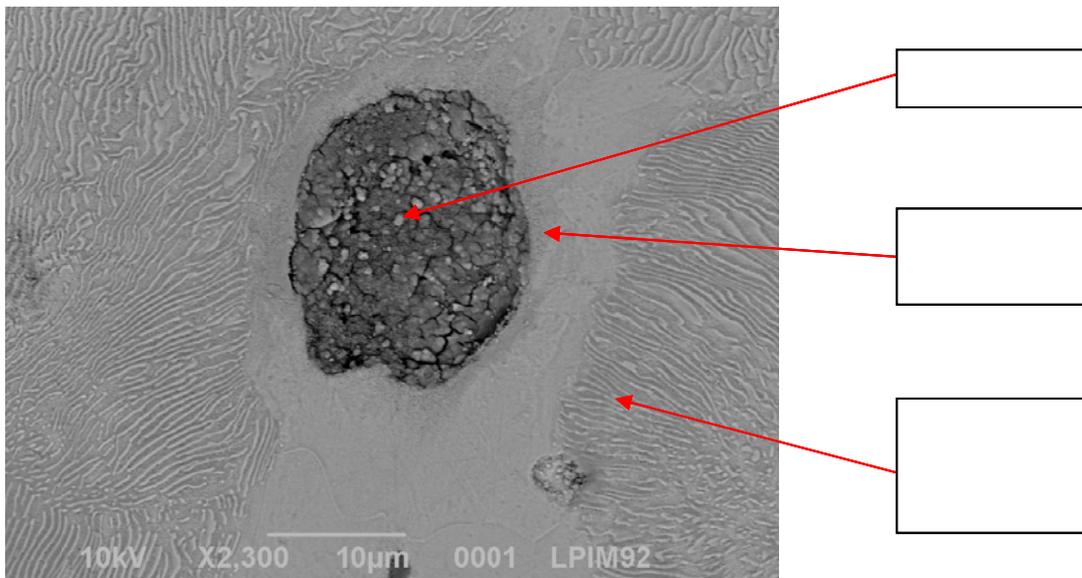


Figura 5.4- Imagem obtida por MEV da liga EP 5: Fe(30 $\mu$ m)+0,8C+3SiC(10 $\mu$ m)

Na Figura 5.5 é apresentada a imagem em detalhe da partícula de SiC parcialmente dissociada da liga EP6. Identifica-se no centro a presença dos elementos Si e C indicando que se trata de uma fração da partícula de SiC ainda não dissociada completamente. Na região clara que contorna a partícula de SiC dissociada parcialmente apresenta também concentração de Si suficiente alta para estabilizar a fase  $\alpha$  do ferro. Entre o núcleo da partícula, formada apenas por SiC, e a borda, formada por Fe-Si, encontra-se uma região em decomposição formada por uma região contendo Fe-Si-C com pequenas lamelas formadas apenas com carbono.

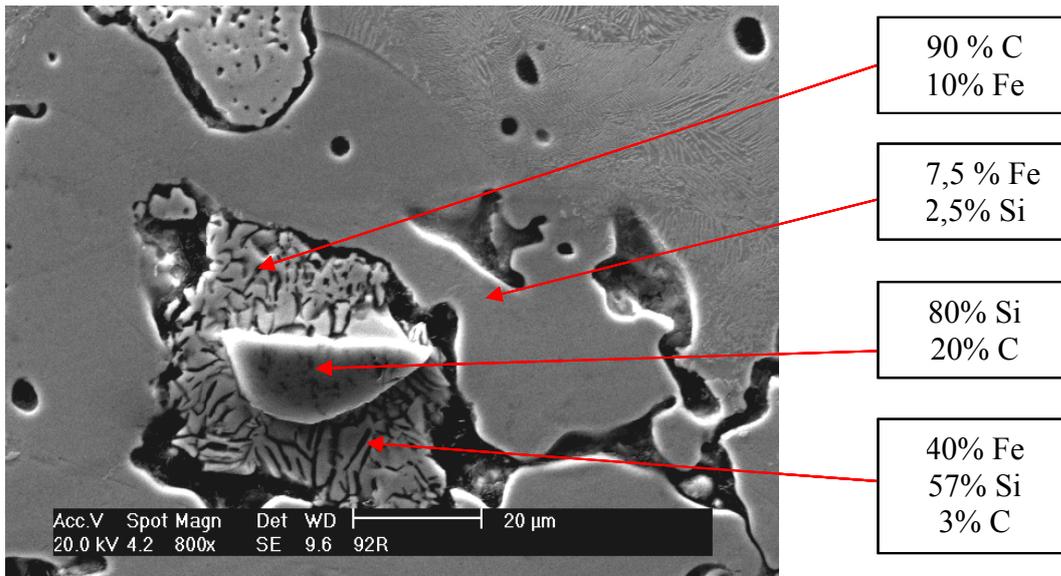


Figura 5.5- Imagem obtida por MEV da liga EP 6: Fe(30µm)+0,8C+3SiC(25µm)

Nas Figura 5.6 e Figura 5.7 são apresentadas as imagens em detalhe das partículas de SiC parcialmente dissociada da liga EP7 e EP 8 respectivamente. Verifica-se na liga EP7 o mesmo comportamento encontrado na liga EP6. Na liga EP8 o efeito é praticamente nulo, ou seja, o SiC praticamente não dissocia.

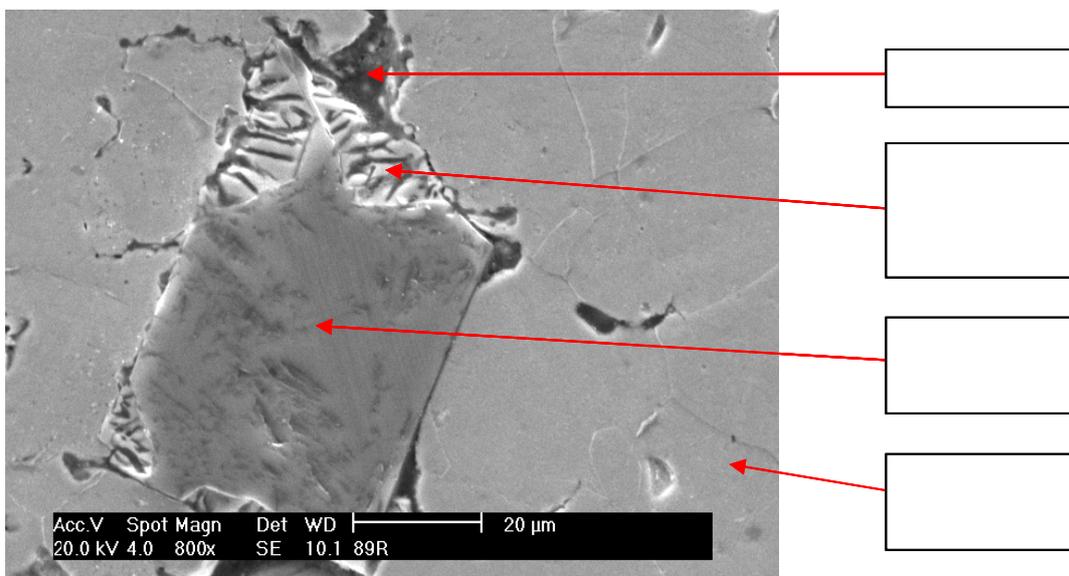


Figura 5.6 - Imagem obtida por MEV da liga EP 7: Fe(100µm)+0,8C+3SiC(50µm)

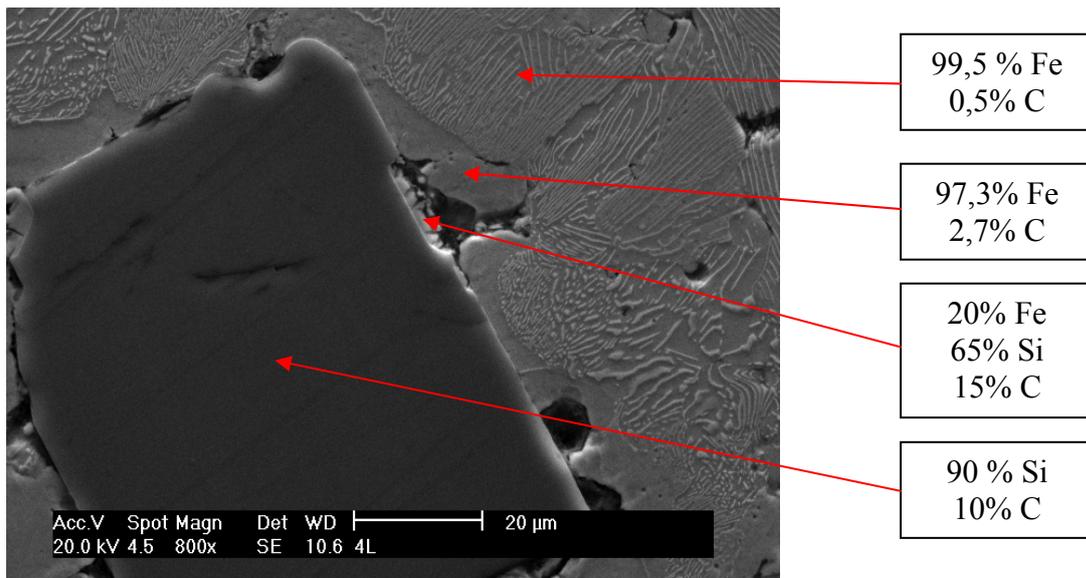


Figura 5.7 - Imagem obtida por MEV da liga EP 7: Fe(100 $\mu$ m)+0,8C+3SiC(100 $\mu$ m)

Cambaz Z G, et al, 2008, estudaram a formação de carbono derivado de carboneto, porém utilizando o princípio de evaporação do Si do SiC por efeito de pressão e temperatura, utilizando pressões de entre  $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  Pa e temperaturas de 1400 – 2000° C. Neste materiais ocorre a formação de inúmeras estruturas, como grafite planar e nanotubos de carbono. Outros autores produziram estruturas de carbono como, nanoplacas, grafite, nanocébolos através de reações do SiC com gases a base de cloro (GOGOTSI, Y, et al, 2001, MACNALAN, M J, 2005, WELZ, S, et al, 2006).

O conceito para a dissociação do SiC utilizado neste trabalho foi a reação, em fase sólida, entre a partícula de SiC com as partículas de ferro que constituem a matriz ferrosa. Esta reação formando uma liga ferrosa com átomos de Si em solução sólida e formando com isto uma barreira difusional para o carbono derivado do SiC é influenciada pelas características das partículas como verificado nas Figura 5.4 até Figura 5.7.

Quanto menor o tamanho de partícula do SiC e da matriz, maior será a área interfacial para reações e, conseqüentemente, maior a facilidade para a dissociação da partícula de SiC. Como os melhores resultados em relação a dissociação do SiC ocorreram para a relação de tamanho médio de pó de ferro de 30  $\mu$ m e de SiC de 10  $\mu$ m, foi realizado um estudo da variação do teor de SiC na matriz ferrosa e da temperatura de sinterização que está abordado no próximo item deste trabalho.

## 5.2. Análise do Efeito do Teor de SiC e Temperatura de Sinterização

Para esta etapa definiu-se o tamanho de SiC em 10  $\mu\text{m}$ . Utilizou-se o pó de ferro com tamanho médio de pó de 30  $\mu\text{m}$ . Foram utilizadas duas matrizes, uma com apenas ferro e outra com ferro contendo 0,8% em massa de carbono. Variou-se o percentual mássico de SiC em 0, 1, 2, 3, 4 e 5%, e as temperaturas de sinterização em 1150, 1200, 1250° C. Na Tabela 5.3 são apresentadas as misturas produzidas para o desenvolvimento desta etapa.

Tabela 5.3- Pós utilizados para o desenvolvimento de compósito autolubrificante.

Código da liga	Matriz	Percentual em massa de SiC	Temperatura de sinterização
EPT-1	Fe	0	1150, 1200, 1250
EPT-2	Fe	1	1150, 1200, 1250
EPT-3	Fe	2	1150, 1200, 1250
EPT-4	Fe	3	1150, 1200, 1250
EPT-5	Fe	4	1150, 1200, 1250
EPT-6	Fe	5	1150, 1200, 1250
EPT-7	Fe+0,8C	0	1150, 1200, 1250
EPT-8	Fe+0,8C	1	1150, 1200, 1250
EPT-9	Fe+0,8C	2	1150, 1200, 1250
EPT-10	Fe+0,8C	3	1150, 1200, 1250
EPT-11	Fe+0,8C	4	1150, 1200, 1250
EPT-12	Fe+0,8C	5	1150, 1200, 1250

Na Figura 5.8 se visualiza as microestruturas das ligas da matriz de Fe com diferentes teores de SiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5%), sinterizadas na temperatura de 1150° C por 60 minutos. As imagens foram obtidas por MO, sendo a microestrutura revelada por reagente nital 2%.

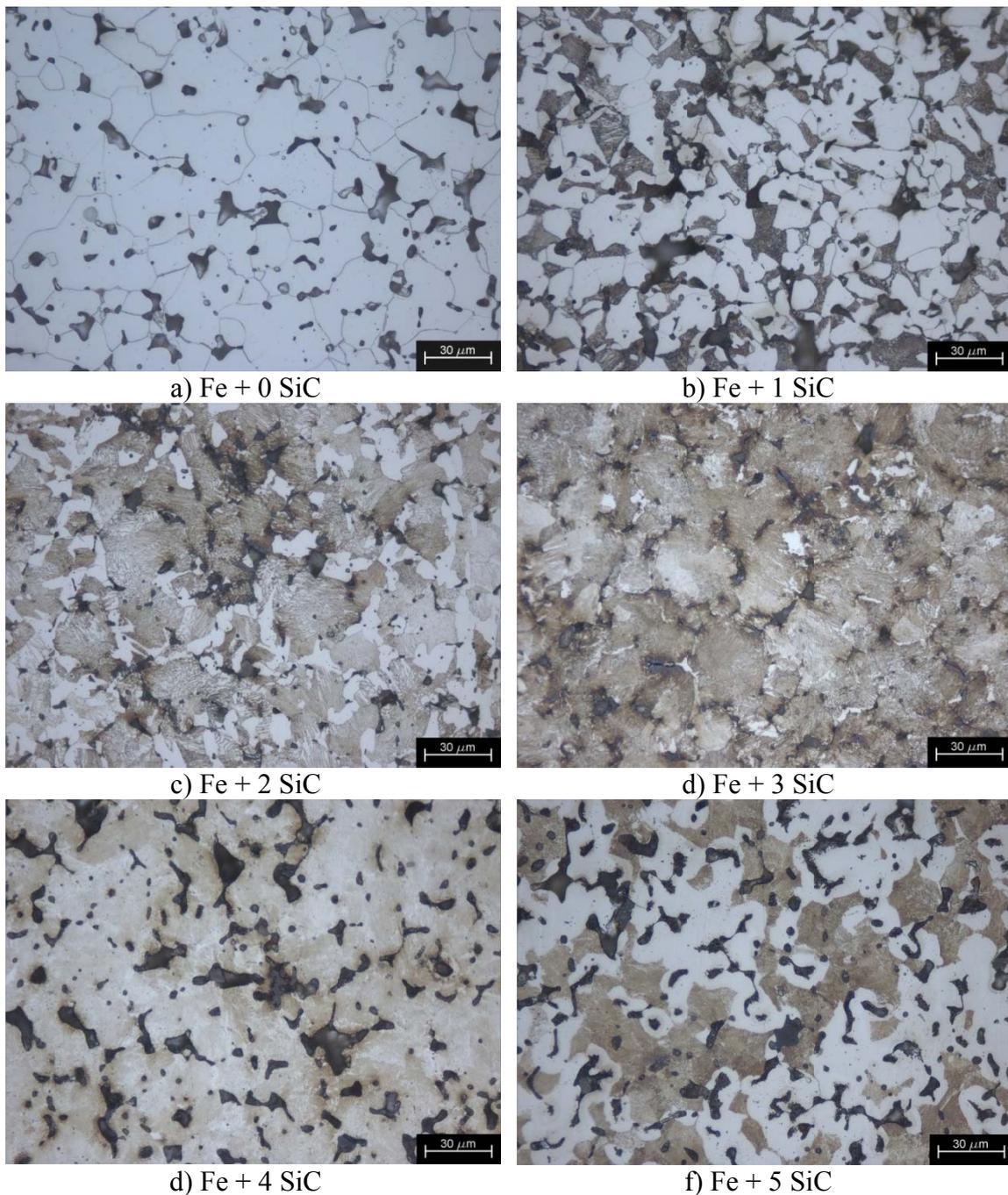


Figura 5.8 - Ligas de Fe + x % SiC sinterizados a 1150° C por 60 minutos.

Na Figura 5.8(a) a matriz é totalmente ferrítica e a medida que se acrescenta SiC a matriz apresenta um teor crescente de estrutura perlítica até a formação de nódulos de grafita com o anel ferrítico e matriz perlítica visualizada na Figura 5.8(f) que apresenta 5 % de SiC em massa. A mudança da estrutura ferrítica para a perlítica e perlítica com nódulos de grafita se deve a dissociação do SiC e difusão de carbono para a matriz. Na Figura 5.8(d), que apresenta 3% de SiC, visualiza-se uma estrutura totalmente perlítica. Como a partícula de SiC apresenta aproximadamente 30% de carbono em massa, para

3% de SiC, tem-se aproximadamente 0,9% de carbono, quantidade suficiente para se obter uma matriz totalmente perlítica. A difusão do carbono na matriz ferro ocorre mais rápido do que a do Si, pois seu coeficiente de difusão no ferro é maior do que o coeficiente de difusão do Si no Fe, conforme apresentado na Tabela 5.4. Como a quantidade de Si não foi suficiente para estabilizar a fase  $\alpha$  do ferro todo o carbono difundiu para a matriz. Na concentração de 5% de SiC, tendo-se a matriz já parcialmente saturada de C e uma concentração maior de Si, ocorreu a estabilização da fase  $\alpha$  em tempo para permitir a retenção de parte do carbono, formando o nódulo de carbono.

Durante a sinterização das amostras contendo partículas de SiC, em uma fase inicial os átomos de Si e os átomos de C gerados da dissociação são dissolvidos na matriz ferrosa. No entanto, o contínuo enriquecimento da matriz ferrosa com Si em torno da partícula de SiC leva a estabilização da estrutura ferrita do ferro, na qual a solubilidade de átomos de carbono é muito baixo (solubilidade  $\leq 0,02\%$  em massa), reduzindo drasticamente a dissolução do carbono. A dissolução do silício, em contrapartida, é mantida, pois a solubilidade de Si no ferro  $\alpha$  é elevada (em torno de 18% em massa). Conseqüentemente, anéis de ferrita são formados ao redor das partículas SiC em dissociação e mantidos durante os tempos e temperaturas aqui utilizados.

Tabela 5.4 - coeficientes de difusão

Sistema	Temperatura ( $^{\circ}$ C)	Coeficiente de difusão
Fe $\rightarrow$ Fe $\alpha$	1150	$1,84 \times 10^{-13}$
Fe $\rightarrow$ Fe $\gamma$	1150	$1,53 \times 10^{-15}$

Na Figura 5.9 se visualiza as microestruturas das ligas da matriz Fe+0,8C com crescentes teores de SiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5%), sinterizadas na temperatura de 1150 $^{\circ}$  C por 60 minutos. As imagens foram obtidas por MO, sendo a microestrutura revelada por reagente nital 2%.

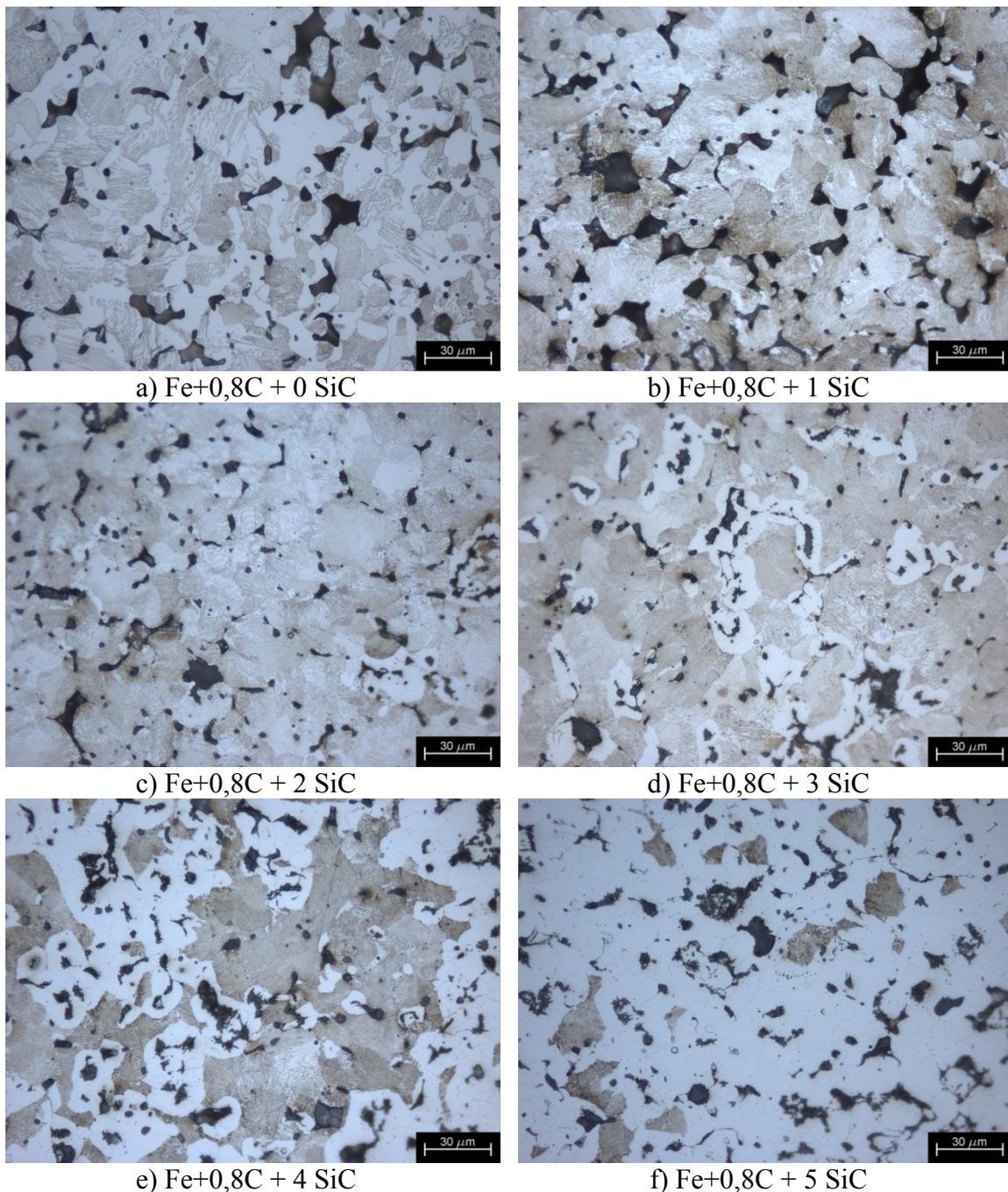


Figura 5.9 - ligas de Fe+0,8C + x % SiC sinterizados a 1150° C por 60 minutos.

Nas micrografias da Figura 5.9 de (a) até (f) se verifica a mudança da estrutura perlítica para a perlítica com nódulos de grafita e para a ferrítica com ilhas de perlita com nódulos de grafita. Como foi utilizado uma matriz de Fe contendo 0,8% em massa de C a matriz sem a adição de SiC já apresenta estrutura totalmente perlítica. Com a adição de SiC e difusão de carbono para a matriz se obtém uma saturação quase completa de carbono no ferro  $\gamma$  que é de 2,11% conforme diagrama de fases visualizado

na Figura 5.10. Para o teor de 5% de SiC ocorre a formação de estrutura ferrita devido ao crescimento da região de Fe-Si que estabiliza a fase  $\alpha$  do ferro. Como a concentração de Si não é suficiente para estabilizar a fase  $\alpha$  em toda a matriz, algumas regiões apresentam estrutura perlítica.

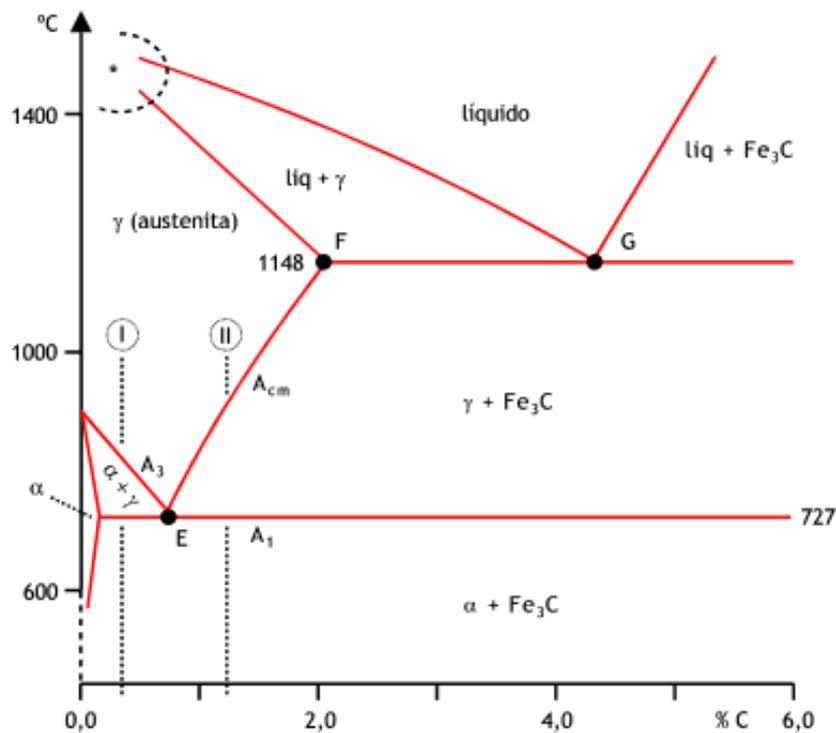


Figura 5.10 - diagrama de fases Fe-C.

Para a matriz contendo apenas Fe a formação de nódulos de grafita ocorreu para o teor de 5% de SiC e para a matriz de Fe+0,8C para o teor de 3 %, com isto foram realizadas sinterizações nas temperaturas de 1150° C, 1200° C e 1250° C para estas duas ligas.

Na Figura 5.11 podem ser visualizadas as microestruturas das ligas Fe+5SiC e Fe+0,8C+3SiC, sinterizadas nas diferentes temperaturas.

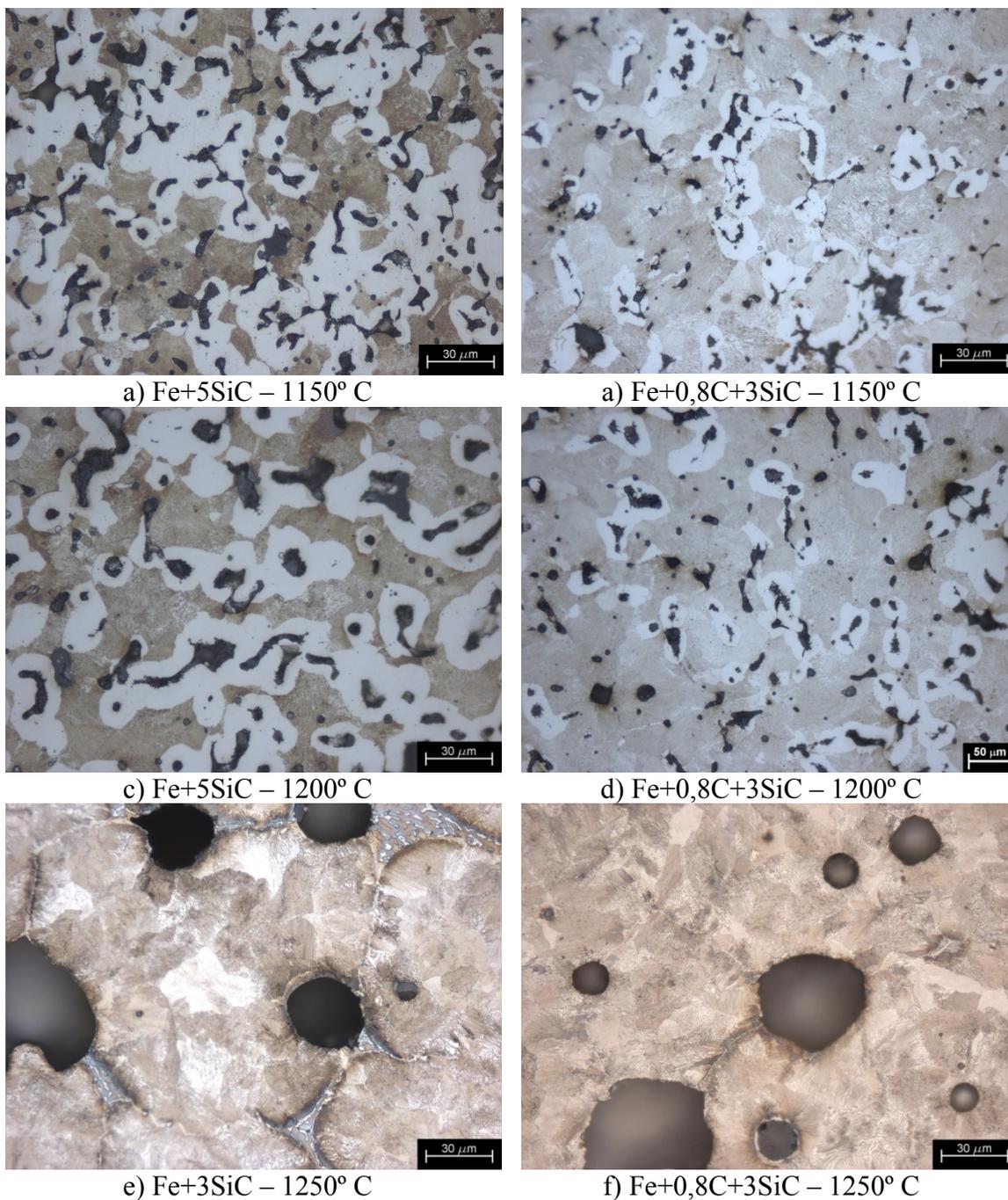


Figura 5.11- Ligas Fe+5SiC e Fe+0,8C+3SiC sinterizadas em diferentes temperaturas.

Na Figura 5.11 são apresentadas micrografias da microestrutura das ligas Fe+5SiC e Fe+0,8C+3SiC onde pode ser observada a mudança de tamanho e de

morfologia (fator de forma) dos poros e dos nódulos de grafita. Conforme pode ser observado na Figura 5.11, a mudança que ocorre em função da temperatura de sinterização na morfologia dos poros, também ocorre na morfologia dos nódulos de grafita. Quando se trata de poros, em decorrência da segunda lei da termodinâmica, a teoria da sinterização prevê que, para diminuir a energia livre de Gibbs do sistema, ocorrem ao mesmo tempo fenômenos que levam a efeitos concorrentes quanto ao “espaço vazio”, ou seja, quanto aos poros, como segue:

i) A gradativa eliminação do “espaço vazio” para diminuir a quantidade total de superfície livre dos poros, o que tem como consequência a retração da amostra e a diminuição da porosidade total, inclusive do tamanho dos poros;

ii) O coalescimento dos poros, que se estivesse ocorrendo sozinho ou ocorrendo predominantemente se traduziria em um aumento do tamanho médio dos poros pela gradativa absorção dos poros menores pelos maiores, em função da maior solubilidade de vacâncias no entorno de poros pequenos, que possuem menor raio de curvatura;

iii) O arredondamento dos poros pelo fenômeno chamado esferoidização. Os poros esferoidizam buscando minimizar a superfície livre interna do poro, pois para um mesmo volume, a relação área/volume é mínima para a geometria esférica.

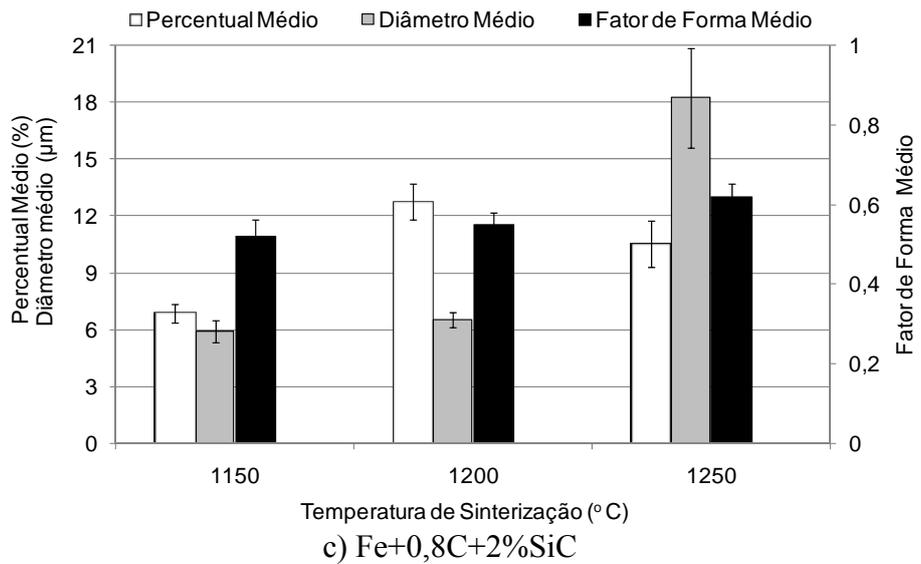
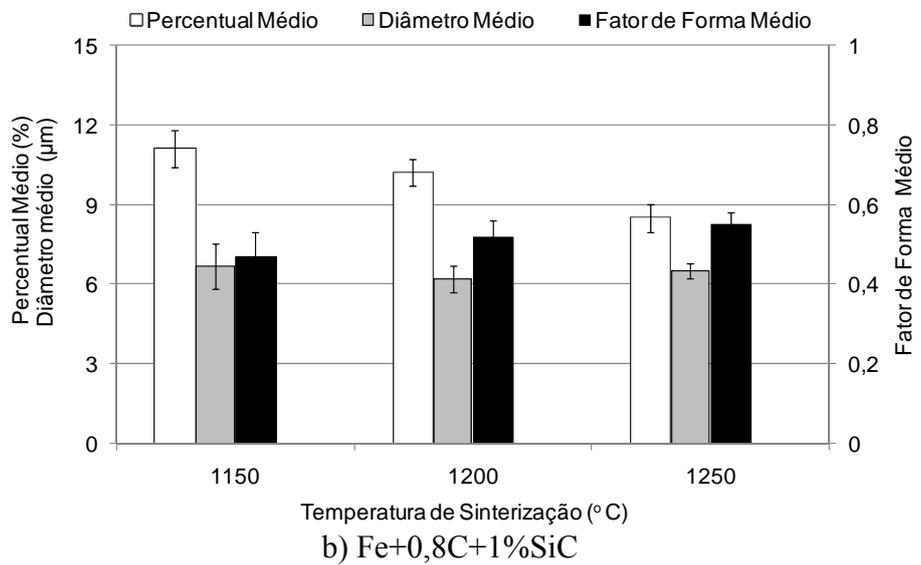
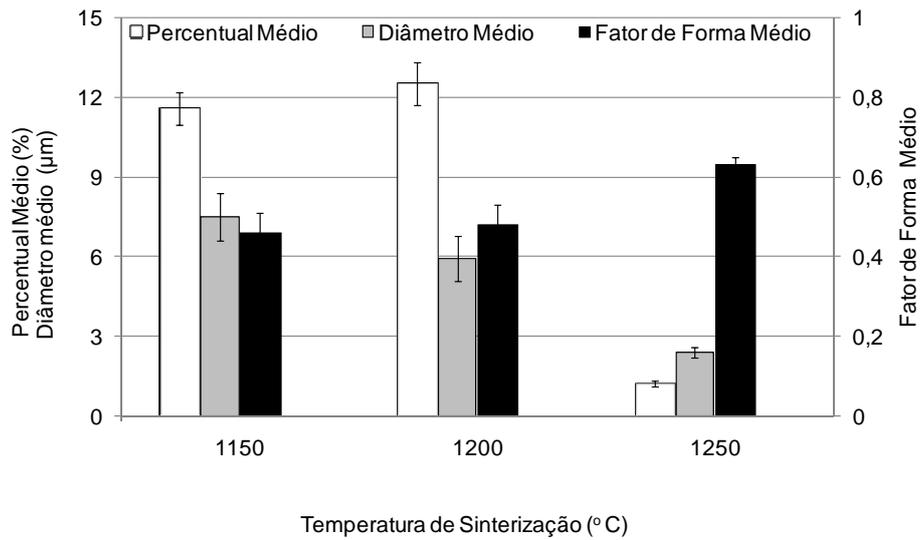
Os nódulos de grafita (espaço ou volume ocupado pelo carbono) também alteram sua morfologia com a elevação da temperatura de sinterização, baseado nos mesmos princípios da termodinâmica. Os nódulos de grafita coalescem e esferoidizam buscando minimizar a área de interface matriz-grafita. Se considerarmos que não houve formação de interface metal-carbono propriamente dita, podemos considerar o volume no interior da matriz metálica ocupado pelo carbono (ou grafita) como se fosse um poro, ou seja, este volume também possui superfície livre no seu interior. Se esta hipótese for correta, existirá uma tendência de o volume ocupado pelo carbono, em possuindo raio de curvatura interna maior do que o dos poros na sua vizinhança, absorver vacâncias eliminando gradativamente os poros da vizinhança. Isto teria como consequência a microestrutura evoluir gradativamente, em função do tempo e da temperatura de sinterização, para uma situação em que não haja mais poros (ou muito poucos), e apenas volume ocupado pelo carbono. Visto de outra forma, durante a sinterização a

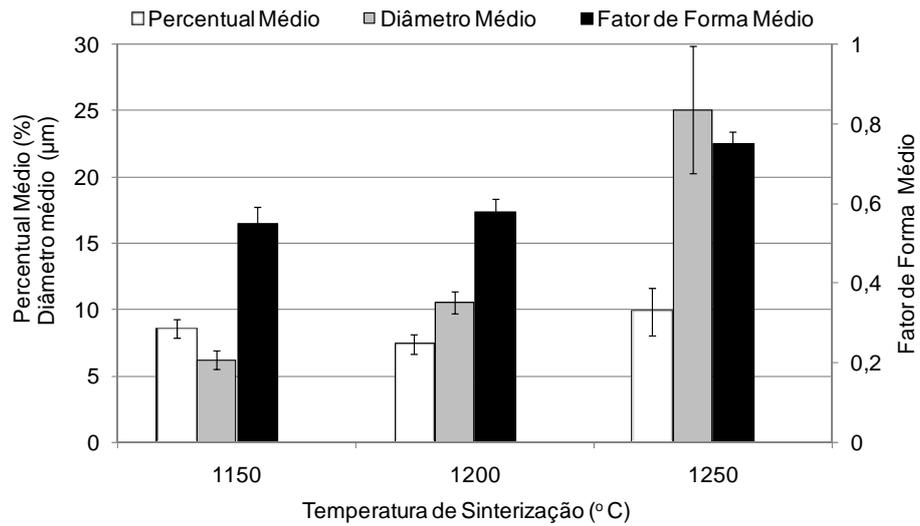
microestrutura evolui de forma em que no material compósito o carbono ocupa o espaço tipicamente ocupado (ou representado) pelos poros residuais em materiais sinterizados, como por exemplo, em aços sinterizados. Isto contribui para o aumento do grau de continuidade da matriz metálica, pois a descontinuidade inicialmente maior causada pelo somatório do volume dos poros + o volume ocupado pela grafita se reduzirá, no equilíbrio, apenas ao volume ocupado pelo lubrificante sólido. Neste caso, o percentual volumétrico de lubrificante sólido adicionado ao compósito definirá o grau de continuidade da matriz metálica e quanto mais baixo puder ser mantido, maior a o grau de continuidade da matriz metálica (considerar aqui que a grafita praticamente não contribui para a resistência do conjunto, já que possui baixa resistência mecânica e ao cisalhamento).

Uma das dificuldades encontradas no presente trabalho foi distinguir claramente entre grafita e poros, principalmente nos estágios iniciais da sinterização ou em temperaturas mais baixas de sinterização. Além disso, como a grafita possui uma tensão de cisalhamento muito baixa, esta é espalhada por cisalhamento durante a preparação metalográfica, sendo acumulada nos poros que se encontram aparentes na superfície em preparação. Isto dificultou a análise quantitativa. Assim, para a análise quantitativa destes micro-constituintes via sistema de análise de imagens em amostras preparadas por metalografia (por lixamento seguido de polimento) se mediu a porosidade e os nódulos de grafita juntos, como se fosse o mesmo micro constituinte. Desta forma foram determinados quantitativamente os seguintes parâmetros nas ligas de matriz de Fe+0,8C com a adição crescente de SiC ( 0, 1, 2, 3, 4 e 5% em massa):

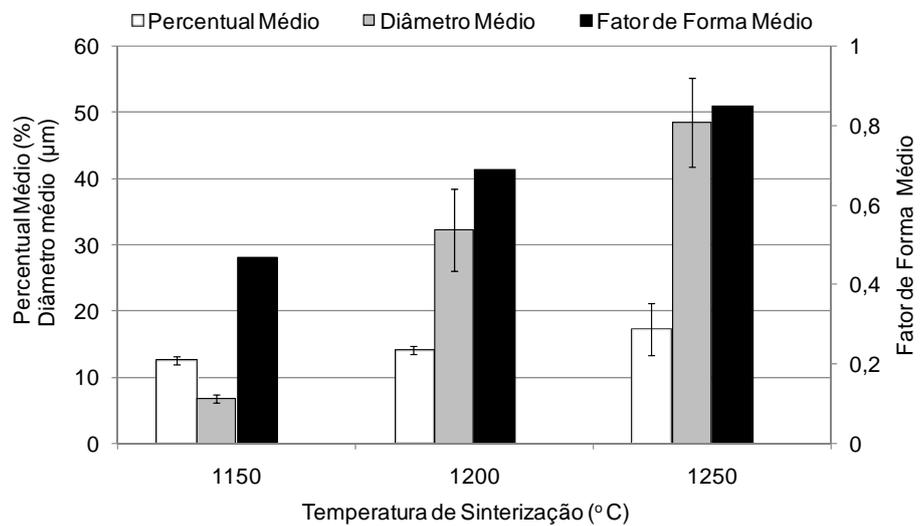
- a) diâmetro médio dos poros + nódulos de grafita;
- b) percentual de poros + nódulos de grafita e,
- c) fator de forma dos poros + nódulos de grafita.

Os resultados são apresentados na figura 5.12.

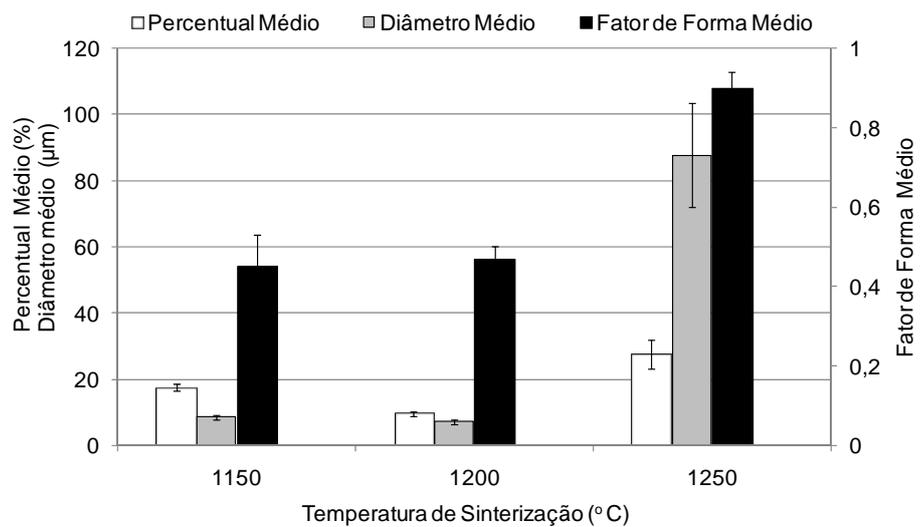




d) Fe+0,8C+3%SiC



e) Fe+0,8C+4%SiC



f) Fe+0,8C+5%SiC

Figura 5.12 - Percentual, diâmetro médio e fator de forma dos poros e dos nódulos de grafita para as ligas Fe+0,8C com a adição de 0,1,2,3,4 e 5% de SiC, sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1200 e 1250° C por 60 minutos.

O diâmetro médio e o fator de forma (quanto maior o fator de forma mais arredondado; será 1 para uma esfera perfeita) aumentam com a elevação da temperatura. Estes resultados, de um modo geral, estão em conformidade com o que foi discutido acima e esperado se consideramos a teoria da sinterização. No entanto, como é de conhecimento geral, a difusividade (expressa pelo coeficiente de difusão) de um elemento químico na rede cristalina da matriz ferrosa depende da composição química da matriz ferrosa. Da mesma forma, o coeficiente de auto difusão dos átomos de ferro na matriz ferrosa é influenciado pela presença de outros elementos químicos (elementos de liga). Isto se torna ainda mais acentuado quando ocorre mudança de fase em função da dissolução de elementos de liga, como é o caso da dissolução de Si na matriz ferrosa, que é forte estabilizador da fase  $\alpha$  do ferro, na qual, por exemplo, o coeficiente de auto difusão dos átomos de Fe, para uma mesma temperatura, é da ordem de 100 vezes maior se comparado com a fase  $\gamma$  (cúbica de faces centradas). No presente caso, os elementos de liga são o carbono e o silício. O carbono é forte estabilizador da fase  $\gamma$  do ferro, e o Si, conforme já citado, é forte estabilizador da fase  $\alpha$  do ferro. Assim, durante a sinterização ocorre uma competição entre estes dois elementos, resultando em uma cinética de sinterização fortemente influenciada pela dissolução e o teor local destes elementos de liga na matriz ferrosa. Isto traz diferenças substanciais na cinética de dissociação do SiC e na evolução da microestrutura para as duas matrizes distintas em estudo, ou seja, Fe + SiC e Fe + 0,8C + SiC.

Como última análise desta etapa do trabalho foram realizados ainda medidas de microdureza das ligas Fe+xSiC e Fe+0,8C+xSiC, onde x representa o teor de SiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5% em massa) sinterizadas na temperatura de 1150°C. Os valores das medidas de microdureza são apresentadas na figura 5.13.

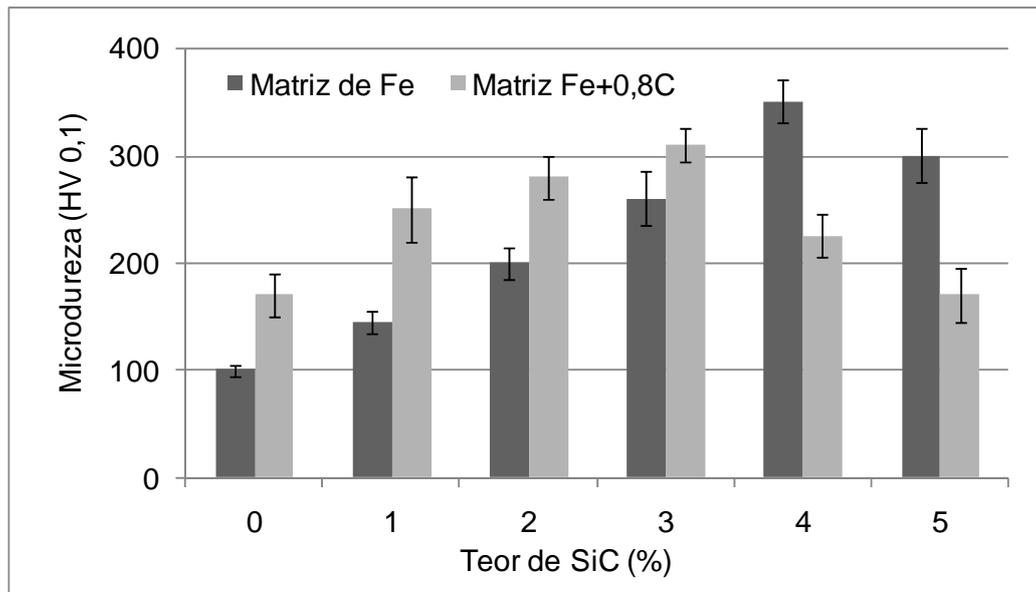


Figura 5.13 - Medidas de microdureza HV0,1 das ligas Fe e Fe+0,8C contendo 0, 1, 2, 3, 4 e 5 % de SiC sinterizada na temperatura de 1150° C por 60 minutos.

Nas amostras sinterizadas em 1150° C a matriz de ferro aumenta continuamente a dureza em função do teor de SiC adicionado até 4% de SiC e, a partir deste valor começa a diminuir a dureza novamente. Para teores mais baixos do que 4% de SiC adicionado, além do Si, grande parte do carbono é dissolvido na matriz de ferro na dissociação do SiC. A medida que cresce o percentual de SiC adicionado, os maiores teores de Si resultantes da dissociação passam a estabilizar maiores frações do volume da amostra, dificultando cada vez mais a dissolução do carbono pela matriz de ferro, que se apresenta, então ferrítica na temperatura de sinterização (ou temperatura de dissociação). Assim, a maior parte do carbono permanece no volume anteriormente ocupado pela partícula de SiC, gerando um nódulo de grafita e não contribui para o aumento da dureza da matriz, já que não foi dissolvido. Assim, para a matriz sem carbono adicional, (sistema Fe-SiC) para 5%SiC ocorre a formação pronunciada de nódulos de grafita sendo que o percentual de carbono na matriz se torna menor, reduzindo com isto a dureza da matriz.

Para a matriz contendo carbono adicional na mistura dos pós (matriz Fe+0,8C) a dureza é sempre superior a liga sem carbono adicional até 3% de SiC. Nesta matriz, a microdureza aumenta continuamente até 3% de SiC adicionado. Como podem ser visto na Figura 5.9(d), nesta matriz os nódulos de grafita são formados já para teor menores de SiC, ou seja, 3% de SiC, uma vez que a matriz já possui 0,8% de carbono. Assim, para esta série, a dureza volta diminuir para teores de SiC a partir de 3%, ou seja, a liga contendo 3% em massa de SiC apresenta o maior valor de microdureza da matriz.

Obviamente, a evolução da microestrutura dependerá do tamanho de partícula e da temperatura de sinterização.

Em função dos resultados obtidos na etapa 1 deste trabalho, pode-se concluir que é possível obter nódulos de grafita (partículas de lubrificante sólido) através da dissociação de partículas de SiC em uma matriz ferrosa durante a sua sinterização, conforme previsto pela análise teórica anterior ao desenvolvimento experimental do presente trabalho. Os resultados mostram claramente que, se almejarmos a dissociação completa das partículas de SiC durante a sinterização (isto é, nas condições de tempo e temperatura normalmente utilizadas para a sinterização), estas devem ser muito finas, isto é, ter tamanho de partícula da ordem de 10  $\mu\text{m}$ . No entanto, para que a distribuição destas partículas na mistura dos pós seja homogênea, formando uma fase completamente descontínua, conforme apresentado no capítulo intitulado “metodologia de desenvolvimento”, as partículas a serem dispersas no pó da matriz devem ter tamanho de partícula semelhante ao tamanho de partícula do pó que constituirá a matriz metálica. Assim, é desejável que o pó da matriz possua também tamanho de partícula da ordem de 10  $\mu\text{m}$ , o que é atendido apenas pelo processo de moldagem de pós por injeção. Isto não é atendido pela metalurgia do pó ferrosa tradicional onde se utiliza como principal técnica de conformação dos pós a compactação uniaxial em matriz de duplo efeito e pós com tamanho de partícula substancialmente maior (tamanho médio tipicamente ao redor de 100  $\mu\text{m}$ ).

Assim, dentro dos possíveis processos de fabricação de componentes a partir do pó a tecnologia de moldagem de pós por injeção se mostra mais promissora. A matéria prima utilizada possui diâmetro de partícula médio ao redor de 8  $\mu\text{m}$ . Por esta razão, para continuar o desenvolvimento do aço sinterizado autolubrificante a seco via formação “in situ” de partículas de grafita durante a sinterização pela dissociação de SiC, passou-se a utilizar o processo de moldagem de pós por injeção durante a segunda etapa do trabalho.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES – ETAPA 2

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados dos aços sinterizados autolubrificantes a seco produzidas via moldagem de pós por injeção. Serão apresentados os resultados das análises microestruturais das diferentes condições de processamento, bem como, os resultados obtidos nos ensaios de dureza, tração e tribológicos.

### 6.1. Estudo da Sinterabilidade

Como as características e propriedades dos pós utilizados na MPI são diferentes dos utilizados para a realização da primeira etapa do trabalho foi necessário definir novamente a faixa de temperatura de sinterização em ensaios de sinterização de amostras no dilatômetro e, para isso foram realizados ensaios de sinterização no dilatômetro das ligas definidas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- ligas para ensaios de sinterização no dilatômetro.

Liga	Composição
L-II 1	Fe+0,6C
L-II 2	Fe+0,6C+4Ni
L-II 3	Fe+0,6C+4Ni+1Mo
L-II 4	Fe+0,6C+1SiC
L-II 5	Fe+0,6C+1SiC
L-II 6	Fe+0,6C+2SiC
L-II 7	Fe+0,6C+3SiC
L-II 8	Fe+0,6C+4SiC
L-II 9	Fe+0,6C+5SiC
L-II 10	Fe+0,6C+4Ni+3SiC
L-II 11	Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC

O objetivo foi avaliar as transformações de fases existentes nessas ligas e também acompanhar a evolução da sinterização durante todo o processo, através da medição da variação dimensional durante o aquecimento e sinterização. As amostras, após o processo de injeção, foram submetidas sequencialmente às etapas de extração química e térmica assistida por plasma conforme detalhado no procedimento experimental. O ciclo de extração térmica assistida por plasma foi realizado até a temperatura de 650° C com um patamar de 60 minutos nesta temperatura para realizar uma pré sinterização, com o objetivo de conferir resistência mecânica às amostras para seu manuseio posterior e permitir a realização do ensaio de sinterização no dilatômetro diferencial. Após a pré sinterização as amostras foram colocadas no dilatômetro, que está acoplado a um forno de aquecimento resistivo, permitindo aquecer as amostras até 1250°C. Isto foi realizado com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, em fluxo de uma mistura gasosa contendo 95% de argônio (pureza 99,999%) e 5% de hidrogênio (99,995%) sendo mantido um fluxo de aproximadamente,  $1 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s. A aquisição dos registros dos ensaios foi realizado por um módulo computadorizado acoplado ao dilatômetro. A Figura 6.1 mostra a variação dimensional das ligas Fe+0,6C, Fe+0,6C+4Ni e Fe+0,6C+4Ni+1Mo, que representam as três diferentes matrizes ferrosas utilizadas para os estudos desta etapa do trabalho.

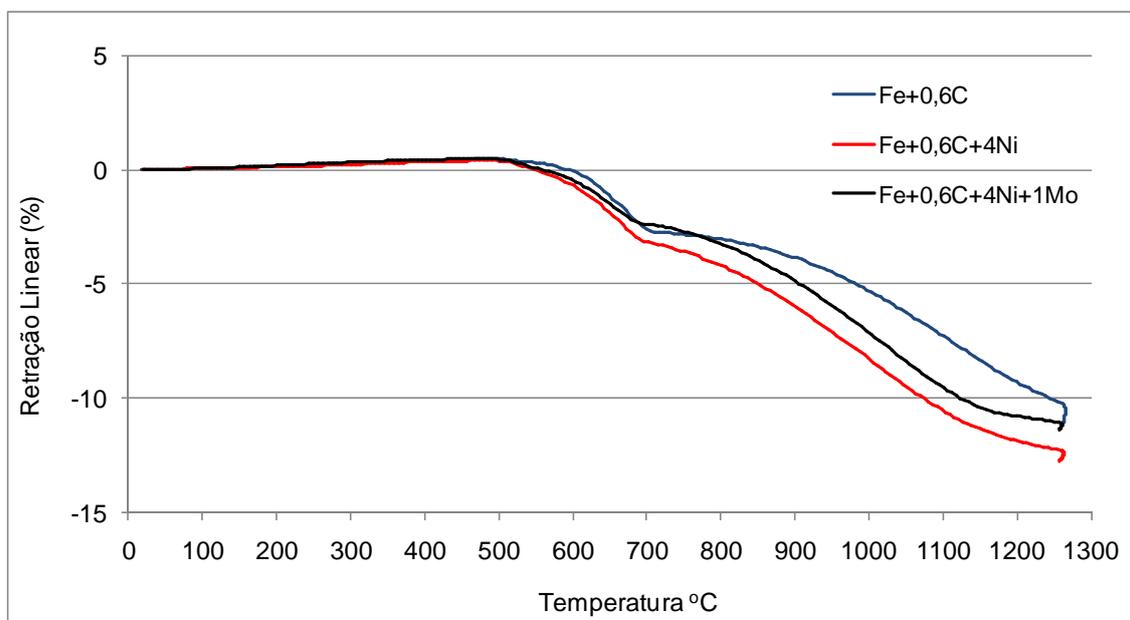


Figura 6.1- Variação dimensional registrada nos ensaios de sinterização no dilatômetro, em função da temperatura, das matrizes ferrosas.

A Figura 6.1 mostra que a retração para todas as ligas inicia em torno de 500 °C, alcançando uma retração mais acentuada a medida que a temperatura aumenta, até alcançar o início do intervalo de transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  do ferro, sendo que a taxa de retração é mais elevada enquanto ainda no ferro- $\alpha$ . Após ultrapassar a temperatura do ponto eutetóide do diagrama Fe-C, o que ocorre em torno de 712 °C, o carbono começa a se dissolver no ferro e diminui a taxa de densificação. Isto ocorre, entre outras coisas, por que o coeficiente de autodifusão do ferro é maior na fase  $\alpha$  do que na  $\gamma$ , a qual passa a ser gradativamente estabilizada a partir de 712 °C pela dissolução de carbono. Para a liga Fe+0,6C+4Ni, a retração inicia aproximadamente na mesma temperatura do que na anterior, porém a taxa é levemente maior, o que ocorre devido a presença do níquel. O início do intervalo da temperatura de transformação alfa-gama ocorreu em temperatura semelhante ao da liga Fe+0,6C, pois o material ainda não se encontra homogeneizado. A homogeneização completa da mistura de pós na amostra durante a sinterização necessita amplo transporte de massa, o que demanda maior tempo e maior temperatura.

A curva registrada da variação dimensional da liga Fe+0,6C+4Ni+1Mo indica que este apresenta comportamento similar a liga Fe+0,6C+4Ni; no entanto, a sinterabilidade desta liga com Mo é inferior do que a da liga Fe+0,6C+4Ni, mas superior a da liga Fe+0,6C. Esse efeito está relacionado ao baixo coeficiente de difusão do molibdênio no ferro e vice-versa, retardando a homogeneização por interdifusão. Nesse caso, a transformação alfa-gama ocorreu praticamente na mesma temperatura do que na liga Fe+0,6C, pois nesta temperatura o material se apresenta ainda completamente heterogêneo, ou seja, a presença do elemento químico Mo ainda é na forma de uma partícula de segunda fase.

Para as três matrizes a retração tende a estabilizar em torno da temperatura de 1200° C, sendo este o possível limite para realizar os estudos de sinterização da presente etapa do desenvolvimento experimental do trabalho.

A Figura 6.2 mostra a variação dimensional em função da temperatura da matriz Fe+0,6C com adição de crescentes teores de SiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %).

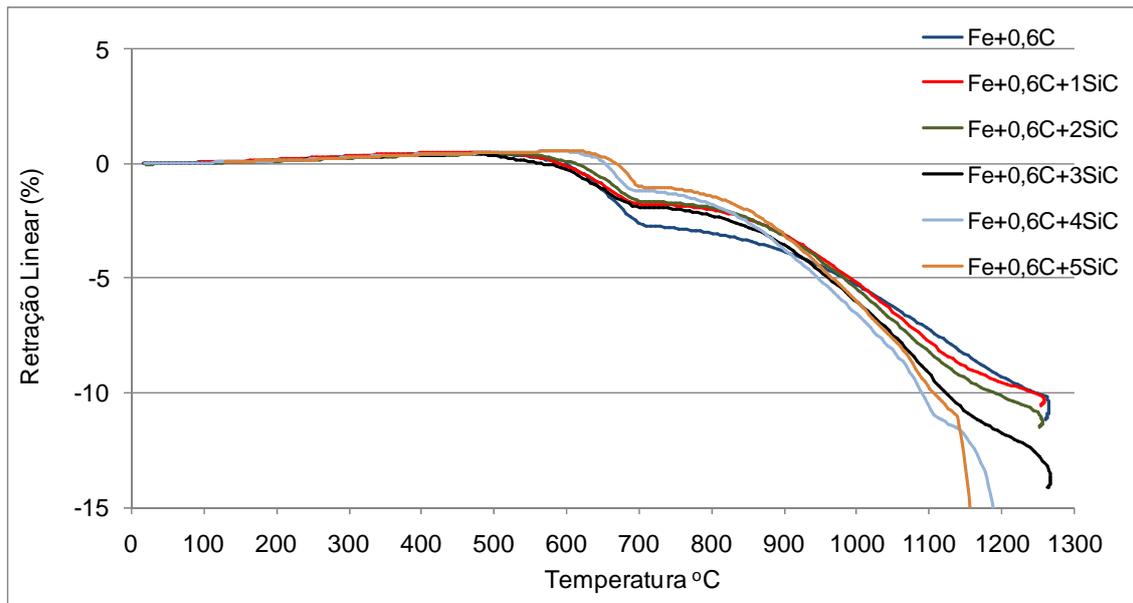


Figura 6.2- Variação dimensional registrada nos ensaios de sinterização no dilatômetro, em função da temperatura da liga Fe+0,6C com diferentes percentuais mássicos de SiC (1, 2, 3, 4 e 5%)

Observa-se que, a medida que aumenta o teor de SiC adicionado ao pó da liga Fe+0,6C a retração na fase  $\alpha$  diminui, ou seja, a retração por sinterização na fase  $\alpha$  é desacelerada gradativamente com a adição de crescentes teores de SiC, que diminuem os contatos metal-metal na mistura de pós. No entanto, a partir de aproximadamente 950° C, a situação passa a se inverter em função da gradativa dissolução do SiC. As ligas com maior teor de SiC passam a aumentar sua taxa de retração em função da forte tendência a estabilização da fase  $\alpha$  do ferro pelo Si, na qual o coeficiente de autodifusão do Fe é maior.

Para as ligas contendo 4 e 5 % de SiC ocorre formação de fase líquida em torno de 1150° C, prevista pelo diagrama de equilíbrio e identificada pela grande taxa de retração a partir desta temperatura para estas ligas.

Com o objetivo de comparar o efeito da adição do SiC nas três diferentes matrizes, foram ainda realizados ensaios de sinterização no dilatômetro das três matrizes adicionando 3% de SiC. A Figura 6.3 mostra a variação dimensional destas ligas em função da temperatura (fase de aquecimento).

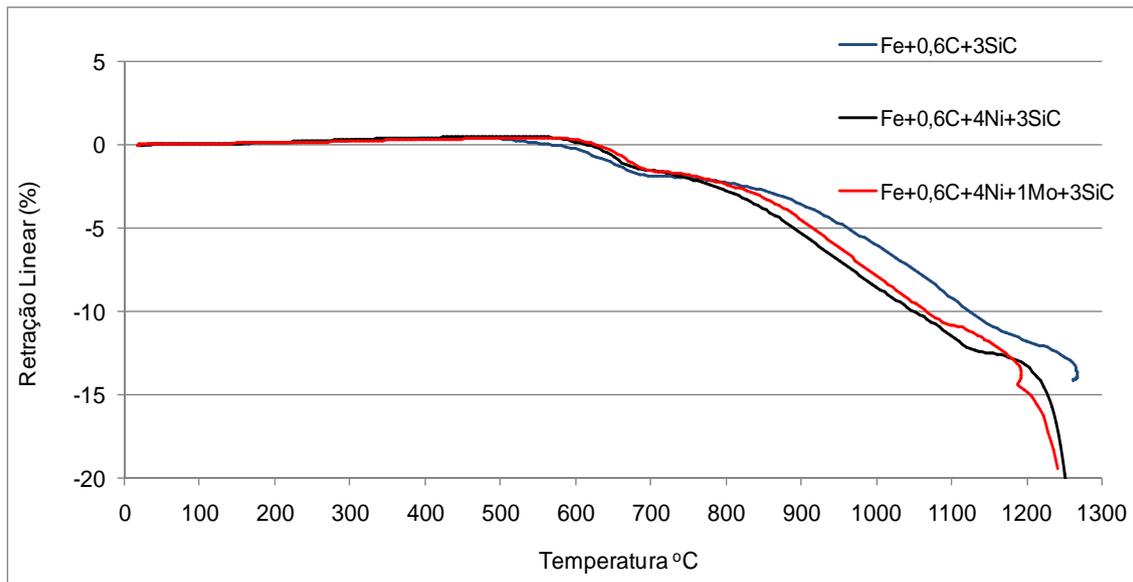


Figura 6.3- Variação dimensional das 3 ligas base (Fe+0,6C, Fe+0,6C+4Ni, Fe+0,6C+4Ni+1Mo) para o mesmo teor mássico de 3% em SiC, no ensaio de sinterização no dilatômetro.

O comportamento destas ligas, matrizes contendo 3% de SiC, apresentou comportamento similar anterior a transformação alfa-gama, sendo que a relação entre elas é similar ao comportamento das matrizes sem a adição de SiC. A transformação ocorre em torno de 710° C. Para as ligas contendo 4Ni e 4Ni+1Mo ocorre a formação de fase líquida a partir da temperatura de aproximadamente 1200° C.

O processo de dissociação das partículas de SiC afeta a sinterabilidade das ligas em função da liberação de Si que aumenta a sinterabilidade devido a estabilização da fase  $\alpha$ . Com o objetivo de avaliar a dissociação das partículas de SiC foram realizados ciclos térmicos de extração de ligante e pré sinterização utilizando o processo PADS da liga Fe+0,6C+3SiC nas temperaturas de 650, 850, 950, 1050, 1100, 1150 e 1200° C com uma isoterma de 10 minutos com a função de homogeneizar a temperatura. As amostras foram analisadas por difratometria de raios X. Os difratogramas podem ser visualizados na Figura 6.4 para o intervalo de 0 até 120° e em detalhe o intervalo de 20 até 50° na Figura 6.5.

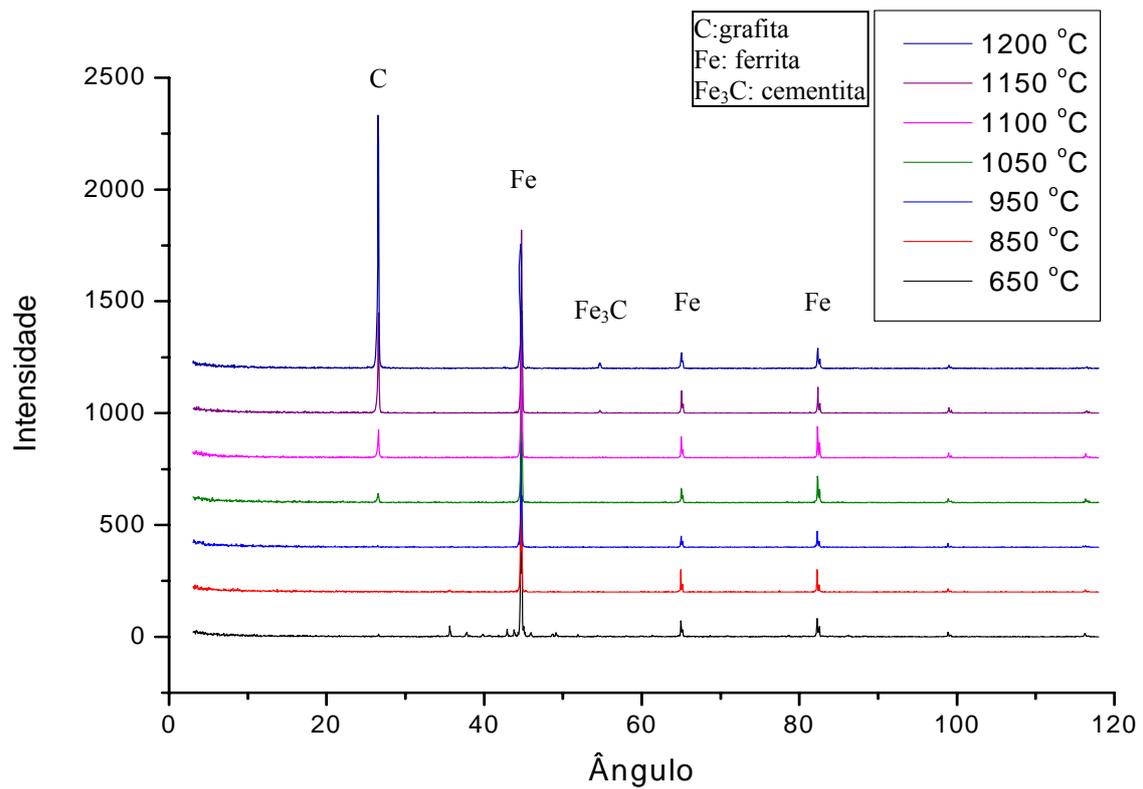


Figura 6.4 - Difratoograma da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizadas em diferentes temperaturas pelo processo PADS.

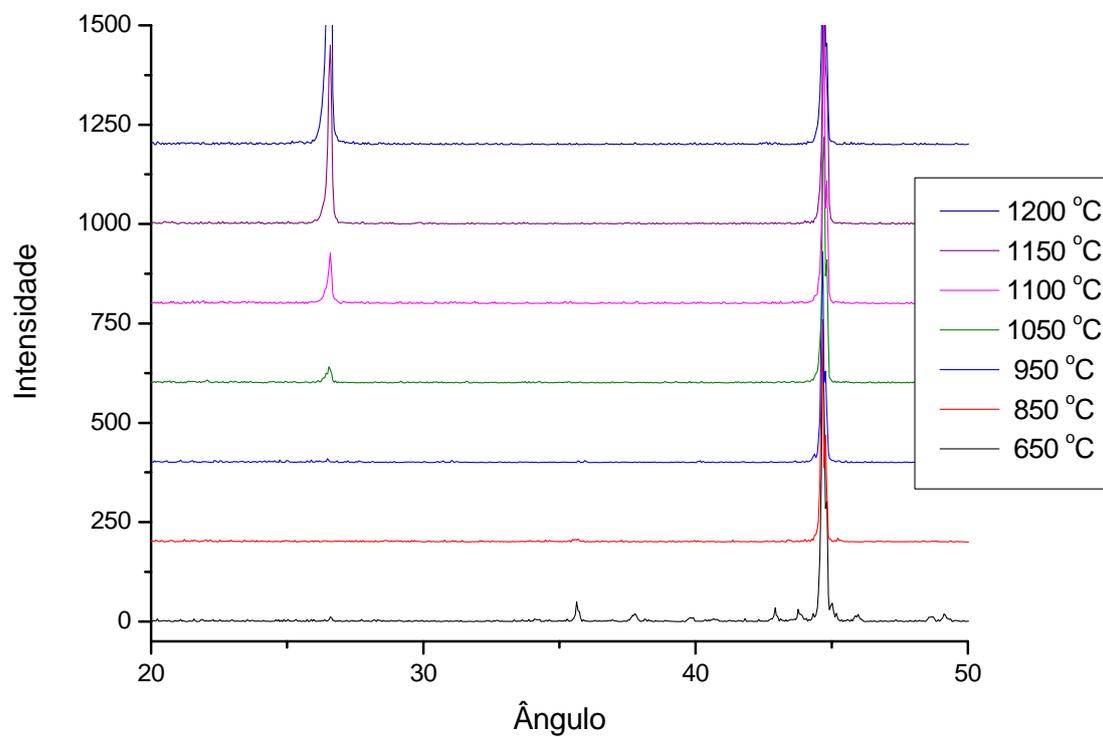


Figura 6.5 - Difratoograma no intervalo de 20-50° da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizada em diferentes temperaturas pelo processo PADS.

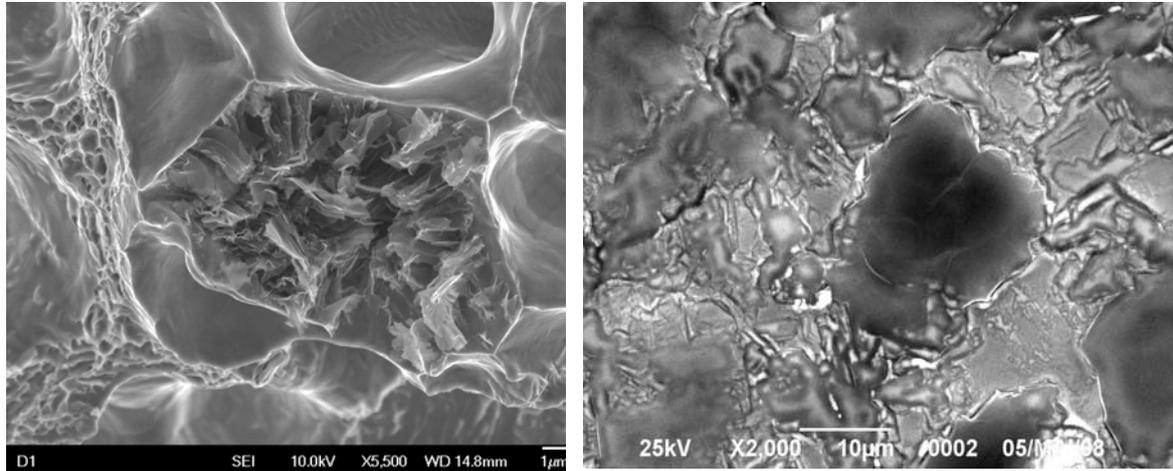
Nas Figura 6.4 e Figura 6.5 se verifica a formação gradativa do pico em  $26,5^\circ$  a partir da temperatura de  $1050^\circ\text{C}$ , sendo que a intensidade deste pico aumenta com o aumento da temperatura principalmente para as temperaturas de  $1150^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ . Este pico é o característico do carbono e confirma a formação de nódulos de grafita nas amostras, indicando com isto que está ocorrendo a dissociação das partículas de SiC a partir de  $1050^\circ\text{C}$  e tendo este efeito maior intensidade entre as temperaturas de 1100 até  $1200^\circ\text{C}$ . Este fato pode ser comprovado também, conforme já discutido, pela maior retração das ligas contendo SiC em relação a matriz sem SiC a partir da temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  (Figura 6.2). Para a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  é identificado, com pequena intensidade, a presença de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Através da análise das curvas de variação dimensional no ensaio de sinterização no dilatômetro e dos difratogramas de raios X, foi definido como temperaturas de sinterização das ligas o intervalo entre 1100 até  $1200^\circ\text{C}$ . Sendo que para as análises microestruturais, mecânicas e tribológicas foram utilizadas três temperaturas dentro deste intervalo, sendo elas: 1100, 1150 e  $1200^\circ\text{C}$ .

## 6.2. Análise Microestrutural

A Figura 6.6 apresenta a imagem, obtida por MEV, do nódulo de carbono no interior e na superfície da amostra obtida após sinterização por 60 minutos em  $1150^\circ\text{C}$  da matriz de ferro com 3% em massa de SiC. Embora a matriz seja formada apenas por uma mistura de estrutura perlita + ferrita, com adição de SiC, nódulos de grafita são formados no volume da matriz. Essa microestrutura formada era esperada a partir das considerações termodinâmicas e sua evolução depende do tempo e temperatura de sinterização, bem como, do percentual de SiC adicionado na matriz ferrosa. Visando estudar este efeito da adição de teores crescentes de SiC, foram sinterizadas ligas da matriz de ferro com os teores 1, 2, 3, 4 e 5% de SiC em massa em três temperaturas distintas e realizados estudos microestruturais nas amostras sinterizados. Foram realizados também estudos da variação do tempo de sinterização para a liga da matriz de ferro com a adição de 3%SiC sinterizada na menor temperatura ( $1100^\circ\text{C}$ ). Adicionalmente, em nível de comparação, e com o principal objetivo de se obter

melhores propriedades mecânicas e, ainda, avaliar este efeito nas propriedades tribológicas, foram estudadas também as matrizes contendo elementos de liga níquel e molibdênio com e sem adição de 3% de SiC.



(a) Núcleo da amostra

(b) Superfície da amostra

Figura 6.6 - Detalhe do nódulo de carbono formado da liga Fe+0,6C+3SiC, sinterizado na temperatura de 1150° C. (a) nódulo de carbono no núcleo de uma amostra fraturada; (b) nódulo de carbono na superfície de uma amostra (observada sem preparação metalográfica).

### 6.2.1 Efeito da Temperatura de Sinterização

Alguns pesquisadores (Bonetti A N, 2006, Cobos A, 2003, Neves, J C K, 1999) identificaram a ocorrência de descarbonetação em aços sinterizados em reatores a plasma. Com isto, se realizou uma análise da perda de carbono das ligas sinterizadas no processo PADS. Para este objetivo foi utilizada o pó de ferro Basf OM que apresenta 0,8%C, em massa, sinterizado em diferentes temperaturas. Após a sinterização foi determinado o percentual de carbono utilizando um determinador de carbono da marca LECO, modelo WR-112 . A Figura 6.7 apresenta o resultado da perda de carbono em função da temperatura de sinterização.

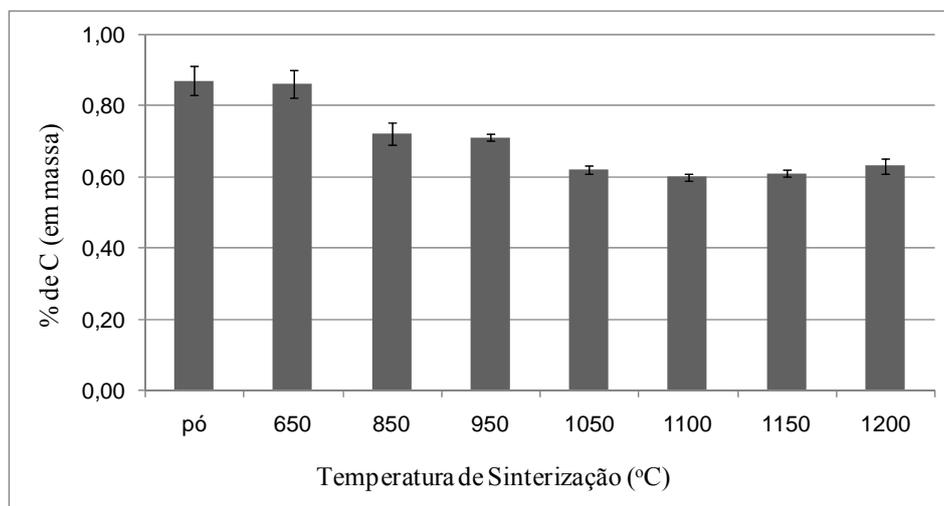


Figura 6.7 – Perda de carbono, em massa, da liga Fe+0,8C em função da temperatura de sinterização.

O percentual de carbono em massa medido foi de 0,87%, este valor é praticamente o mesmo fornecido pelo fabricante do pó, que foi de 0,9% de carbono. A partir da temperatura de 850° C ocorre uma perda de carbono em torno de 0,3% em massa e a partir desta temperatura não foram identificadas variações, ficando o percentual praticamente estável em torno de 0,6% de carbono em massa. Esta perda de 0,3% de carbono está correlacionada principalmente com a presença de oxigênio no pó de ferro, que conforme fornecido pelo fabricante pode chegar até a 0,3% em massa. O reator a plasma não gerou uma perda maior de carbono, pois o processo PADS utiliza as peças posicionadas sobre uma placa de cerâmica posicionada sobre o ânodo do suporte de processamento, sendo então as peças processadas em uma condição de potencial flutuante. Nos estudos citados anteriormente, as peças eram posicionadas diretamente no cátodo do suporte. Além das análises de percentual de carbono, foram realizadas análises microestruturais com o objetivo de se identificar possíveis heterogeneidades microestruturais indicando um efeito de descarbonetação apenas superficial. As microestruturas não foram detalhadas neste trabalho, porém não foi identificado nenhuma descarbonetação superficial nas amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. Após verificar que não ocorre perda de carbono pelo processamento em processo PADS, foram realizados os experimentos para a análise microestrutural em diferentes temperaturas.

Na Figura 6.8, estão apresentadas as micrografias das ligas Fe+0,6C com teores variados de SiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 % de SiC em massa), sinterizadas em reator a plasma utilizando processo PADS com uma isoterma de 1100° C durante 60 minutos.

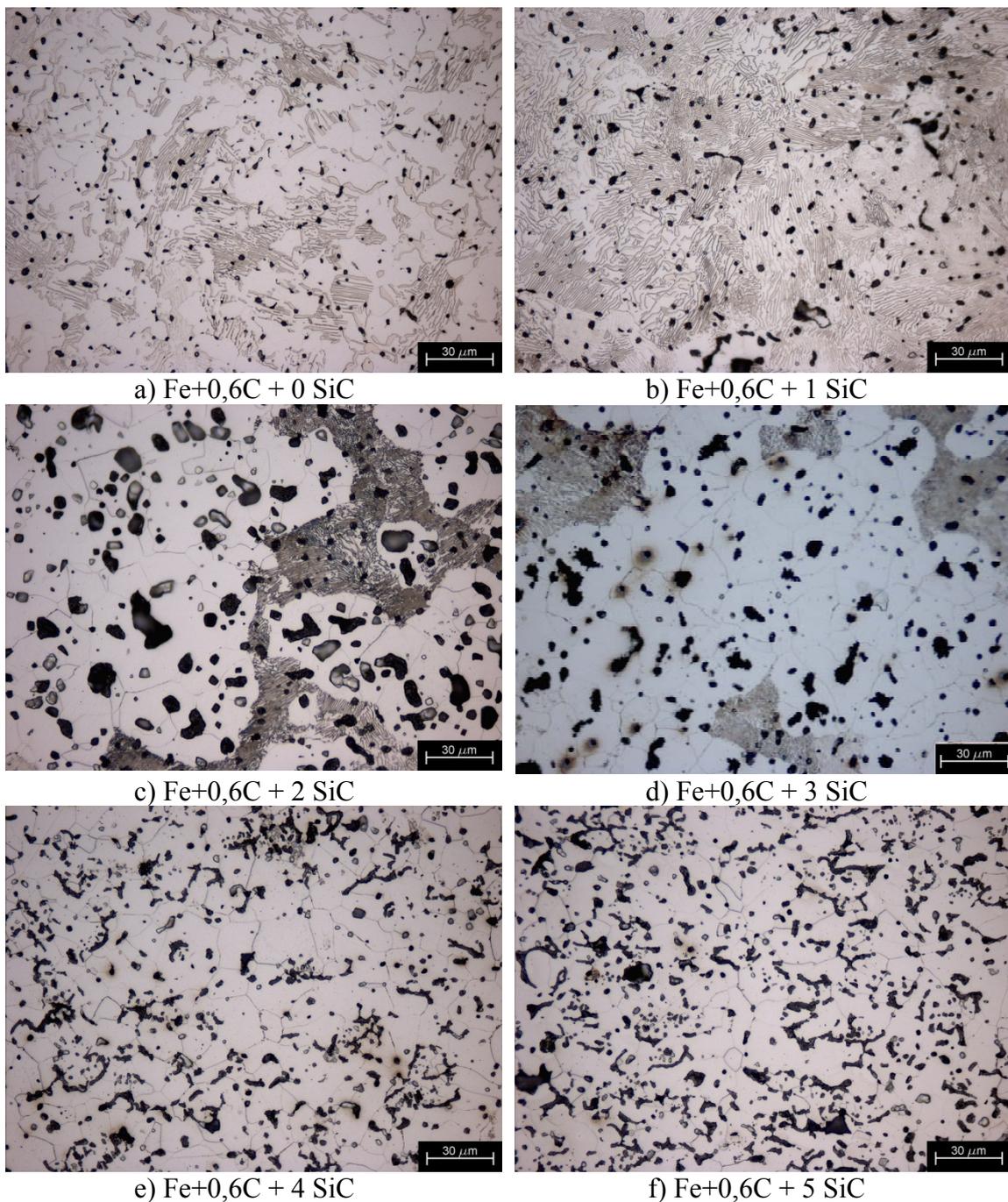


Figura 6.8 - Ligas de Fe+0,6C + x % SiC sinterizados a 1100° C por 60 minutos.

A matriz de Fe+0,6C sem a adição de SiC apresenta uma estrutura formada por ferrita e perlita que, com a adição de 1% de SiC, passa a apresentar uma estrutura totalmente perlítica. Ao se acrescentar 2 e 3% de SiC a matriz retorna a uma estrutura formada por ferrita + perlita, porem com uma distribuição não muito homegenea. Identifica-se a formação de alguns nódulos de grafita com o anel ferrítico onde a matriz

apresenta estrutura perlítica. Para teores de SiC  $\geq 4\%$  em massa, a microestrutura obtida a pós a sinterização é formada apenas por ferrita, poros e nódulos de grafita.

Na Figura 6.9 é visualizada a imagem em detalhe, obtida via MEV, do nódulo formado para a liga Fe+0,6C+3SiC. Foram realizadas análises via MEV com análise química pontual (EDS) da seção transversal da amostra. A imagem foi obtida através da fratura da amostra.

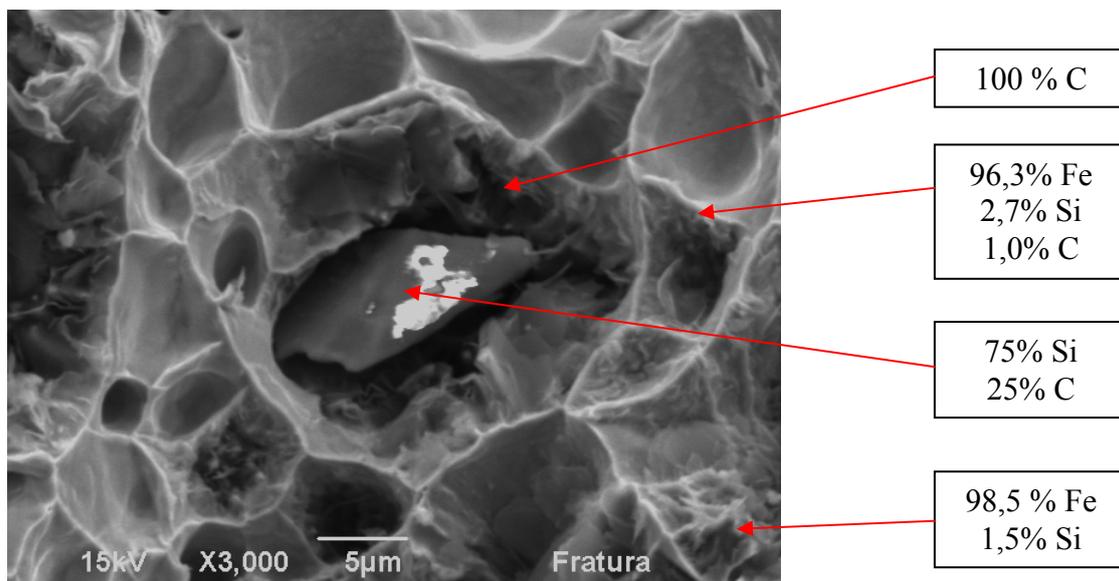


Figura 6.9 - Detalhe do nódulo da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizado a 1100° C por 60 minutos. Imagem obtida via MEV.

Na Figura 6.9 é visualizado em detalhe um nódulo de carbono formado. Ao redor do nódulo é identificado a presença de uma anel ferrítico pelo percentual de Si acima de 2,1%. O interior do nódulo apresenta a presença de uma partícula contendo Si e C, que é o resto de uma partícula de SiC não dissociado para estas condições de processamento. Embora tenha sido apresentado apenas uma imagem do nódulo, outras regiões foram analisadas nesta e outras amostras e a mesma morfologia foi encontrada.

A partir de 3% de SiC é atingindo o valor mínimo de Si necessário (2,1% em massa) para estabilizar toda a fase  $\alpha$  do ferro, porém como o nódulo de carbono apresenta partículas de SiC no seu interior, o percentual de Si na matriz ainda não atingiu o percentual mínimo para estabilizar totalmente a fase  $\alpha$  do ferro e com isto a matriz ainda apresenta regiões com estrutura perlítica. Para concentrações maiores do que 3% de SiC, mesmo não ocorrendo uma dissociação completa da partícula de SiC, o percentual de Si na matriz pode atingir o valor mínimo de Si necessário para estabilização da fase  $\alpha$  do ferro. Este fato poderia esclarecer a presença de uma matriz totalmente ferrítica para adições de SiC  $\geq 4\%$ .

Na Figura 6.10, estão apresentadas as micrografias das ligas Fe+0,6C com teores variados de SiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 % de SiC em massa), sinterizadas em reator a plasma utilizando processo PADS com uma isoterma de 1150° C durante 60 minutos.

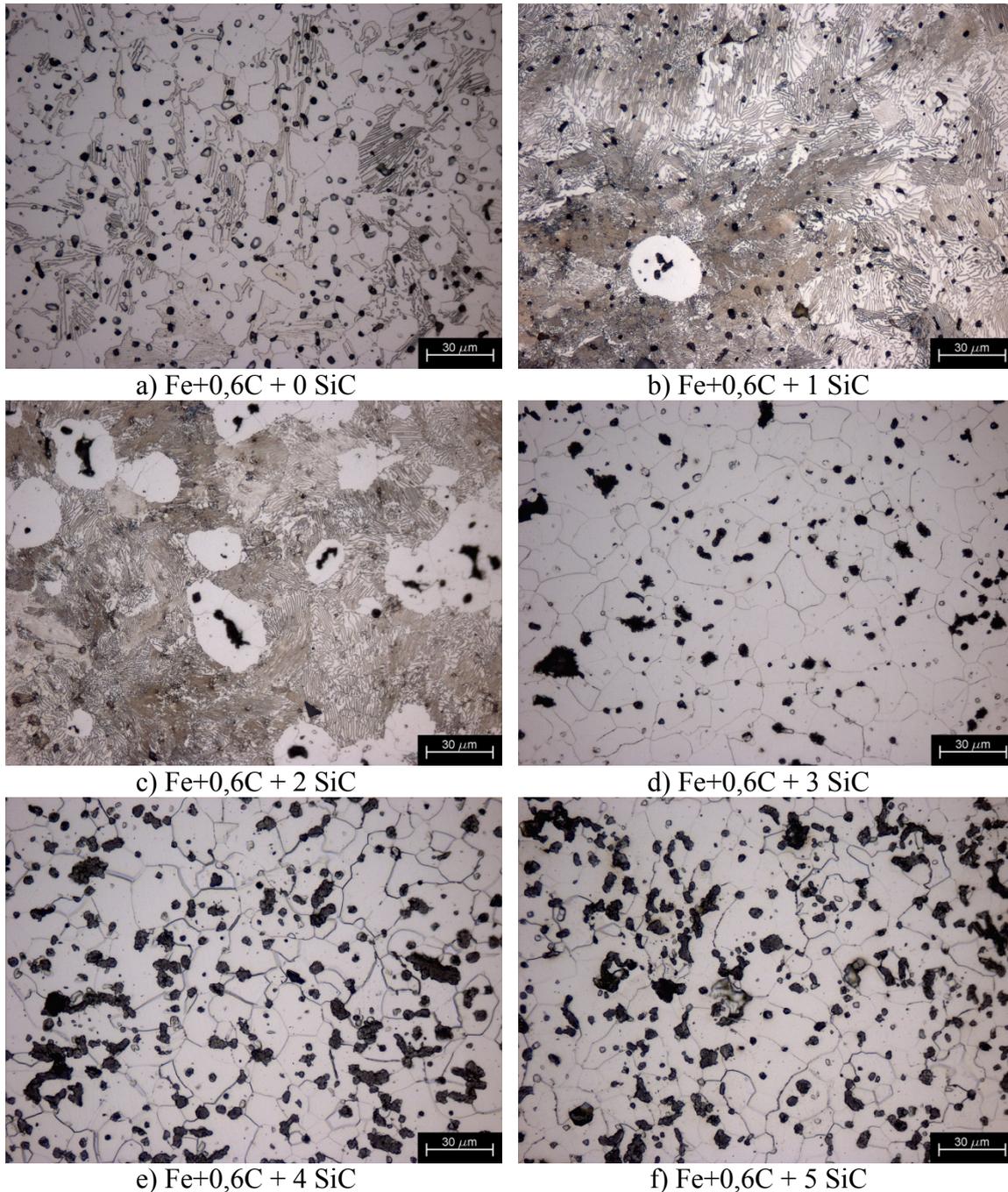


Figura 6.10 - Ligas de Fe+0,6C + x % SiC sinterizados a 1150° C por 60 minutos.

Para estas ligas sinterizadas a 1150° C por 60 minutos é identificado o mesmo comportamento em relação as sinterizadas em 1100° C no que se refere as mudanças de

estrutura da matriz, pois a partir de teores de SiC  $\geq 3\%$  apresenta estrutura totalmente ferrítica. Contudo, na sinterização em  $1150^{\circ}\text{C}$  para a concentração de 1% de SiC já foi possível identificar a formação de alguns poucos nódulos de grafita. E, para a concentração de 2% de SiC apresenta uma matriz totalmente perlítica, com a formação de nódulos bem definida.

Na Figura 6.11 é visualizada a imagem em detalhe, obtida via MEV, do nódulo formado para a liga Fe+0,6C+3SiC, sinterizada em  $1150^{\circ}\text{C}$ . Foram realizadas análises via MEV com análise química pontual (EDS) da seção transversal da amostra. A imagem foi obtida através da fratura da amostra.

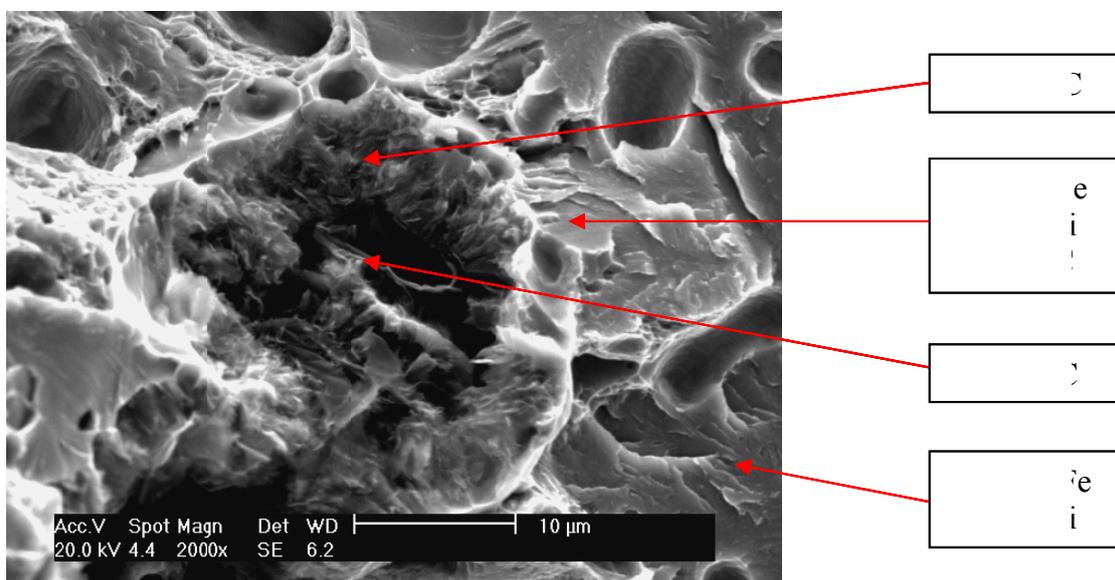
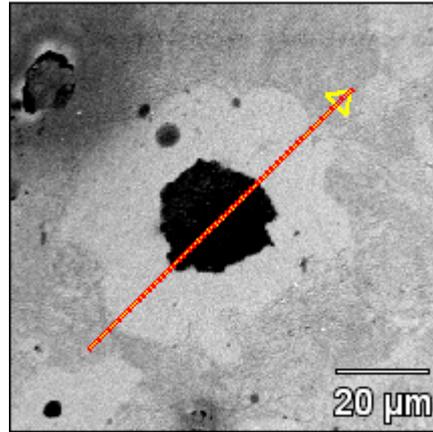
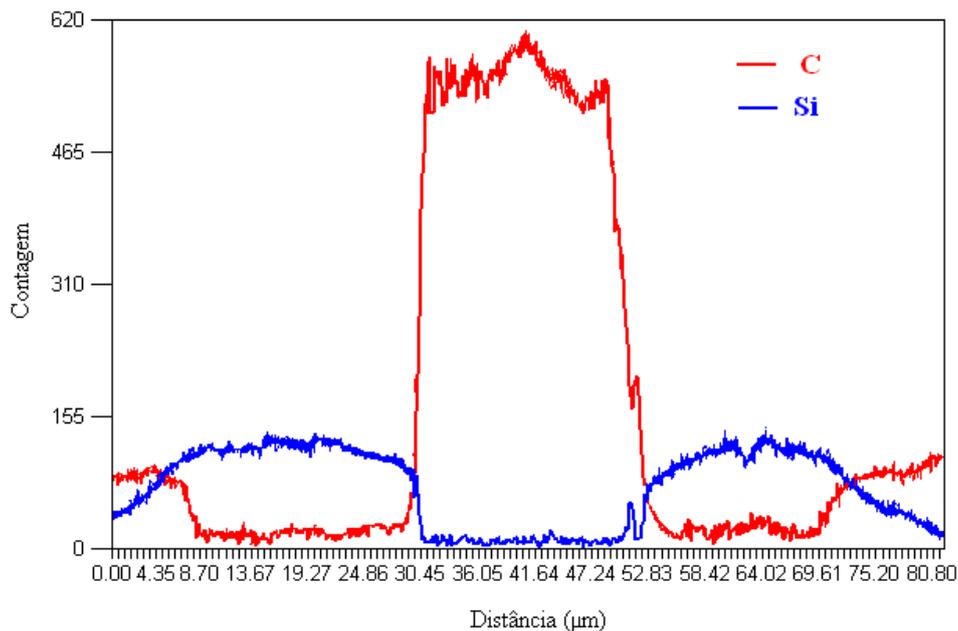


Figura 6.11 - Detalhe do nódulo da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizado a  $1150^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos. Imagem obtida via MEV.

Na Figura 6.11 é visualizado em detalhe um nódulo de carbono formado. Ao redor do nódulo é identificado a presença de uma matriz ferrítica com o percentual de Si acima de 2,1%. O interior do nódulo apresenta a presença de apenas C, indicando que a dissociação foi completa. Embora tenha sido apresentado apenas uma imagem do nódulo aqui, outras regiões foram analisadas desta amostra e das amostras de outras ligas e a mesma morfologia foi encontrada. Para a liga Fe+0,6C+2SiC foi realizado uma análise em MEV com análise química em linha (EDS- análise em linha) da seção transversal da amostra. A Figura 6.12 mostra a análise para os elementos C e Si.



(a) Região de análise em linha da liga Fe+0,6C+2SiC



(b) Perfil químico em linha de um nódulo da liga Fe+0,6C+2SiC

Figura 6.12 - (a) região de análise da liga do nódulo da Fe+0,6C+2 SiC; (b) perfil químico em linha.

O nódulo formado é constituído apenas de carbono, sendo que o anel ferrítico apresenta uma concentração praticamente constante de Si e o teor de carbono praticamente nulo. Após o anel de ferrita o teor de Si decai e o teor de C aumento, sendo esta região a interface da estrutura ferrítica para a perlítica. Esta análise comprava a formação do nódulo de carbono pela dissociação do SiC e a formação da barreira

difusional via estabilização da fase  $\alpha$  do ferro pelo Si. Na Figura 6.13, estão apresentadas as micrografias das ligas Fe+0,6C com teores variados de SiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 % de SiC em massa), sinterizadas em reator a plasma utilizando processo PADS com uma isoterma de 1200° C durante 60 minutos.

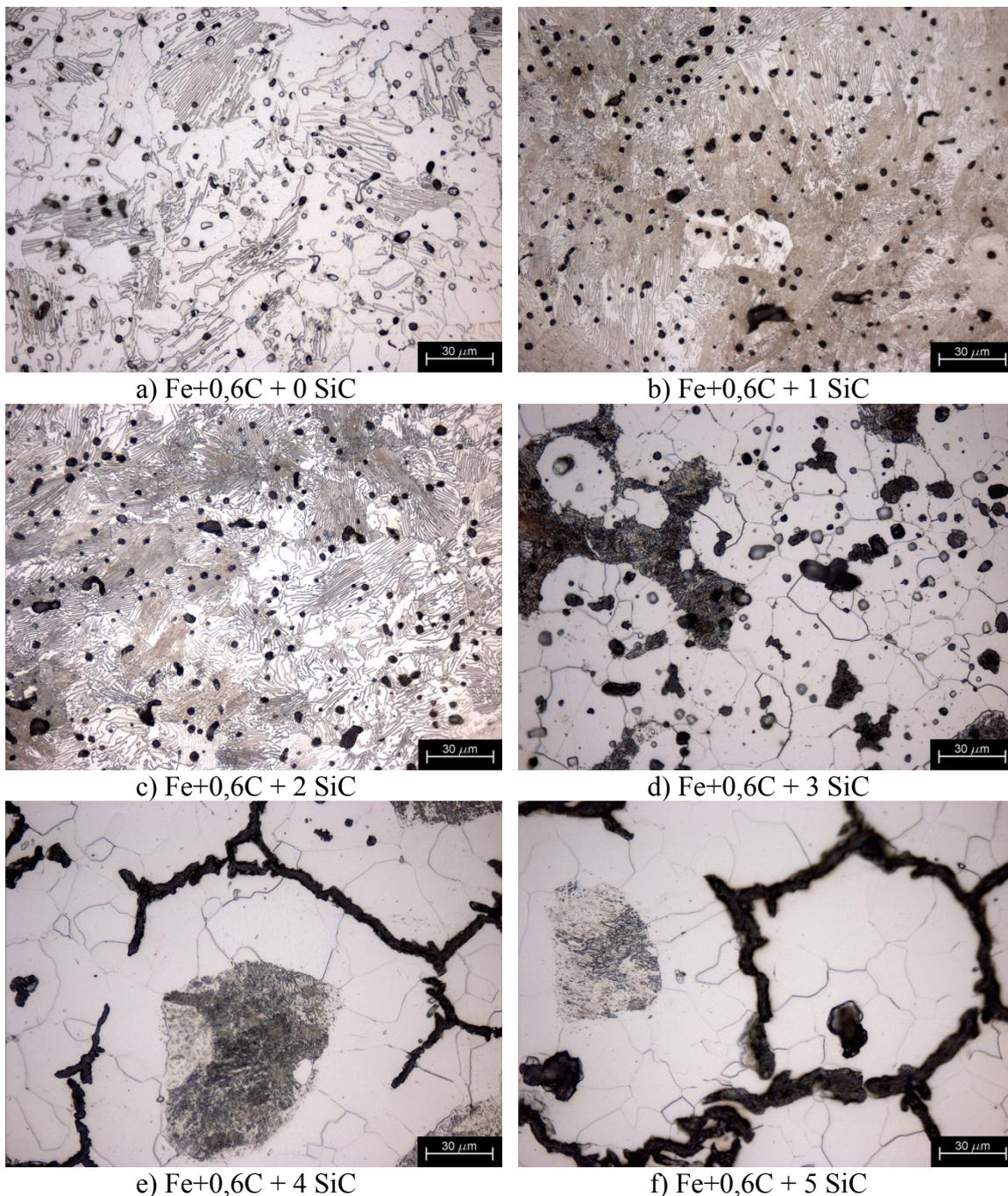


Figura 6.13 - Liga de Fe+0,6C + x % SiC sinterizados a 1200° C por 60 minutos.

Para estas ligas sinterizadas a 1200° C por 60 minutos é identificado um comportamento diferente no que se refere às mudanças de estrutura da matriz. Até 2%

de SiC a matriz é totalmente perlítica, fato que pode estar relacionado com a maior temperatura que promove uma maior velocidade de difusão, diluindo com isto a concentração de Si ao redor do nódulo. Este fato leva a transformação alfa-gama de forma que o carbono do nódulo também difunda para a matriz ferrosa. Para o teor de 3% de SiC é identificada uma microestrutura heterogênea da matriz formada por perlita e ferrita. Nas regiões perlíticas da matriz é visível a fase ferrítica contornando os nódulos de grafita. Para teores  $\geq 3\%$  de SiC é identificada a formação de estruturas alongadas. Estas formações são ainda mais evidentes para os teores de 4 e 5%. Estas estruturas são formadas por carbono, identificada por MEV com análise química pontual (EDS). Este carbono tem origem pela difusão do Si, que leva a estabilização do ferro  $\alpha$ , na matriz ferrosa, sendo que quando duas frentes de difusão de Si se aproximam o carbono que estava em solução na austenita precipita na forma de veios de carbono, levando a formação destas estruturas de carbono mais alongadas. Como consequência da estabilização da fase  $\alpha$ , além dos nódulos de grafita decorrentes da dissociação de SiC, ocorre a formação de veios de carbono pela precipitação do carbono que se encontrava em solução sólida intersticial na austenita. Conforme é de conhecimento, as adições de silício têm importante efeito para estabilizar a grafita. Conforme verificado nos ensaios de sinterização no dilatômetro (ver item 6.1, figura 6.2), nas ligas que apresentam teores de SiC  $>3\%$  ocorre a formação pronunciada de fase líquida durante a sinterização a partir de aproximadamente  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em consequência da presença de fase líquida na sinterização e do alto teor de Si estabilizando a fase  $\alpha$  da matriz ferrosa, a microestrutura se apresenta completamente distinta daquela das ligas que possuem teores de SiC menores, ou seja teores de 1, 2 e 3 de SiC. A estrutura no formado de veios nas ligas com 4 e 5% de SiC é formada por dois efeitos: a precipitação de carbono da austenita pela difusão do Si e re-estruturação e alinhamento dos nódulos de grafita originados da dissociação do SiC pela formação de fase líquida. De acordo com Hubertus Colpaert as principais influências da adição de silício no diagrama Fe-C-Si pode ser resumidas como segue:

- 1) O Silício diminui a solubilidade de carbono na austenita, mantendo mais carbono no líquido acima da temperatura do eutético;
- 2) O Silício aumenta a temperatura do eutético estável (austenita –grafita), e
- 3) O Silício aumenta o campo da estabilidade da grafita, favorecendo a sua precipitação.

A Figura 6.14, mostra as microestruturas com menor ampliação.

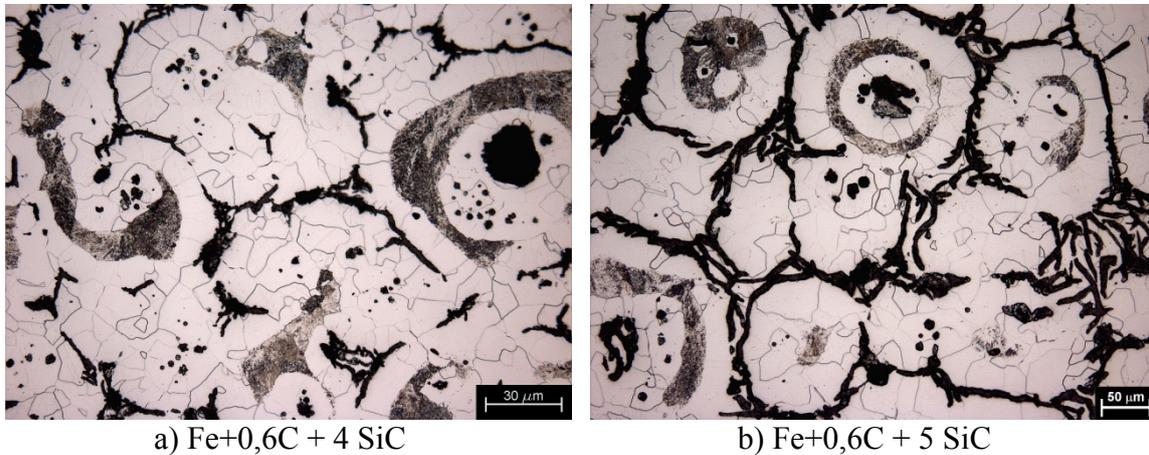


Figura 6.14 - Liga de Fe+0,6C contendo 4 e 5% SiC sinterizados a 1200° C por 60 minutos.

Na Figura 6.15 é visualizada a imagem em detalhe, obtida via MEV, do nódulo formado para a liga Fe+0,6C+3SiC. Foram realizadas análises via MEV com análise química pontual (EDS) da seção transversal da amostra. A imagem foi obtida através da fratura da amostra.

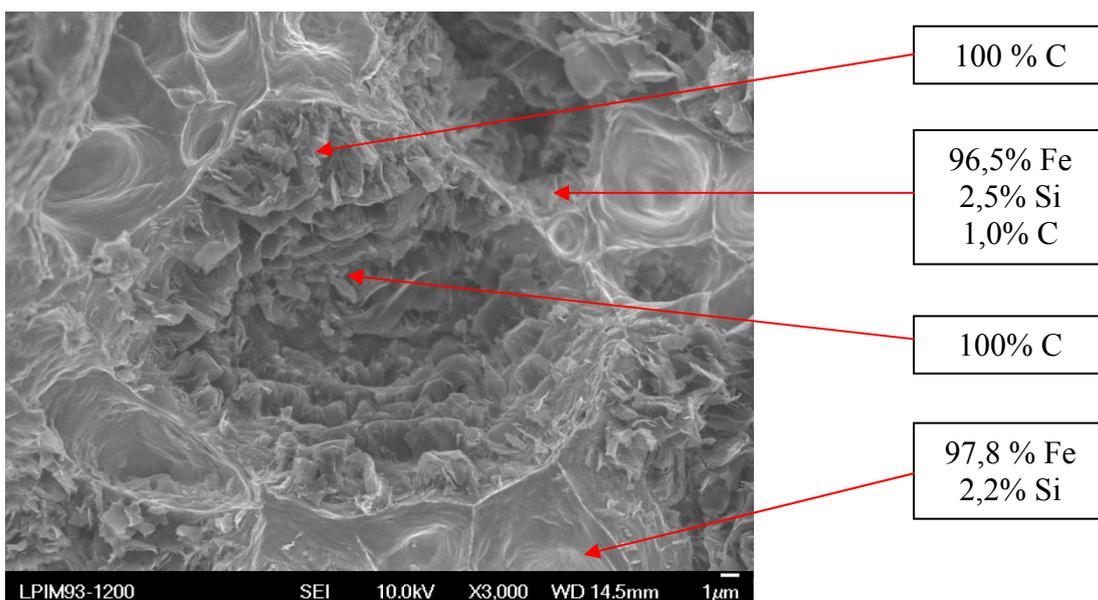


Figura 6.15 - Detalhe do nódulo da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizado a 1200° C por 60 minutos. Imagem obtida via MEV.

Com o objetivo de quantificar os efeitos da temperatura de sinterização nos poros e nódulos de grafita formados foi realizada análise das imagens obtidas por MO. Os parâmetros determinados foram o percentual (poros + nódulos), diâmetro médio (poros + nódulos) e fator de forma (poros + nódulos). A porosidade de um material produzido por moldagem de pós por injeção apresenta formato muito próximo de uma esfera e um percentual baixo, conforme verificado na literatura (GERMAN, R. M, BOSE A, 1997) e confirmado nas análises realizadas. No presente trabalho, como não foi possível realizar a distinção dos poros e nódulos entre si por análise de imagem, as alterações nos parâmetros avaliados foram considerados como sendo afetadas principalmente pelos nódulos de grafita derivados do SiC.

Na Figura 6.16 é apresentado a variação do percentual (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC (0, 1, 2, 3, 4, 5% em massa) em função das três temperaturas de sinterização utilizadas.

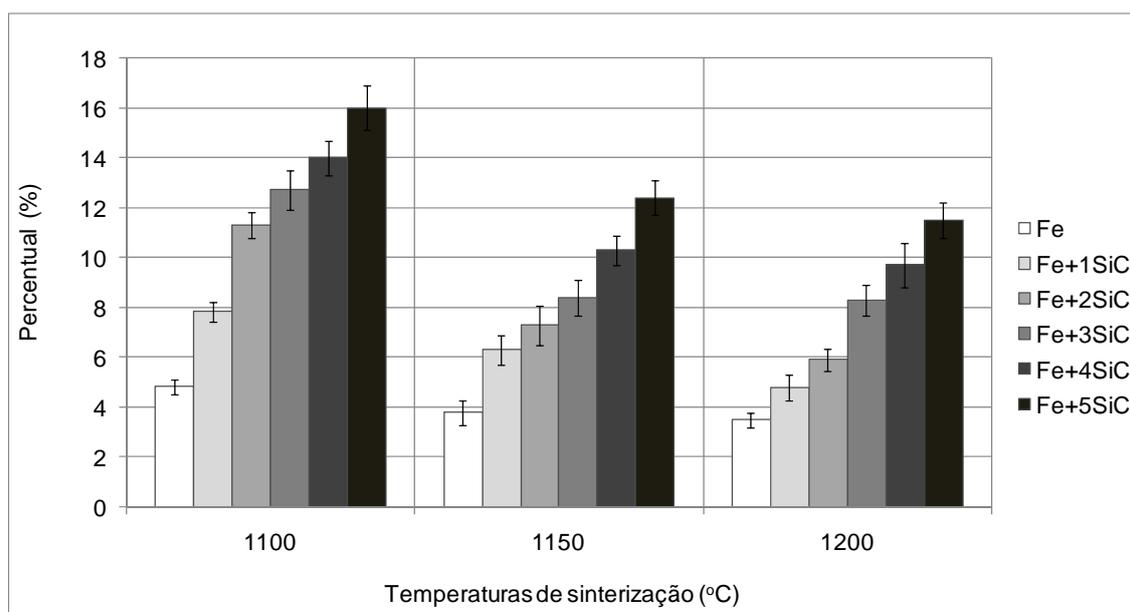


Figura 6.16 - Percentual (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC, sinterizadas em diferentes temperaturas por um tempo de 60 minutos.

Em todas as 3 temperaturas (1100, 1150 e 1200°C) o percentual de poros + nódulos aumenta com o teor de SiC adicionado, conforme esperado. Para um mesmo teor de SiC, com o aumento da temperatura ocorre uma redução do percentual. Isto pode ser atribuído a diminuição da porosidade em função do aumento do transporte de massa com o aumento da temperatura.

A Figura 6.17 mostra os resultados da medição do diâmetro médio (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC (0, 1, 2, 3, 4, 5% em massa) para as

três distintas temperaturas de sinterização. Como pode ser observado, em 1100 °C, a medida do diâmetro médio matriz (sem adição de SiC) possui um valor menor (apenas metade) se comparado com as ligas nas quais foi adicionado SiC. O significado disto é o seguinte: nesta liga a medida engloba de fato apenas os poros residuais do material sinterizado, já que não haverá formação de nódulos de grafita ou semelhantes. Nesta mesma temperatura, na ligas em que foi adicionado SiC, quanto maior o teor, menor o tamanho médio de poros+ nódulos. Isto ocorre devido a gradativa estabilização da fase alfa com a crescente dissolução de Si na matriz. O coeficiente de autodifusão do ferro é maior na fase  $\alpha$  do ferro, levando a uma maior cinética de sinterização e eliminação da porosidade. Já para temperaturas mais elevadas (1150 e 1200° C), embora o espaço vazio seja menor (menor percentual de poros + nódulos) para as ligas contendo adição de SiC o diâmetro médio é maior. Isto deve ao seguinte: em temperaturas de sinterização mais elevadas ocorre maior crescimento de grão na sinterização. Quando o grão é maior, a distância entre o contorno de grão e os poros aumenta, e a eliminação da porosidade se torna mais difícil; no entanto, o coalescimento continua a ocorrer e com cinética maior nestas temperaturas mais elevadas. Isto ainda é intensificado pela estabilização da fase alfa pelo silício e pela presença de fase líquida durante a sinterização para as ligas com teor de SiC  $\geq 3\%$ . Para a liga Fe+0,6%C, na qual não foi adicionado SiC o diâmetro médio dos poros praticamente não foi afetado pela temperatura de sinterização, ficando estável em torno de 3  $\mu\text{m}$ .

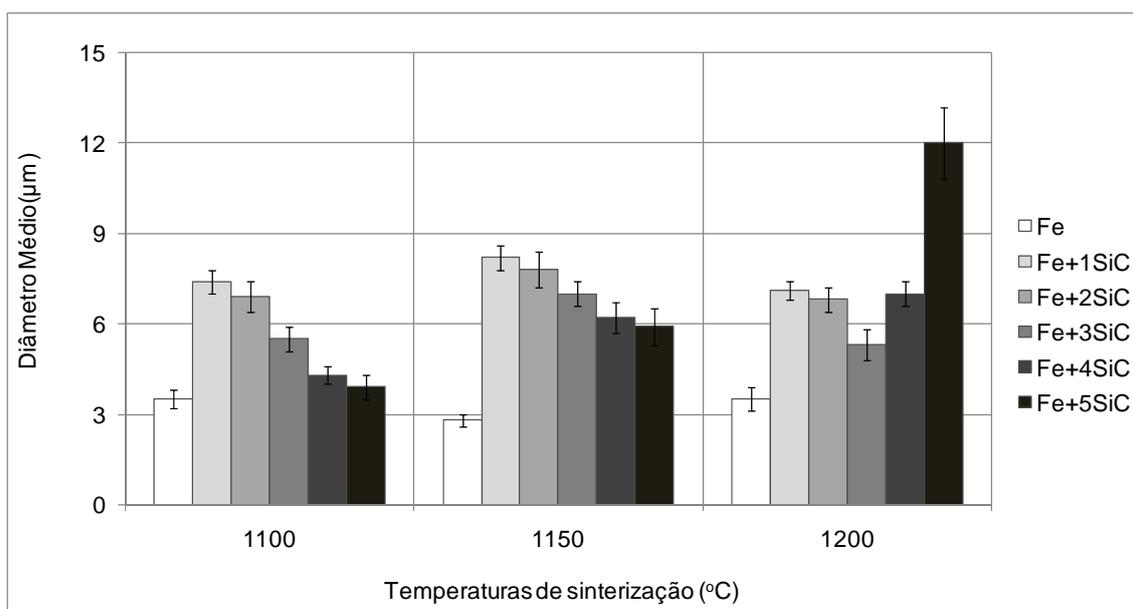


Figura 6.17 - Diâmetro médio (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC, sinterizadas em diferentes temperaturas por um tempo de 60 minutos.

Na Figura 6.18 é apresentada a variação do fator de forma (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC (0, 1, 2, 3, 4, 5% em massa) em função das três temperaturas de sinterização utilizadas. Devido à precipitação de veios de grafita, o fator de forma médio diminui em função da quantidade de veios de grafita formados. Em princípio, a medida do fator de forma dentro do contexto do presente trabalho tinha como objetivo principal avaliar a cinética da evolução da microestrutural e fica prejudicada para as amostras nas quais ocorreu à precipitação dos veios de grafita. Porém, para o teor de 2% de SiC é visualizado um aumento do fator de forma, em comparação ao teor de 1% de SiC, devido a melhoria de cinética de sinterização, e para os teores de SiC  $\geq 3\%$ , com a formação de veios de carbono o fator de forma diminui.

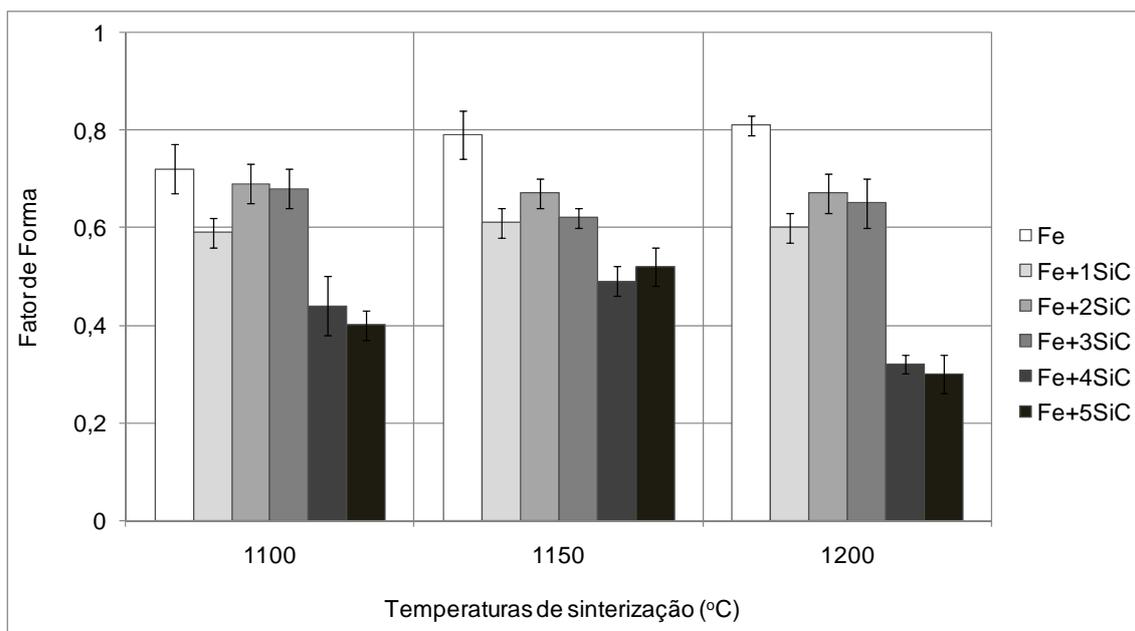


Figura 6.18 - Fator de forma (poros + nódulos) das ligas de Fe+0,6C com a adição de SiC, sinterizadas em diferentes temperaturas por um tempo de 60 minutos.

Adicionalmente foram produzidas ligas com a matriz de Fe+0,6C+4Ni e Fe+0,6C+4Ni+1Mo com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais desenvolvidos. Porém, anterior as análises das propriedades mecânicas e tribológicas, análises microestruturais foram realizadas e são apresentadas também neste item, por razões didáticas.

Na Figura 6.19, estão apresentadas as micrografias das ligas Fe+0,6C+4Ni+2SiC e Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3%SiC, ambas sinterizadas a 1200° C por 60 minutos.

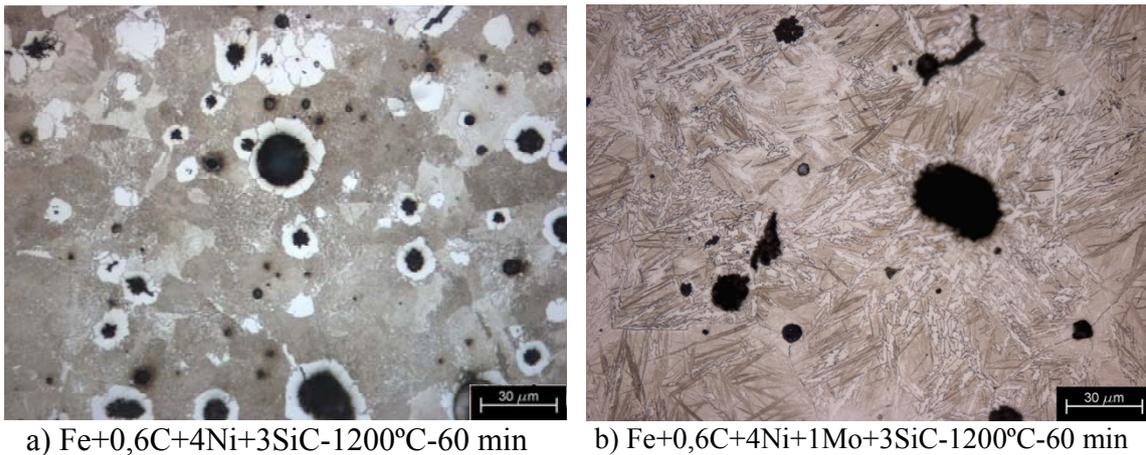


Figura 6.19 - Ligas (a) Fe+4Ni+0,6C+3SiC e (b) Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3% SiC, ambas sinterizadas a 1200° C por 60 minutos.

Para a liga Fe+0,6C+4Ni+3SiC verifica-se que o diâmetro dos nódulos são maiores (1,5 x) em relação a mesma liga sem a adição do Ni. A presença de mais um elemento de liga no sistema promove este efeito, pois o níquel sendo mais um elemento na matriz e sendo um elemento estabilizador da fase  $\gamma$ , pode dificultar a difusão do Si na matriz ferrosa levando a formação do anel ferrítico de forma anterior em relação as ligas nas quais não foi adicionado níquel o que leva a um bloqueio de forma mais eficiente do carbono originário do SiC tornando o nódulo maior.

Para a liga Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC identifica-se a formação de uma matriz martensítica mesmo com a taxa de resfriamento do reator em torno de 7 °C/minuto.

A maior parte dos elementos de liga adicionados ao aço retarda as transformações de decomposição difusional da austenita, aumentando sua temperabilidade. Esta microestrutura é obtida pelo efeito da adição dos elementos de liga Si, Ni e Mo que deslocam a curva TTT para a direita permitindo obter esta microestrutura com taxas de resfriamento relativamente lentas (7 °C/minuto).

### 6.2.2 Efeito do Tempo de Sinterização

Com o objetivo de avaliar a dissociação do SiC em função do tempo foram realizados variações do tempo de sinterização para a isoterma de 1100° C. Foi definido esta isoterma pelo fato de ser a menor temperatura, sendo então os efeitos gerados pelo tempo mais evidentes. Para este estudo foram utilizadas as ligas Fe+0,6%C e

Fe+0,6%C+3SiC. Na figura 6.20 são apresentados os espectros de difração de raios X realizados na liga Fe+0,6%C+3SiC, sinterizada na temperatura de 1100° C, em diferentes tempos.

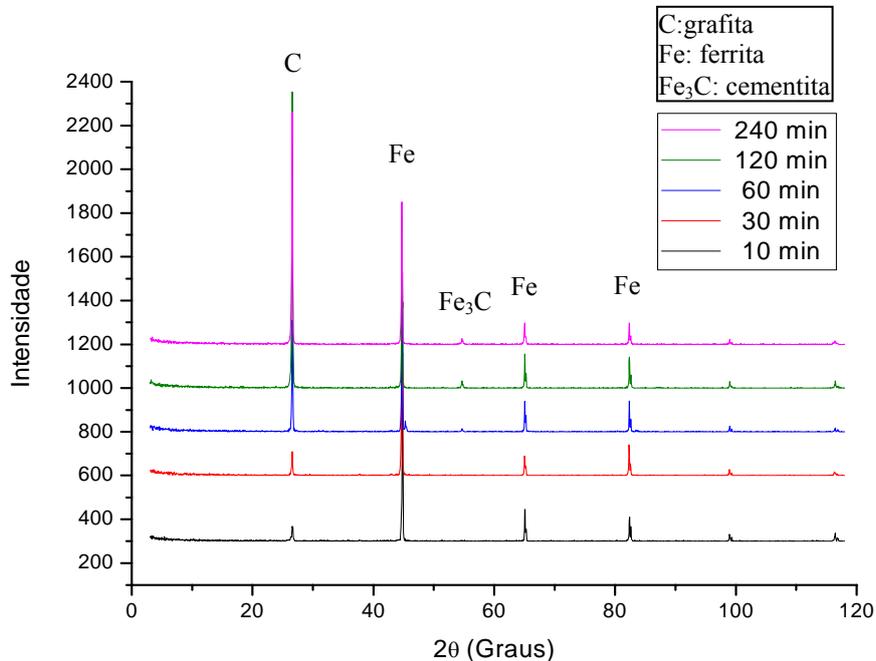


Figura 6.20 - Difratoograma da liga Fe+0,6C+3SiC sinterizadas em diferentes tempos na temperatura de 1100° C pelo processo PADS.

Na Figura 6.20 verifica se a formação gradativa do pico em 26,5° a partir do tempo de 10 minutos, sendo que a intensidade deste pico aumenta com o aumento do tempo de 60 minutos. Este pico é o característico do carbono e confirma a formação de nódulos de grafita nas amostras, indicando com isto que está ocorrendo a dissociação das partículas de SiC. A partir do tempo de 120 minutos é identificada a formação do pico em 55,0°. Este pico está relacionado a formação de cementita.

Adicionalmente foram realizadas análise dos parâmetros, percentual, diâmetro médio e fator de forma dos nódulos + poros das ligas Fe+0,6C e Fe+0,6C+3SiC. Os resultados estão apresentados na Figura 6.21, para a liga Fe+0,6C e na Figura 6.22 para a liga Fe+0,6C+3SiC, ambas sinterizadas na temperatura de 1100° C nos tempos de 10, 30, 60, 120 e 240 minutos.

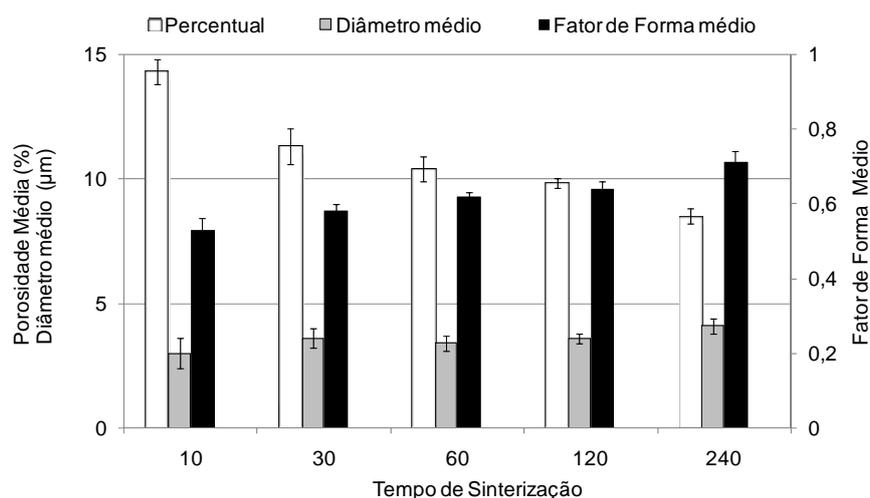


Figura 6.21 - Percentual, diâmetro médio e fator de forma (poros + nódulos) das liga Fe+0,6C sinterizada em diferentes tempos na temperatura de 1100° C.

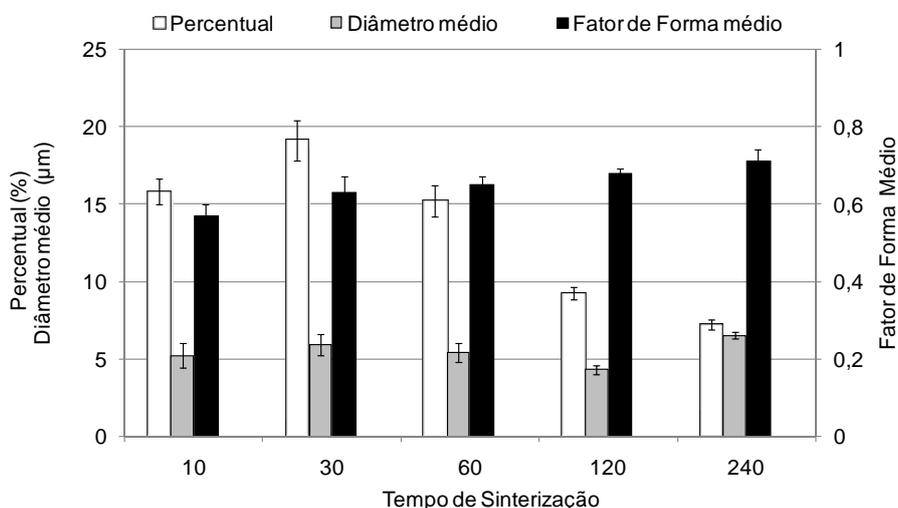


Figura 6.22 - Percentual, diâmetro médio e fator de forma (poros + nódulos) das liga Fe+0,6C+3SiC sinterizada em diferentes tempos na temperatura de 1100° C.

O comportamento dos parâmetros analisados, para a liga Fe+0,6C, seguem a tendência esperada de redução da porosidade e elevação do diâmetro médio e fator de forma dos poros. Para a liga Fe+0,6C+3SiC ocorre a elevação inicial do percentual de nódulos+poros que está relacionado a dissociação do SiC que pode gerar uma maior quantidade de vazios devido a difusão dos elementos Si e C, originários da partícula de SiC, para a matriz ferrosa. Após este tempo de 30 minutos ocorre a mesma tendência da encontrada na liga Fe+0,6C, ou seja, redução do percentual, e elevação do diâmetro médio e do fator de forma dos nódulos+poros. A intensidade desta variação dos parâmetros para a liga Fe+0,6C+3SiC é maior, devido a ativação da sinteração pela estabilização da fase  $\alpha$  do ferro. Estes efeitos são explicados pela força motriz para que ocorra a sinterização que é a diminuição da energia livre do sistema ( $\Delta G < 0$ ). Este processo pode ocorrer através da redução dos defeitos cristalinos fora do equilíbrio,

diminuição de heterogeneidades em sistemas multicomponentes e de superfície livre específica proveniente do crescimento dos contatos entre as partículas gerando continuidade de matéria, diminuição do volume e arredondamento dos poros.

### 6.3. Análise da Estrutura dos Nódulos de Carbono (Grafita)

Neste item foi estudado o nódulo de carbono formado pela dissociação do SiC por técnicas de microscopia eletrônica, espectroscopia Raman e difratometria de raios-X. Os resultados são comparados com outros dois tipos de carbono, pó de grafita e nódulos de carbono de um ferro fundido nodular, com o objetivo de identificar semelhanças e diferenças entre estes materiais. As análises foram realizadas em duas etapas, a primeira para identificar diferenças de morfologia e composição química das diferentes formas de carbono utilizando técnicas de microscopia eletrônica. E uma segunda etapa, estudando os parâmetros estruturais dos diferentes carbonos utilizando técnicas de espectroscopia Raman. Na Tabela 6.2 são descritas as ligas que foram utilizadas para a análise do nódulo de carbono e os dois materiais, pó de grafite e ferro fundido nodular, utilizados para comparação.

Tabela 6.2- Ligas e materiais utilizados para análise do carbono.

Material	Percentual de SiC (%)	Objetivo
Fe+0,6C+xSiC(1150° C)	1, 3 e 5	Avaliar nódulo em matriz com diferentes teores de SiC
Pó de grafite (UF4)	---	Comparativo com nódulos da dissociação de SiC
Ferro fundido nodular	---	Comparativo com nódulos da dissociação de SiC

Como os nódulos de grafita e os materiais utilizados como comparativo são sólidos lamelares, e logo cizalham com a aplicação de baixas cargas, se optou por analisar os nódulos em superfícies obtidas por fratura, permitindo, desta forma, preservar a estrutura original destes nódulos pela não utilização da preparação metalográfica.

#### 6.3.1 Análise por técnicas de microscopia eletrônica

A Figura 6.23 mostra as imagens, obtidas por microscopia eletrônica, dos nódulos de grafita formados pela dissociação do SiC para a matriz de Fe+0,6C contendo teores de 1, 3 e 5 % em massa de SiC. São apresentadas imagens em duas ampliações distintas.

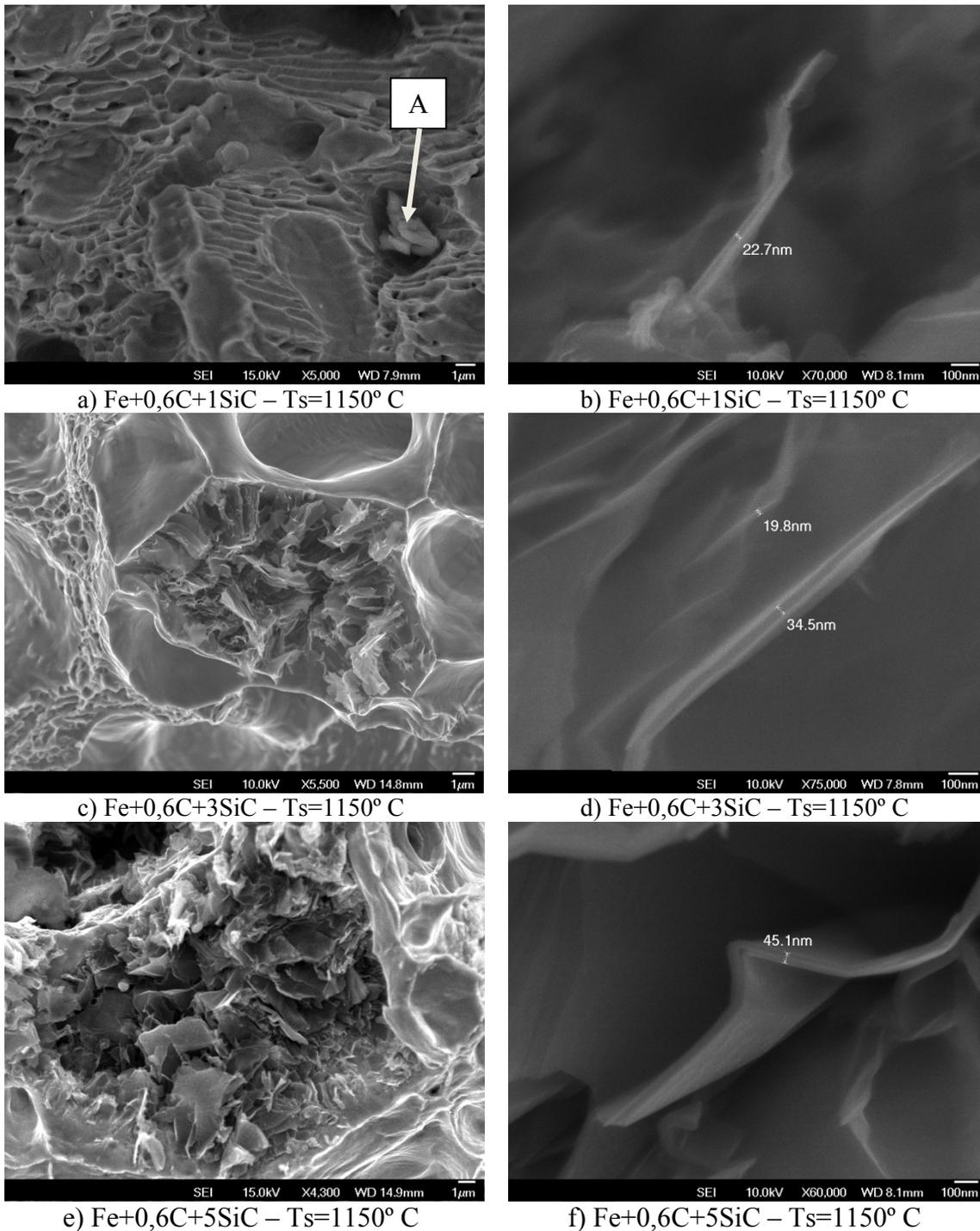


Figura 6.23 - Imagens, obtidas por FEG, dos nódulos de grafita formados das ligas: (a) e (b) Fe+0,6C+1SiC; (c) e (d) Fe+0,6C+3SiC; (e) e (f) Fe+0,6C+5SiC. As 3 ligas sinterizadas na temperatura de 1150° C por 60 minutos.

Na ampliação menor é visualizado o interior do nódulo e para a ampliação maior o detalhe interno deste nódulo. Para a liga contendo 1% de SiC nota-se a quase total inexistência de nódulos de grafita. Na região “A” da Figura 6.23(a) é mostrado em detalhe um dos poucos nódulos encontrados. Isto pode ser explicado pela diluição tanto

do carbono quanto do silício na matriz ferrosa após a dissociação, sendo que a diluição do carbono neste caso ocorre devido a não ocorrência de estabilização da fase  $\alpha$  do ferro. Para os teores de 1, 3 e 5% de SiC são visualizados nódulos formados por uma morfologia de lâminas de carbono espaçadas. Estas lâminas são visualizadas nas Figuras 6.23(b), (d) e (f) tendo espessuras que variam de aproximadamente 20 até 45 nm. A estrutura do nódulo formada por lâminas espaçadas está relacionada com a difusão do Si e C para a matriz ferrosa. Como no início do processo de dissociação tanto o C como o Si difundem para a matriz, é esperada uma estrutura que não seja compacta devido ao consumo dos elementos que formam a partícula de SiC, sendo que para teores muito baixos de SiC este consumo é quase completo. Com o objetivo de comparação, na Figura 6.24 são apresentadas as imagens de um pó de grafite comercial, utilizado como elemento de liga na metalurgia do pó, e imagens dos nódulos de grafita de um ferro fundido nodular.

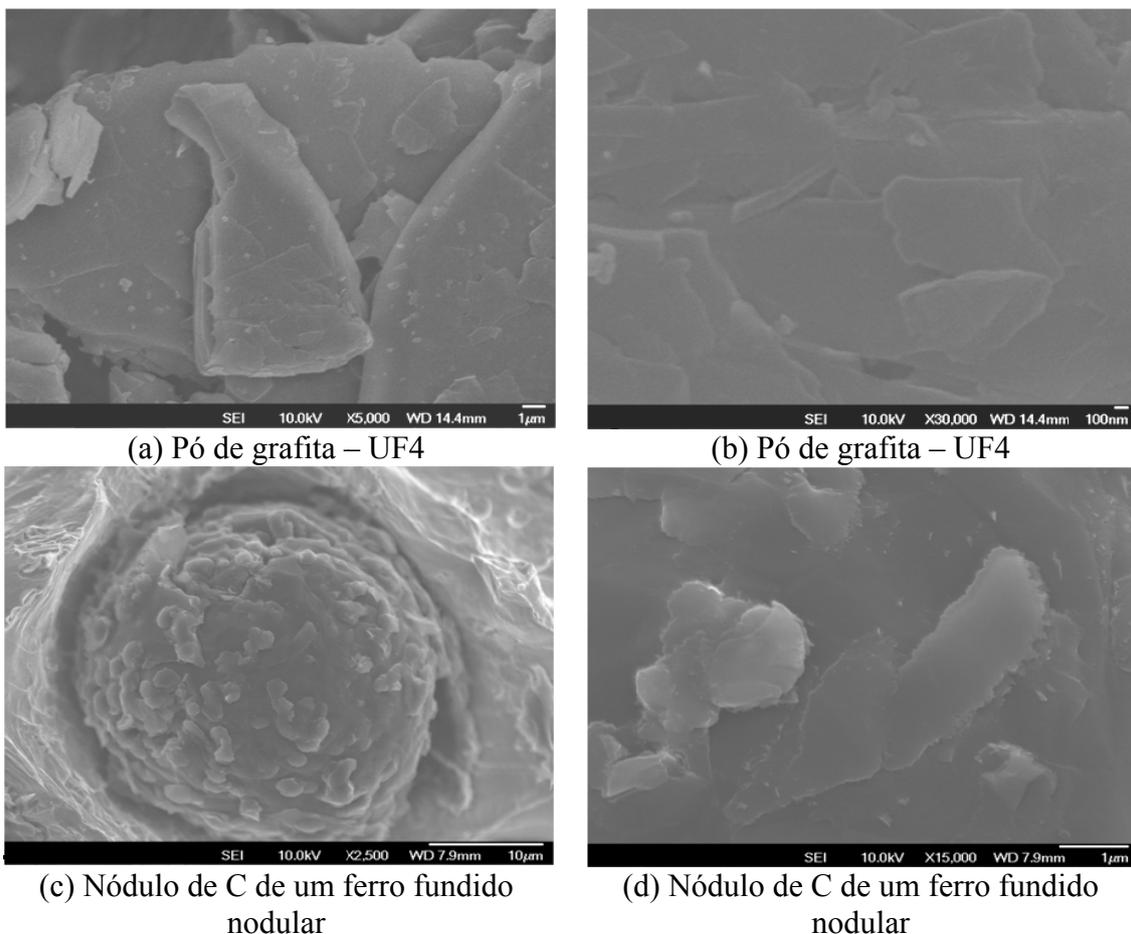


Figura 6.24 - Imagens, obtidas por FEG, dos materiais utilizados como comparativo com os nódulos de grafita da dissociação do SiC: (a) e (b) pó de grafita, tipo UF4; (c) e (d) ferro fundido nodular.

É verificado que ambos os materiais (pó de carbono e nódulos do ferro fundido) diferem dos nódulos de grafita obtidos pela da dissociação do SiC na presente pesquisa. Embora possuam tamanho próximo, possuem uma morfologia muito mais compacta.

A estrutura formada por folhas de carbono mais espaçadas encontradas nos nódulos de grafita formados pela dissociação do SiC pode ser mais adequada para aplicações tribológicas do que os materiais utilizados como comparativo, pó de grafite e ferro fundido nodular. Porém este ponto será avaliado no capítulo de propriedades tribológicas. A análise da morfologia dos nódulos indica diferenças entre os materiais de comparação, porém maiores análises são necessárias. Com este objetivo foram realizadas análises por espectroscopia Raman destes materiais.

### 6.3.2 Análise por espectroscopia Raman

Uma ferramenta essencial na caracterização de materiais a base de carbono é a espectroscopia Raman, sendo que esta técnica mostra-se sensível a mudanças na estrutura destes materiais. Como a técnica Raman permite revelar diferenças entre as várias formas de carbono e é muito sensível a pequenas variações na desordem estrutural, revela-se muito apropriada na análise de várias formas de carbono. Entretanto, a interpretação dos espectros Raman de materiais carbonosos tem gerado debates consideráveis na literatura, principalmente, devido às complicadas microestruturas desses materiais e à abundância de informações que podem ser obtidas de seus espectros. A espectroscopia Raman é uma técnica útil para a caracterização da perfeição cristalina, porque o espalhamento Raman de cristais perfeitos é limitado às contribuições dos modos centrais da zona Raman ativa. Em sistemas desordenados, o tamanho do cristalito torna-se muito menor que o comprimento de onda óptico, e a regra de seleção, que restringe o espalhamento Raman a modos essencialmente de centro de zona, é relaxada (CHIEU, T, 1982).

Várias características nos espectros Raman de primeira e segunda ordem para carbono podem, assim, ser usadas para caracterizar os diferentes tipos de carbono. Conforme descrito por Chieu, 1982 as principais bandas relacionadas a grafita são (Figura 6.25):

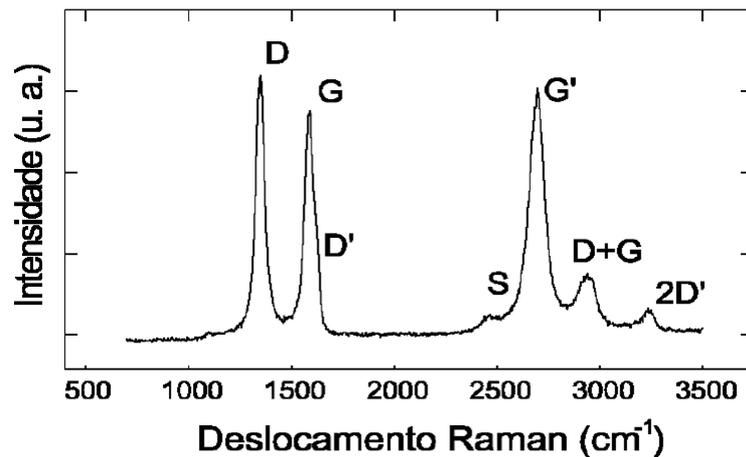


Figura 6.25 - espectro Raman de exemplo do diferentes bandas de uma grafita.

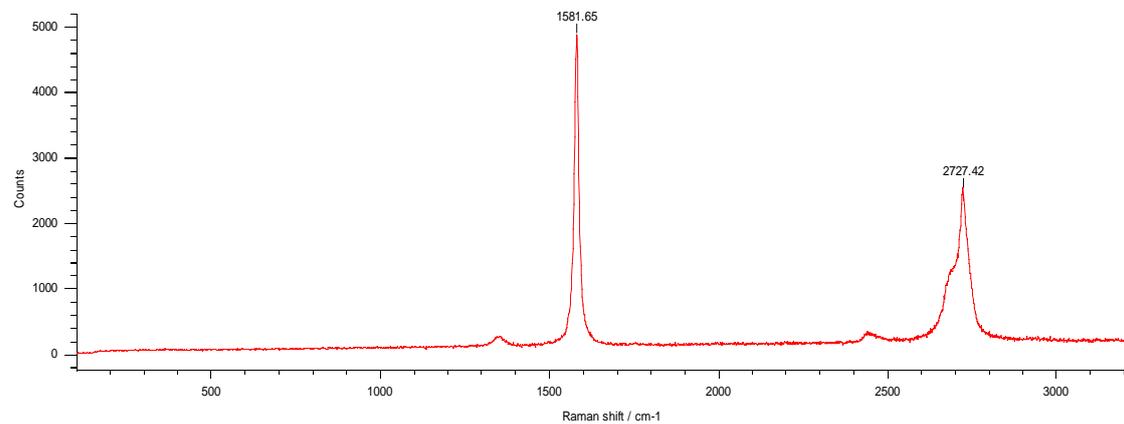
- ✓ G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ): é característica de todos os materiais carbonosos com hibridação  $sp^2$  e está relacionado à extensão das estruturas que ocorrem de maneira repetitiva num mesmo cristal;
- ✓ D ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ): está relacionado à ruptura na repetibilidade das estruturas carbonosas envolvidas. A banda D caracteriza uma forte desordem cristalina;
- ✓ D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ): contribuição associada aos diferentes tipos de defeitos estruturais;
- ✓ S ( $2450\text{ cm}^{-1}$ ): é uma banda de segunda ordem, descrita como um sobretom da banda em  $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ ;
- ✓ G'=2D ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ): banda de segunda ordem naturalmente presente em carbonos monocristalinos e considerada segunda ordem da banda D. Sua largura a meia altura esta associada ao nível de grafitização do material; historicamente é definida com G' mas está relacionada com a banda D, com isto recebe a nomenclatura tanto de G' como de 2D.
- ✓ D''= D + G ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ): modo de segunda ordem, ocasionado como combinação dos modos D e G;
- ✓ 2D' ( $3248\text{ cm}^{-1}$ ): modo de segunda ordem presente em carbono desordenado com menor pronúncia do que a banda D.

A Figura 6.26 apresenta os espectros Raman das amostras detalhadas na Tabela 6.2. A obtenção dos espectros com laser de excitação, com comprimento de onda de  $\lambda=514,5\text{ nm}$ , deve-se ao fato de que, de acordo com Tuinstra e Koenig, é possível correlacionar a razão das intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) com o tamanho dos cristalitos ao longo do plano basal ( $L_a$ ), através da Equação:

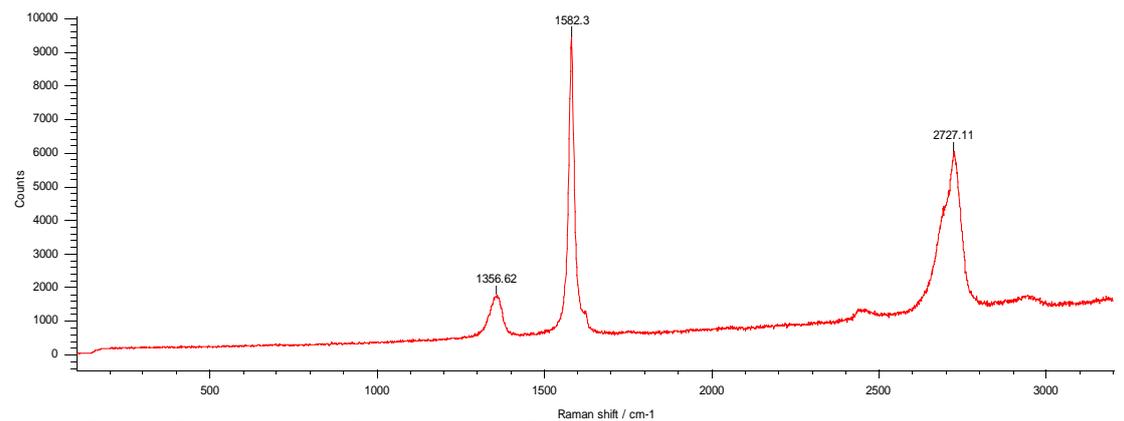
$$La = 44.(ID/IG)^{-1}$$

equação 6.1

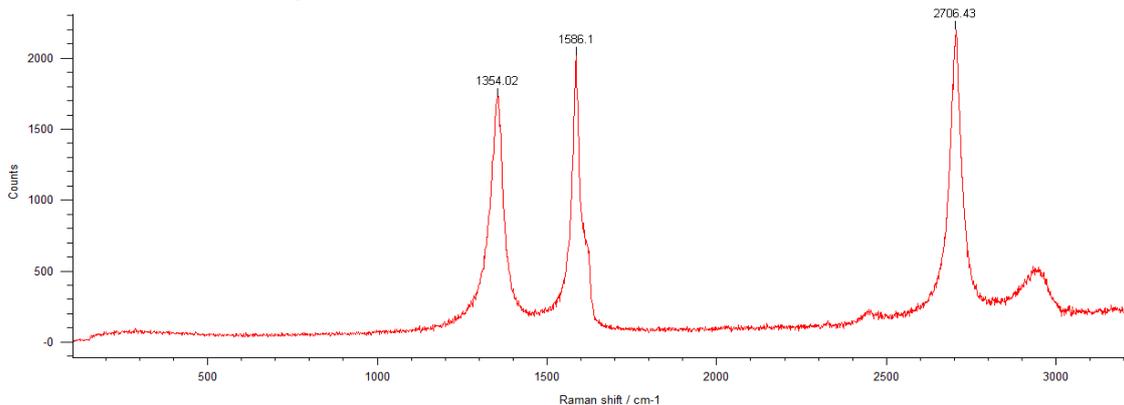
Esta equação, entretanto, só é válida para espectros Raman obtidos com laser de 488 ou 514,5 nm (Tuinstra, F e Koenig, J L, 1970).



a) Pó de grafite UF4.



b) Nódulo de Carbono de um ferro fundido nodular.



c) Liga Fe+0,6C+3SiC, sinterizada na temperatura de 1150° C – 60 minutos.

Figura 6.26 – Espectros Raman dos diferentes materiais analisados. (a) pó de grafita; (b) nódulo de carbono de um ferro fundido; (c) nódulo de carbono da dissociação do SiC.

As amostras de carbono obtidas pela dissociação do SiC em comparação com um pó da grafita e um nódulo de carbono do ferro fundido nodular apresentaram variações. Se observa a banda G bastante alargada (quando comparada ao grafite e ferro fundido), e também a presença da banda D. A largura de uma banda, no espectro vibracional, geralmente é determinada pelos diferentes tipos de transições que podem ocorrer entre níveis vibracionais distintos, isto é, transições entre diferentes níveis rotacionais de diferentes níveis vibracionais. Neste caso, o alargamento da banda G indica uma maior heterogeneidade e/ou desordem desta amostra. A presença da banda D indica a formação de um material desordenado. Os resultados das deconvoluções dos espectros obtidos das amostras se encontram na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Características das bandas D e G mostradas nos espectros das amostras, segundo metodologia de deconvolução.

Material	Posição da banda D (cm <sup>-1</sup> )	Posição da banda G (cm <sup>-1</sup> )	Largura da banda D (cm <sup>-1</sup> )	Largura da banda G (cm <sup>-1</sup> )	ID / IG	La (Å)
Grafita	1354,34	1581,65	8,0	14,71	0,050	880,00
Ferro fundido Nodular	1356,62	1582,3	16,50	27,96	0,189	232,80
Fe+0,6C+3SiC	1351,55	1586,60	58,97	42,22	1,183	37,19

A presença da banda D para os nódulos de grafita originados da dissociação do SiC indicam forte desordem no sistema. Outra variável relevante obtida a partir de espectroscopia Raman é a largura dos picos. Foi utilizada a definição de largura na meia-altura que é a medida da largura do pico correspondente à metade da intensidade do mesmo, a partir de sua deconvolução. O alargamento das bandas indica a presença de grafita 2D, essa estrutura é também referida na literatura como grafite turbostrático. A grafita altamente alinhada é denominada de grafita 3D e apresentam distância entre os planos de aproximadamente 3,354 Å. Já a grafita quando apresenta planos de grafeno não alinhados se define como grafite 2D e este pode apresentar distância entre os planos muito mais elevadas, sendo que nesta situação a interação inter planar diminui drasticamente, com isto a propriedades destes materiais serão, em uma primeira comparação próximas do grafeno.

A razão ID/IG indica o quão importante é a contribuição direta dos defeitos na estrutura do material e essa razão tem uma relação direta com La (tamanho de cristalito). Segundo Ferrari, 2000 a razão ID/IG sendo zero se refere a um material a

base de carbono altamente alinhado formado apenas pela banda G. Para valores da razão ID/IG, próximos a 2 este material é desordenado e denominado grafite micro cristalino (também denominado de 2D ou turbostrático). Para o pó de grafite e ferro fundido esta razão é praticamente zero, indicando um grafite 3D e para os nódulos de grafita da dissociação do SiC a razão é de 1,183, indicando um percentual elevado de material micro cristalino.

Após a análise das bandas D e G de primeira ordem, foi realizada a análise da banda de segunda ordem G', localizada em torno de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda possui 4 componentes conforme ilustrado na Figura 6.27, utilizando com exemplo didático uma amostra contendo 2 camadas de grafeno. As quatro bandas são denominadas G'<sub>1B</sub>, G'<sub>1A</sub>, G'<sub>2A</sub> e G'<sub>2B</sub>. A diferença na forma de linha da banda G' entre o grafite 3D e o 2D origina-se do fato de a estrutura eletrônica do grafite 3D, que é caracterizado pelo empilhamento ...ABAB... dos planos de grafeno, ser perturbada pela interação entre os dois planos não equivalentes. Essa perturbação causa uma quebra na degenerescência das bandas de valência e de condução nas regiões de mais baixa simetria da zona de Brillouin (FERRARI, A C, et al, 2006). Por isso, duas bandas de valência e duas bandas de condução, ao invés de somente uma banda de valência e uma banda de condução, estarão envolvidas no processo de dupla ressonância. Assim, a banda G' do grafite 3D deve ser composta de 4 picos, provindos das quatro combinações possíveis da excitação do elétron da banda de uma das bandas de valência para uma das bandas de condução. O resultado final da combinação dessas quatro contribuições é uma forma de linha que pode, geralmente ser ajustada à 2 picos. A Figura 6.27 ilustra, para uma amostra contendo 2 camadas de grafeno, as quatro componentes da banda G' denominadas G'<sub>1B</sub>, G'<sub>1A</sub>, G'<sub>2A</sub> e G'<sub>2B</sub>.

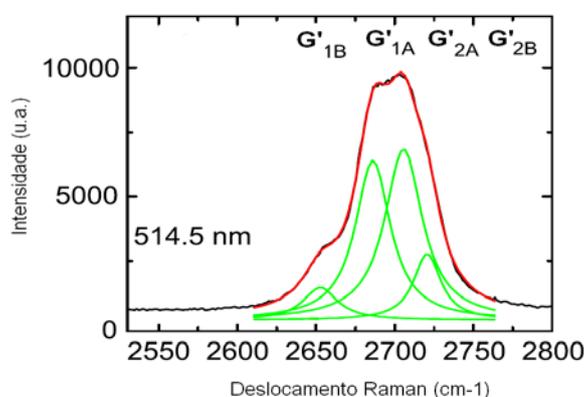
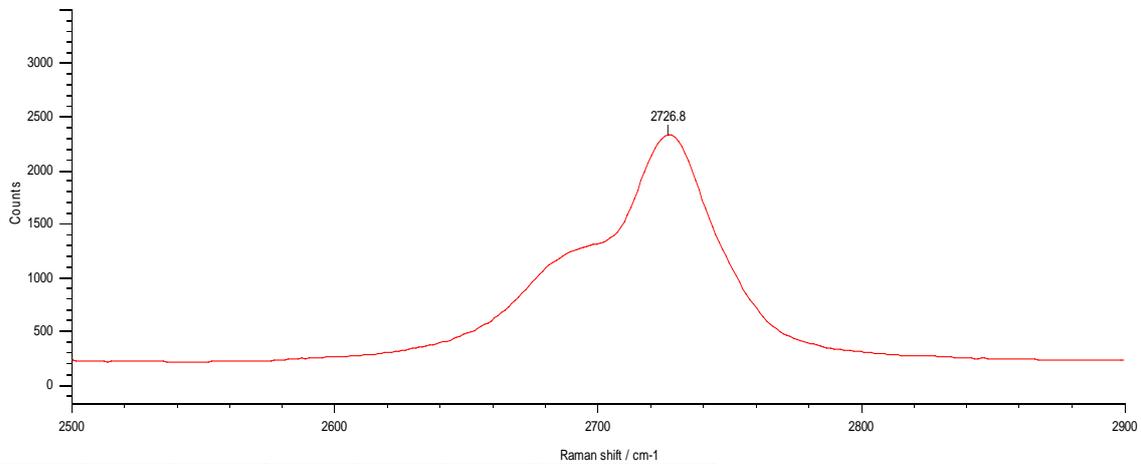
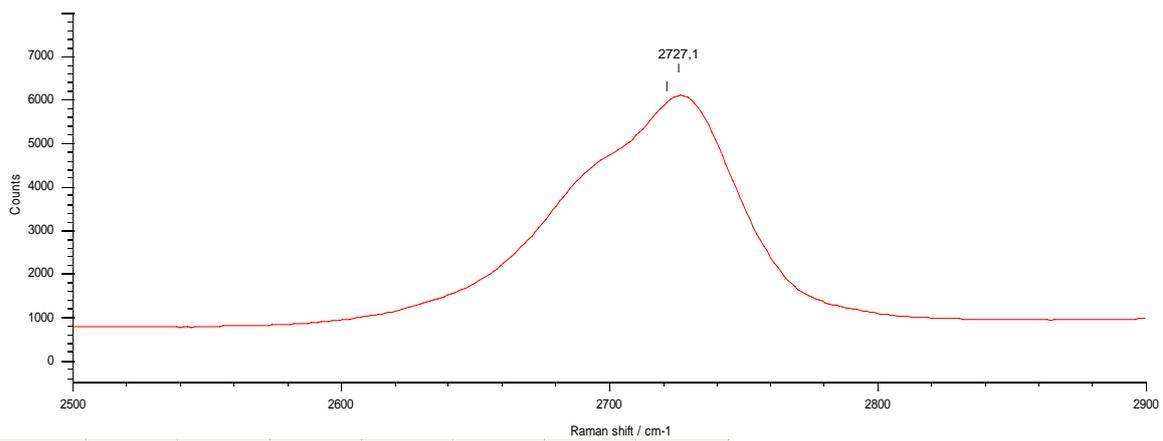


Figura 6.27 – detalhe das 4 componentes da banda G' para uma amostra de 2 camadas de grafeno (Ferrari, A, 2007).

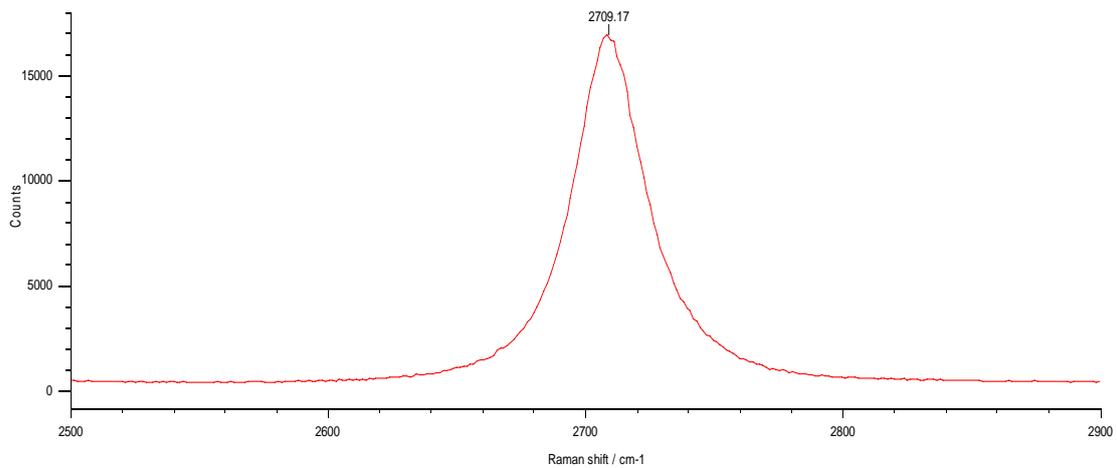
Na Figura 6.28 são visualizados os espectros dos 3 materiais analisados no intervalo de 2500-2900  $\text{cm}^{-1}$ , onde se visualiza em detalhe a banda G'.



a) Pó de grafite UF4.



b) Nódulo de Carbono de um ferro fundido nodular.



c) Liga Fe+0,6C+3SiC, sinterizada na temperatura de 1150° C – 60 minutos.

Figura 6.28 – espectros Raman no intervalo de 2500 – 2900  $\text{cm}^{-1}$  dos diferentes materiais analisados. Em evidencia a banda G'.

Na Tabela 6.4 é identificada a posição da banda G' e sua forma.

Tabela 6.4 - Características das bandas G' mostradas nos espectros das amostras.

Material	Posição da banda G' (cm <sup>-1</sup> )	Forma
Grafita	2726,80	Ombro
Ferro fundido Nodular	2727,10	Ombro
Fe+0,6C+3SiC	2709,17	Pico

Se identifica que a frequência do pico G' originado do nódulo da dissociação do SiC é aproximadamente igual a duas vezes os valores encontrados para a banda D, enquanto que a frequência do pico mais intenso da banda G' do pó de grafite e do nódulo do ferro fundido nodular é deslocado em 20 cm<sup>-1</sup> em relação ao dobro da frequência da banda D. Com isto tem se as componentes, G'<sub>1</sub> e G'<sub>2</sub>, formando um ombro, para o pó de grafite e para o nódulo de carbono do ferro fundido nodular. Para o nódulo de carbono da dissociação do SiC apresenta a banda G'<sub>1</sub> na forma de uma pico. Pela literatura (FERRARI, A C, 2007, FERRARI, A C, et al 2006 ; LESPADÉ, P et al, 1984; ) a presença da banda G'<sub>1</sub> pode indicar a presença de grafeno ou de carbono 2D, sendo que o fator que os diferenciam é a largura a meia altura da banda G'. Para a grafite 2D a largura é em torno de 50 cm<sup>-1</sup> e para o grafeno a largura é em torno de 20 cm<sup>-1</sup>. Para o nódulo de carbono da dissociação do SiC a largura a meia altura é de aproximadamente 45 cm<sup>-1</sup>. Esse resultado sugere que a maior contribuição para a banda D vem da grafite 2D e não da grafite 3D.

#### 6.4. Análise Mecânica

Para a análise mecânica dos materiais compósitos autolubrificantes foram avaliadas a dureza da matriz do compósito, via análise de microdureza Vickers utilizando carga de 100g, e a resistência a tração dos compósitos, em que se quantificou a resistência ao escoamento, resistência máxima e alongamento. Os procedimentos para realização destes ensaios foram detalhados no capítulo intitulado procedimento experimental. Os ensaios foram realizados nas três matrizes utilizadas neste trabalho, sendo elas Fe+0,6C, Fe+0,6C+4Ni e Fe+0,6C+4Ni+1Mo, sinterizadas nas 3 diferentes temperaturas, 1100, 1150 e 1200° C. Os resultados estão apresentados na Figura 6.29.

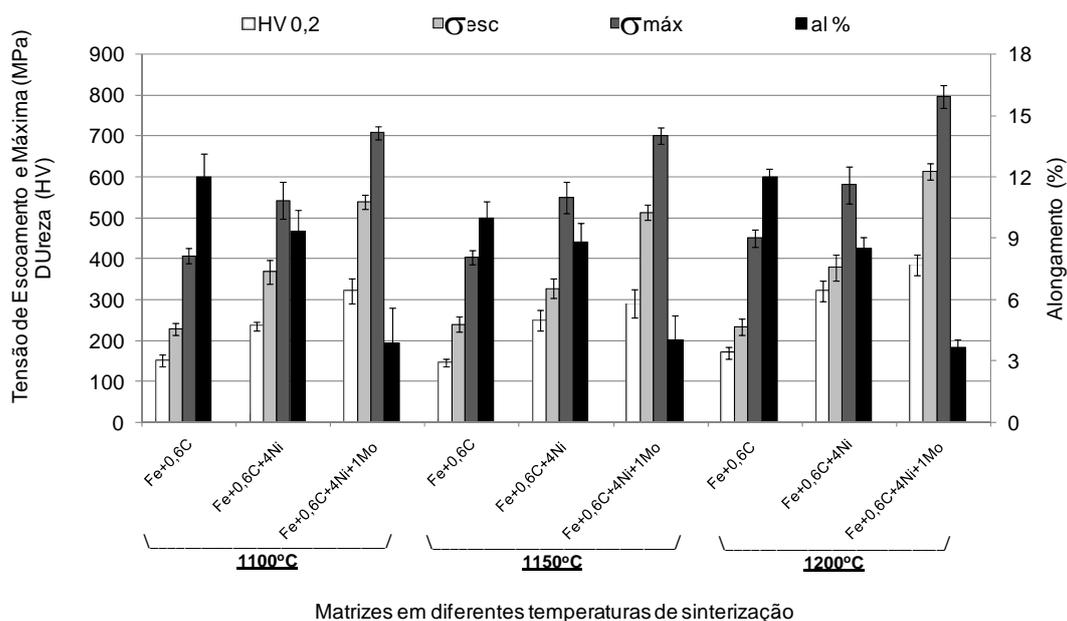


Figura 6.29 - Ensaio mecânico realizado nas três matrizes: Fe+0,6C, Fe+0,6C+4Ni e Fe+0,6C+4Ni+1Mo, sinterizadas nas 3 diferentes temperaturas, 1100, 1150 e 1200° C por 60 minutos.

As propriedades, dureza da matriz, tensão de escoamento e máxima, apresentam o mesmo comportamento para as 3 diferentes temperaturas, ou seja, a liga Fe+0,6C+4Ni+1Mo apresenta propriedades mais elevadas em relação a liga Fe+0,6C+4Ni, que por sua vez é superior a liga Fe+0,6C. Em relação ao valor de alongamento o efeito é inverso, ou seja, a liga Fe+0,6C apresenta maior valor em relação a liga Fe+0,6C+4Ni que por sua vez apresenta valor superior a liga Fe+0,6C+4Ni+1Mo. Este comportamento já era esperado em função dos elementos de liga escolhidos para a realização deste trabalho. O uso do níquel como elemento de liga, com formação de solução sólida substitucional com o ferro, melhora a resistência mecânica e preserva a ductilidade. Já o molibdênio também melhora as propriedades mecânicas e a temperabilidade das ligas ferrosas.

Para a produção das ligas foram utilizados pós elementares de ferro, níquel e molibdênio. Tendo em vista a baixa difusividade dos elementos de liga Ni e Mo no ferro nas temperaturas mais baixas de sinterização, conforme mostrado na Tabela 6.5 é esperado uma melhora das propriedades mecânicas com a elevação da temperatura de sinterização em função de uma maior homogeneidade microestrutural das ligas. Embora o pó de Mo utilizado tenha tamanho de partícula com 90% abaixo de 5,5 μm, algumas

partículas apresentam tamanho de partícula de até 30  $\mu\text{m}$  (Figura 6.30); este fato contribui para uma heterogeneidade das ligas contendo Mo, sinterizadas em baixas temperaturas. No entanto, para a temperatura de 1200° C já não são encontradas partículas de Mo na matriz ferrosa.

Tabela 6.5 - Coeficientes de difusão dos elementos de liga nas diferentes temperaturas de sinterização (GALE W F, TOTEMEIER, T C, 2004).

Sistema	Temperatura (° C)	Coeficiente de difusão ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
Fe→Fe	1100	$5,88 \times 10^{-16}$
Fe→Fe	1150	$1,53 \times 10^{-15}$
Fe→Fe	1200	$3,74 \times 10^{-15}$
C→Fe	1100	$5,35 \times 10^{-11}$
C→Fe	1150	$8,44 \times 10^{-11}$
C→Fe	1200	$1,29 \times 10^{-10}$
Ni→Fe	1100	$1,30 \times 10^{-15}$
Ni→Fe	1150	$3,06 \times 10^{-15}$
Ni→Fe	1200	$6,81 \times 10^{-15}$
Mo→Fe	1100	$2,68 \times 10^{-15}$
Mo→Fe	1150	$5,61 \times 10^{-15}$
Mo→Fe	1200	$1,12 \times 10^{-14}$
Si→Fe	1100	$8,87 \times 10^{-14}$
Si→Fe	1150	$1,80 \times 10^{-13}$
Si→Fe	1200	$3,48 \times 10^{-13}$

Obs: valores para difusão no ferro-gama.

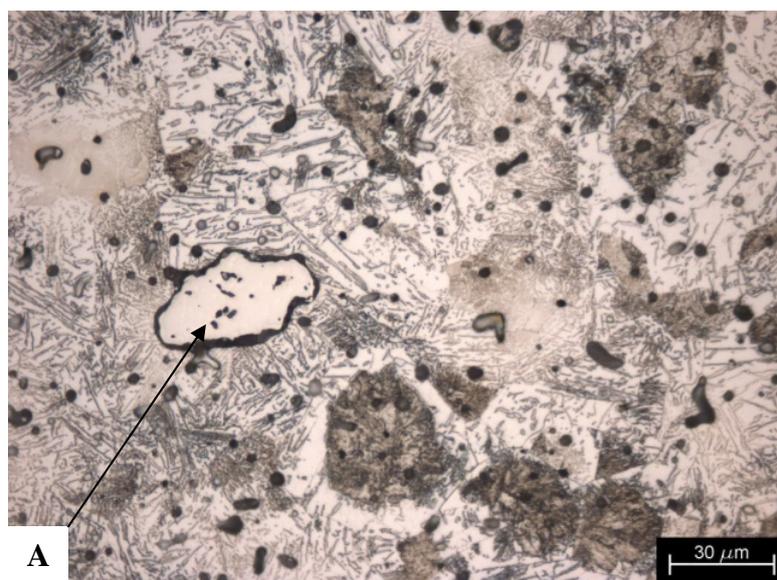


Figura 6.30 – Micrografia da liga Fe+0,6C+4Ni+1Mo, sinterizada na temperatura de 1100° C por 60 minutos em processo PADS.

Na Figura 6.31 é apresentado o efeito nas propriedades mecânicas do compósito da adição de SiC na matriz Fe+0,6C sinterizado na temperatura de 1100° C por 60 minutos.

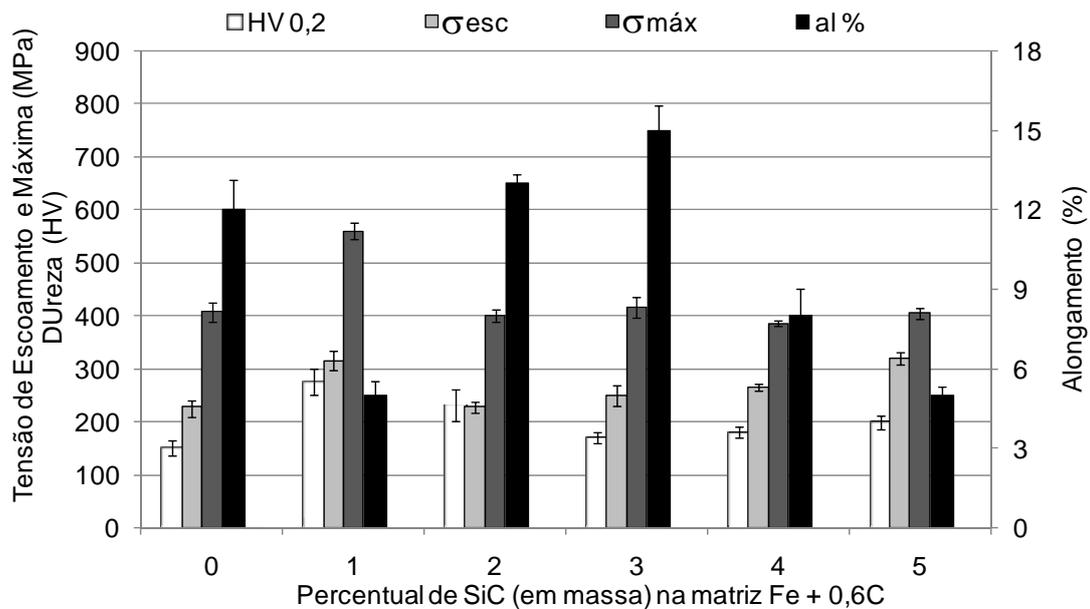


Figura 6.31 - Resistência à tração, dureza e alongamento, das amostras sinterizadas em 1100° C. Fe + 0,6 C + variável teor de SiC em massa.

As propriedades de dureza, tensão de escoamento e resistência à tração aumentam com a adição de 1% de SiC. Depois passam a diminuir e quando é ultrapassado o valor de 3%SiC, passam novamente a aumentar. O alongamento segue uma tendência inversa, tendo seu ponto máximo para o teor de 3% de SiC.

A adição de SiC afetou a resistência mecânica de duas formas:

a) O aumento da resistência mecânica através do endurecimento da matriz metálica, principalmente, pela dissolução na liga do elemento Si (uma parte dos átomos de C também dissolvem na matriz, principalmente na primeira etapa do processo de dissociação das partículas SiC, até a estabilização da ferrita);

b) a diminuição da resistência mecânica, como consequência da formação de nódulos de grafita durante o processo de sinterização, que diminui o grau de continuidade da matriz metálica.

Este fato pode ainda ser reforçado através da análise das microestruturas das amostras que apresentam o teor de 3% de SiC a estabilização praticamente total da fase ferrita, sendo que para teores menores tem a presença de perlita na matriz, o que justifica a maior resistência em conjunto com o endurecimento por solução sólida do Si. E para teores maiores que 3% de SiC, uma nova elevação das propriedades em função do efeito no endurecimento da ferrita pelo Si. Na Figura 6.32, que mostra a influencia de alguns elementos de liga e seu teor em solução sólida sobre a dureza, pode se observar que o Si é um dos elementos que promovem maior endurecimento da matriz ferrítica por solução sólida substitucional.

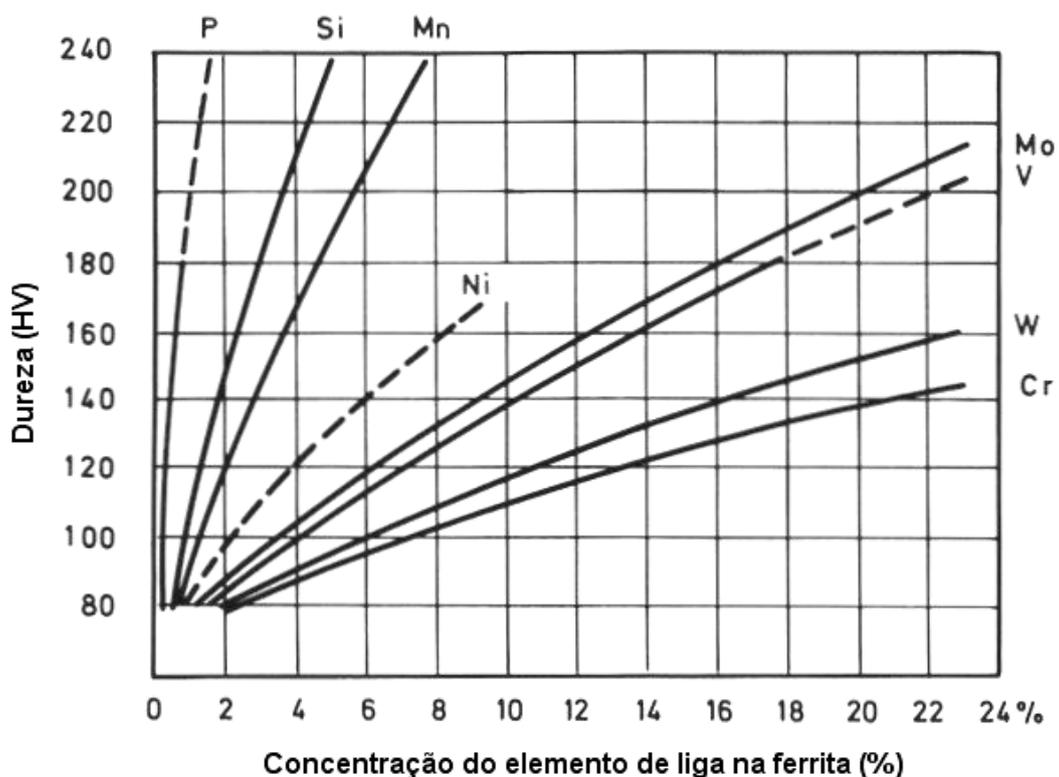


Figura 6.32- Efeito endurecedor de elementos de liga na ferrita (THELNING, 1984).

Nas Figuras 6.33 e 6.34 é mostrado o efeito nas propriedades mecânicas do composto, da adição de SiC na matriz Fe+0,6C. As ligas foram sinterizado na temperatura de 1100 e 1200° C respectivamente, ambos por 60 minutos.

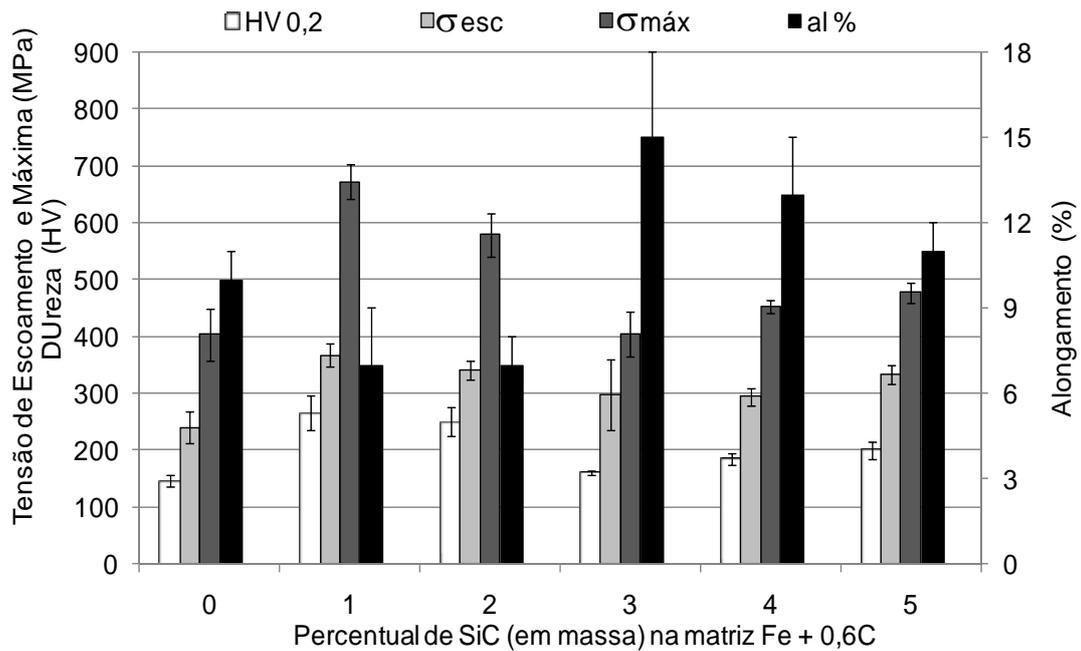


Figura 6.33: Resistência à tração, dureza e alongamento, das amostras sinterizadas em 1150° C. Fe + 0,6 C + variável teor de SiC em massa.

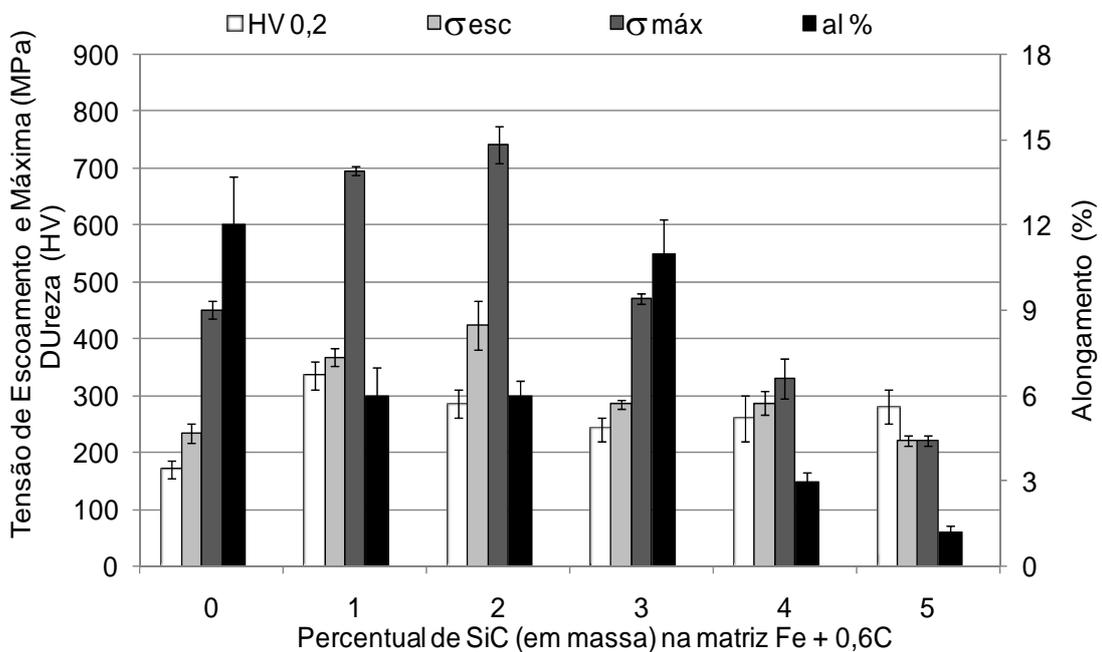


Figura 6.34: Resistência à tração, dureza e alongamento, das amostras sinterizadas em 1200° C. Fe + 0,6 C + variável teor de SiC em massa.

As propriedades aumentam com a adição de SiC para estas temperaturas de sinterização atingindo no entanto para esta duas temperaturas um ponto máximo em 2% de SiC. Este fato pode estar relacionado pela melhor homogeneização da liga em função da maior difusividade do Si em temperaturas mais elevadas. Para a temperatura de 1150° C, ocorre diminuição até o ponto mínimo em 3% de SiC para após ocorrer a elevação das propriedades. Este também não é o ponto mínimo para as ligas sinterizadas em 1200° C devido a estrutura em linha dos nódulos formados para os teores de 4 e 5 % de SiC (Figura 6.14) que afetam a continuidade da matriz reduzindo com isto as propriedades mecânicas do compósito.

A resistência mecânica e a dureza destes aços sinterizados foi melhorada através da adição de elementos de liga, como pode ser visto na Figura 6.35, que apresenta a resistência à tração, dureza e alongamento dos aços sinterizados em que os elementos Ni (4% em massa) e Mo (1% em massa) foram adicionadas à liga Fe+0,6C+3SiC. A elevada resistência à tração e dureza dos aços sinterizados contendo 4Ni+1Mo é devido a microestrutura martensítica formada após a sinterização (ver Figura 6.19). Os valores maiores de dureza e resistência à tração encontrados para as amostras sinterizadas a 1200° C, em comparação com a da liga sinterizada a 1150° C são essencialmente devido ao maior grau de homogeneidade das ligas sinterizadas nesta temperatura mais elevada, como já discutido anteriormente.

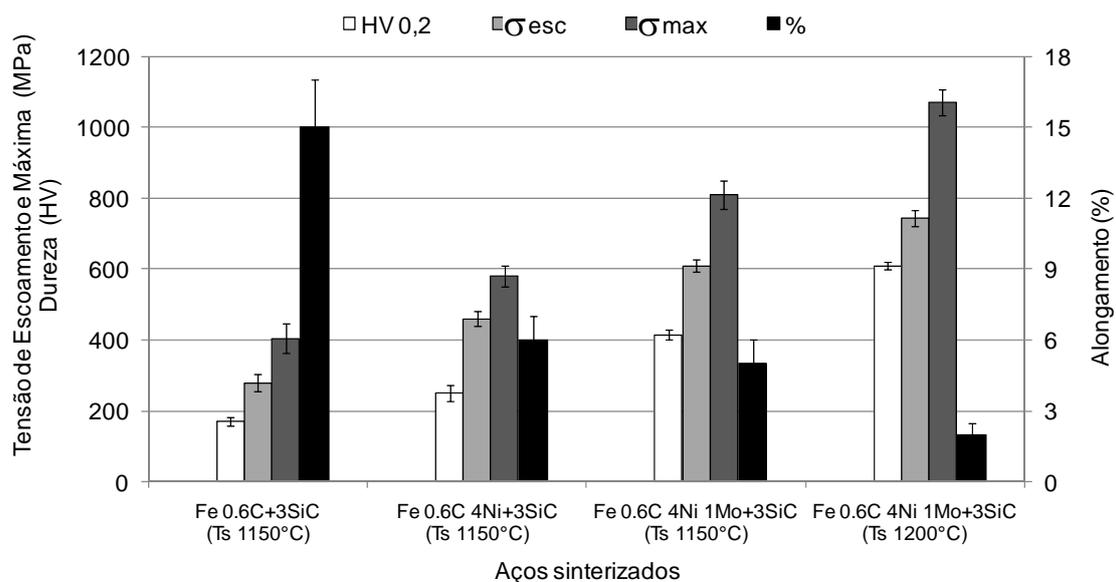


Figura 6.35: Resistência à tração, dureza e alongamento medidos nos seguintes aços sinterizados: Fe + 0,6 C + 3Si, Fe + 0,6 C + 4 Ni + 3 SiC e Fe + 0,6 C + 4Ni + 1 Mo + 3 SiC (percentuais em massa).

Os compósitos autolubrificantes disponíveis comercialmente, como ligas de bronze e níquel contendo lubrificante sólido possuem resistência máxima de 300 MPa (PARUCKER, M L, 2007, METAL PÓ, 2008, RK, 2009), enquanto que os compósitos desenvolvidos no presente trabalho, gerados pela dissociação de partículas de SiC, possuem resistência à tração superior a 1.000 MPa e dureza superior a 600 HV. Estas propriedades podem ainda serem melhoradas otimizando o teor e o tipo de elementos de liga utilizados.

Cabe ressaltar que a metodologia proposta para a obtenção um compósito autolubrificante de elevada resistência mecânica mostrou adequada pois os valores pretendidos foram atingidos, no que se diz respeito às propriedades mecânicas. Com isto se comprova que a dissociação de partículas precursoras de lubrificante sólido (neste trabalho o SiC) é uma rota altamente promissora para a obtenção deste tipo de material.

Como as propriedades mecânicas foram atingidas, no que se diz respeito às metas propostas pelo modelo, é necessário se avaliar ainda as propriedades tribológicas para se verificar se estes materiais atingem o último requisito para serem denominados de materiais volumétricos para lubrificação sólida. Para atingir a meta, o coeficiente de atrito deve ser menor que 0,2 e taxa de desgaste de  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm (MIYOSHI, K, 2001). Estes pontos são avaliados no próximo capítulo.

### **6.5. Análise Tribológica**

Para a avaliação tribológica dos compósitos desenvolvidos é necessário primeiro se definir qual o ensaio mais adequado. Além do tipo de ensaio as condições nas quais serão realizados estes ensaios também são fundamentais. Várias configurações tribológicas são de uso comum para a avaliação de atrito e desgaste. Como exemplos de ensaios rotativos têm as configurações pino sobre disco, bloco sobre anel e quatro esferas. Esses testes podem ser utilizados em condições de movimento unidirecional ou rotativo e, em geral, as principais desvantagens destes testes rotativos são que os componentes reais não podem ser testados, pode ocorrer um contato não conforme e as características superficiais dos componentes podem ser afetadas. Com isto a

configuração que proporciona um movimento alternativo se mostra mais promissora para estas análises. A principal vantagem destes ensaios são que componentes reais podem ser avaliados e principalmente as características superficiais podem ser preservadas (FRIDRICI V, et al, 2003). Como configuração destes ensaios a geometria esfera sobre plano ou cilindro são as mais utilizadas, pois essas configurações facilitam a montagem e a avaliação do desgaste do corpo e contra corpo (TUNG SC, et al, 2001). Por estas considerações optou-se por um ensaio com movimento alternativo na configuração esfera sobre plano, sendo o compósito sinterizado o plano.

Os ensaios foram divididos em duas etapas. Na primeira foram realizados ensaios de durabilidade conforme modelo proposto e certificado por De Mello em 2006. A durabilidade da superfície foi definida como o trabalho ( $Nm = \text{força aplicada} \times \text{distância de deslizamento}$ ) em que o valor do coeficiente de atrito não ultrapasse os valores limites para a lubricidade a seco (coef. de atrito  $< 0,2$ ). Após a avaliação do desempenho dos compósitos sinterizados nos testes de durabilidade foi definido as condições de ensaio para se avaliar com isto o coeficiente de atrito e desgaste dos materiais e contra corpo.

O método de avaliação da durabilidade desenvolvido por De Mello em 2006, consiste em um método de carregamento incremental. A durabilidade da superfície foi determinada aumentando a carga normal em um valor definido em cada intervalo de tempo constante. Com esta metodologia de ensaio, desenvolvida por De Mello, pode-se determinar a carga máxima que os materiais suportam para este sistema tribológico, além de se ter um ensaio de tempo reduzido.

A apresentação dos resultados dos ensaios tribológicos foi dividida em duas etapas, a primeira da análise da durabilidade e a segunda da taxa de desgaste dos materiais desenvolvidos. Os resultados são apresentados e discutidos nos próximos itens.

### **6.5.1 Análise da Durabilidade dos Compósitos Sinterizados.**

Para estes ensaios se avaliou a durabilidade da superfície. Foram realizados os incrementos de carga de 7 N a cada 10 minutos. Ao longo do ensaio foram monitoradas as forças normais e tangenciais e, com isto, determinado o coeficiente de atrito. Foi monitorado também o potencial elétrico de contato, indicador da presença de compostos

tribo químicos isolantes no contato. Na Figura 6.36 é apresentada uma curva típica de durabilidade das ligas Fe+0,6C+1SiC e Fe+0,6C+5SiC, sinterizadas na temperatura de 1150° C por 60 minutos.

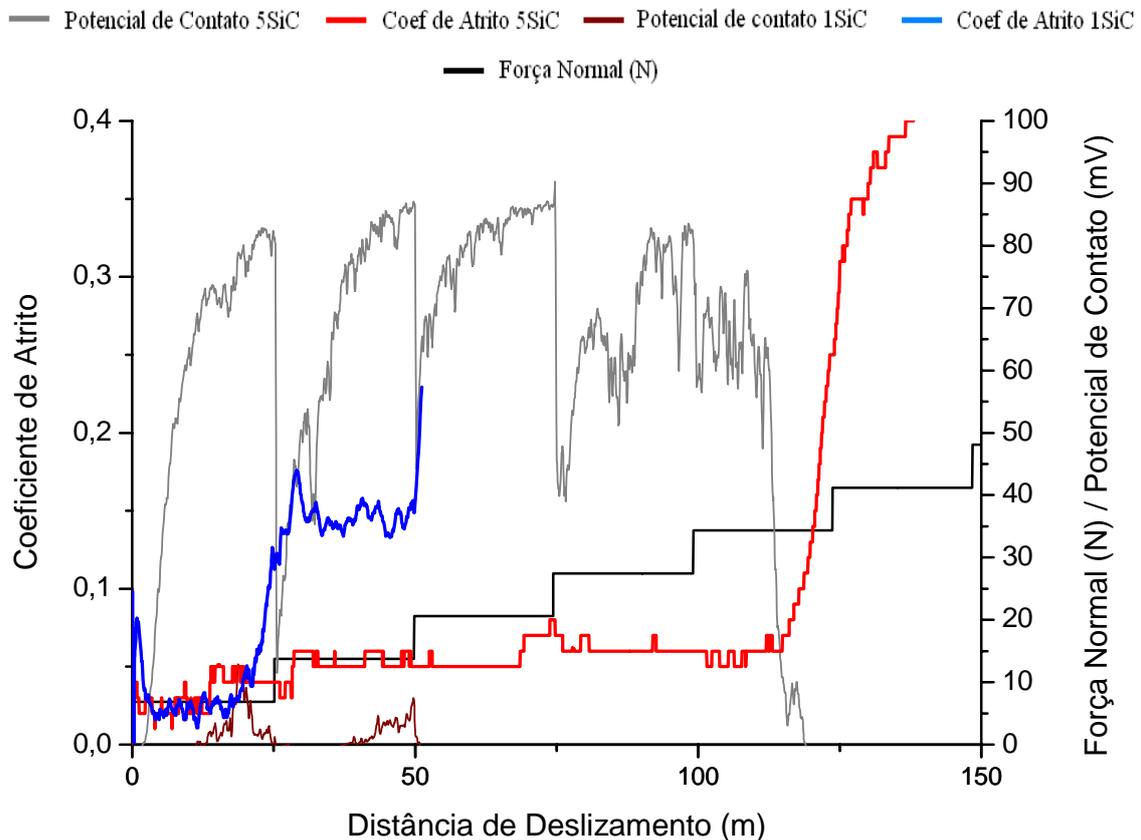


Figura 6.36 - Curva típica de durabilidade. Coeficiente de atrito e potencial de contato para as ligas Fe+0,6C+1SiC e Fe+0,6C+5SiC, sinterizadas em 1150° C por 60 minutos.

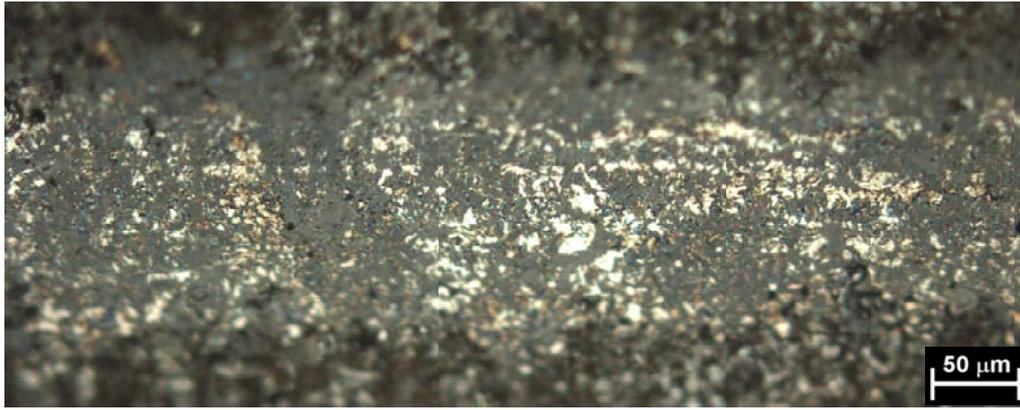
Para o teor de 1% de SiC o coeficiente de atrito já se apresenta baixo, com valor de aproximadamente 0,04, porem a durabilidade é bastante baixa, pois o coeficiente se eleva já na primeira carga aplicada devido a pouca quantidade de lubrificante gerado da dissociação de 1% de SiC. Para o teor de 5% de SiC, o coeficiente de atrito inicia em torno de 0,04 para depois ficar praticamente constante no valor de 0,07 até ser aplicado o quinto incremento de carga que corresponde a 35 N. Estes dois valores de coeficiente de atrito indicam que o compósito sinterizado apresenta característica de ser um material lubrificante sólido no que se diz respeito ao coeficiente de atrito, pois seu valor

fica abaixo de 0,2. A durabilidade neste regime de lubricidade fica claramente evidenciada que sofre influência do teor de SiC adicionado a liga.

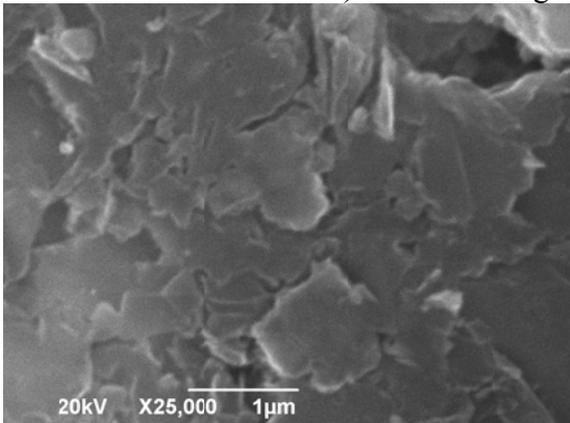
Analisando a curva de potencial de contato, para o teor de 1% de SiC, percebe-se que inicialmente os valores são bastante baixos, característicos de contatos metal-metal e, na seqüência, aumentam sem um padrão constante para na seqüência reduzirem para praticamente zero. Este comportamento mostra que não se tem lubrificante suficiente para formar uma tribo camada na interface. Porém, para a liga com 5% de SiC percebe-se nitidamente um comportamento sistêmico do potencial de contato. Inicialmente o valor se elevada, indicando a formação de uma tribo camada na interface. Ao se realizar o incremento de carga, passando de 7 para 14 N ocorre a redução, praticamente instantânea do potencial de contato, indicando que a tribo camada foi rompida para, na seqüência, formar-se novamente como indicado pelo aumento do potencial de contato. Este efeito ocorre para os outros incrementos de carga até se atingir os 35 N quando o potencial de contato atinge valores próximos a zero e o coeficiente de atrito se eleva para valores que extrapolam o valor limite fixado de 0,2, não retornando mais para abaixo deste valor ao longo do ensaio.

Na Figura 6.37 é mostrada a marca de desgaste da liga Fe+0,6C+5SiC de um ensaio tribológico que foi interrompido na segunda carga (14 N), ou seja, o ensaio se interrompeu no regime de lubricidade, com coeficiente de atrito abaixo de 0,2.

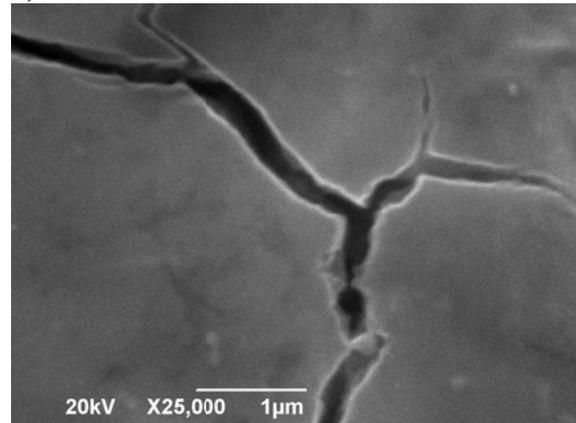
Na Figura 6.37(a), é visualizada a marca de desgaste, obtida por microscopia ótica. As regiões em tons de cinza são formadas por carbono, conforme melhor visualizada nas imagens (b) e (c), obtidas por MEV e comprovadas por análises de espectroscopia Raman (d). Vale salientar que a análise da formação de uma tribo camada não é trivial e necessita de técnicas muito mais elaboradas, extrapolando os objetivos deste trabalho.



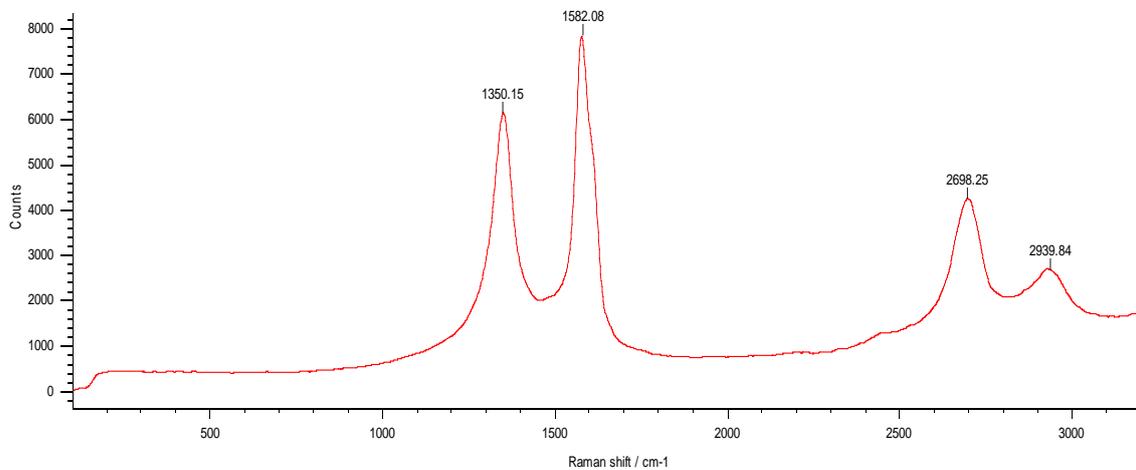
a) Marca de desgaste, obtida via MO.



b) Detalhe marca de desgaste, via MEV



c) Detalhe marca de desgaste, via MEV



d) Espectro Raman na marca de desgaste da amostra.

Figura 6.37 – Detalhe da formação de uma tribo camada na superfície do material. (a), (b) e (c), imagem da marca de desgaste e (d) espectro Raman da marca de desgaste.

Como os resultados de coeficiente de atrito se mostram abaixo dos valores limites para denominar o compósito sinterizado de material volumétrico lubrificante sólido, foram avaliados o coeficiente de atrito e durabilidade das ligas com diferentes teores de SiC e sinterizados em diferentes temperaturas. Porém, uma análise geral das

curvas de coeficiente de atrito das diferentes ligas demonstram que a utilização do critério de interrupção do ensaio quando o valor ultrapassa 0,2, não foi o mais adequado. Isto porque para alguns materiais o limite de 0,2 foi ultrapassado para logo na sequência retornar para o valor abaixo deste limite. Este fato iria gerar uma análise prematura do valor da durabilidade, uma vez que esta oscilação pode estar correlacionada com a adaptação da tribo camada (formação e rompimento). Desta forma definiu-se como final da durabilidade do material quando o valor ultrapassar o limite de 0,2 e ficar acima deste limite por uma distância de deslizamento superior a 7,5 metros. Este critério foi definido pela análise geral das curvas que mostraram que a maioria das oscilações ocorre para valores de deslizamento menores que 7,5 metros. Na Figura 6.38 é apresentado este comportamento para a liga Fe+0,6C+3SiC, sinterizada em 1100° C.

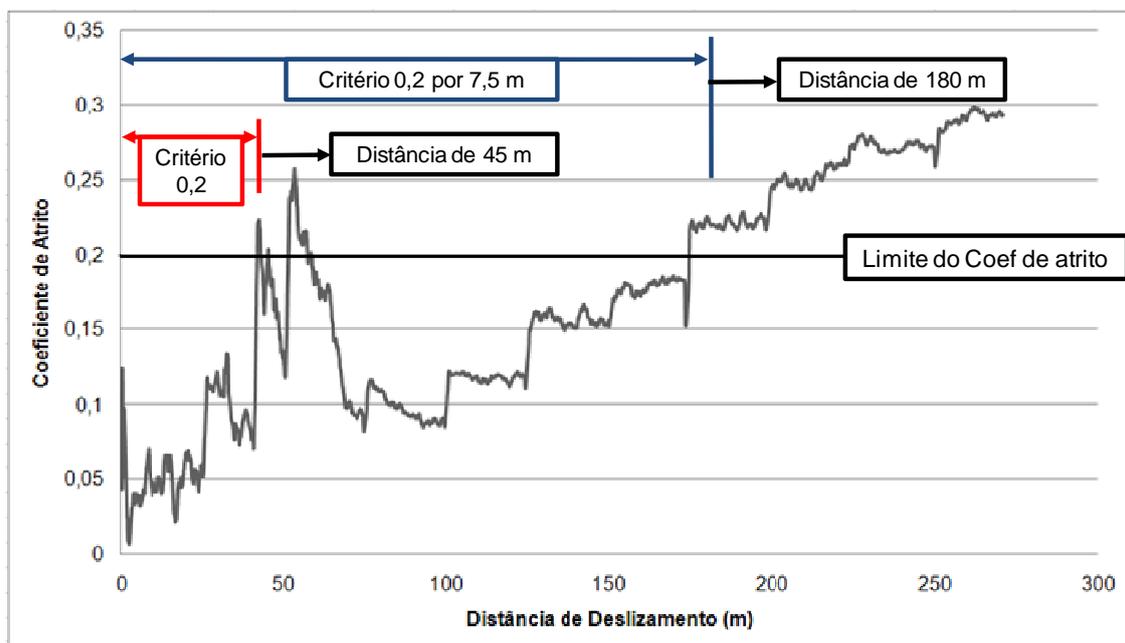


Figura 6.38 - Critério para interrupção do ensaio e determinação da durabilidade.

Definido os critérios para se determinar a durabilidade foram realizados ensaios com incrementos de cargas para a liga Fe+0,6C com teores de 1, 2, 3, 4 e 5 % de SiC, em massa, sinterizados nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200° C, todos por 60 minutos. As curvas de coeficiente de atrito e durabilidade podem ser visualizadas nas Figuras 6.39, 6.40 e 6.41. Para a liga Fe+0,6C+5%SiC não foi possível realizar os ensaios pois a amostra não apresentou uma superfície adequada, devido ao empenamento ocasionado pela formação de fase líquida conforme já discutido no item 6.1

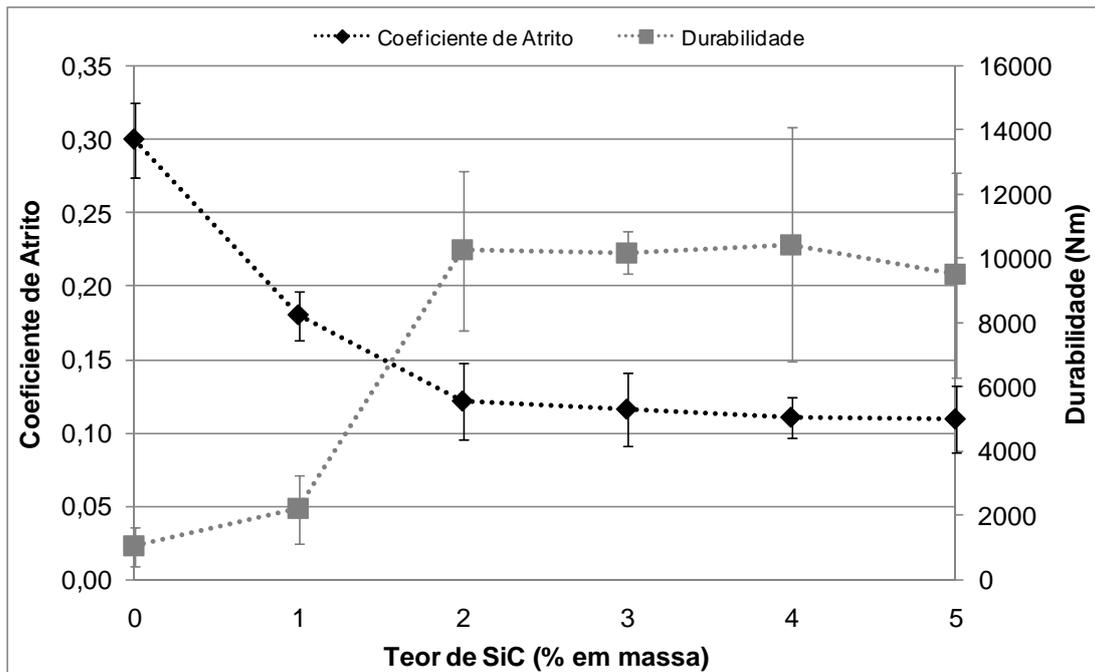


Figura 6.39: Coeficiente de atrito e Durabilidade em função do percentual em massa de SiC adicionado a matriz Fe + 0,6 C + XSiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %), sinterizada a 1100° C.

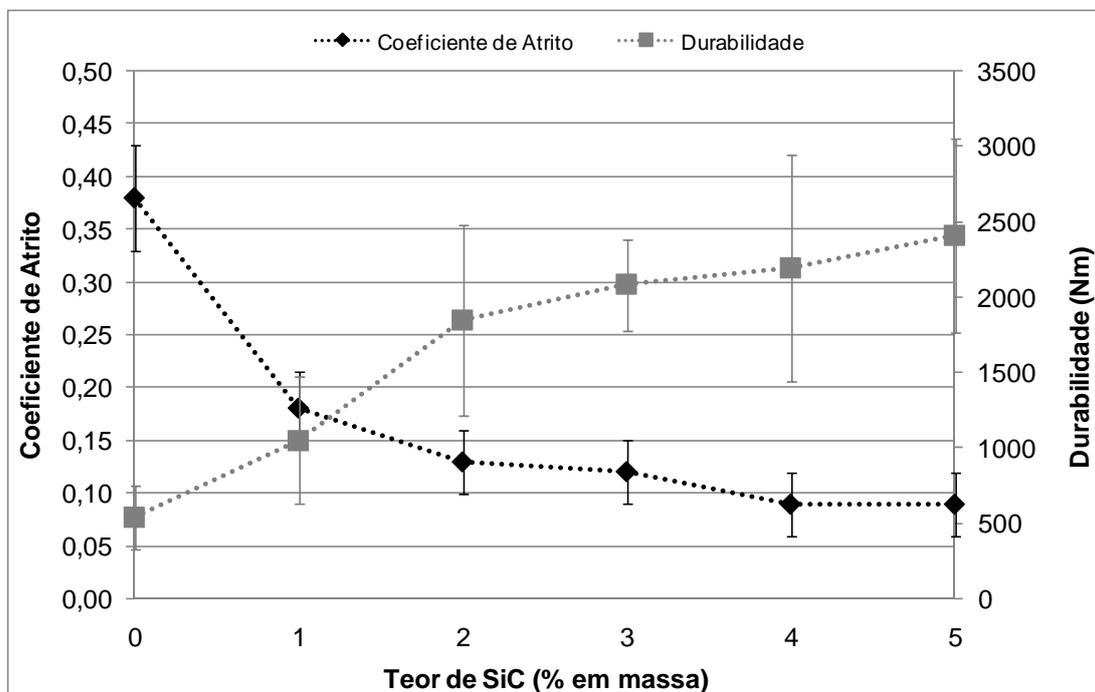


Figura 6.40: Coeficiente de atrito e Durabilidade em função do percentual em massa de SiC adicionado a matriz Fe + 0,6 C + XSiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %), sinterizada a 1150° C.

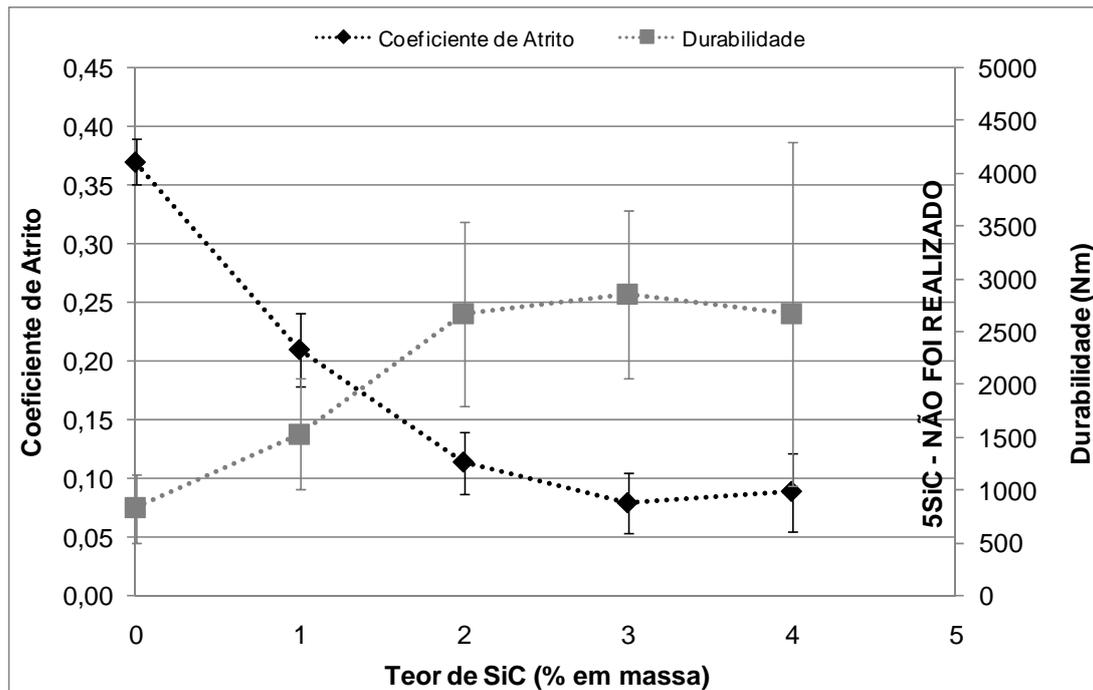


Figura 6.41: Coeficiente de atrito e Durabilidade em função do percentual em massa de SiC adicionado a matriz Fe + 0,6 C + XSiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %), sinterizada a 1200° C.

Como se pode verificar, não é necessário introduzir grandes quantidades de lubrificante sólido a fim de diminuir o coeficiente de atrito. Para as 3 temperaturas de sinterização o coeficiente de atrito ficou abaixo de 0,2 para teores de SiC de 2%, praticamente estabilizando para teores iguais ou maiores que 3% de SiC.

Para o teor de 1% de SiC já se encontra o coeficiente de atrito abaixo de 0,2, embora pela análise microestrutural não foi encontrada a formação de nódulos de grafita no interior do material. Porém, uma análise da superfície da amostra utilizando MEV com EDS, indicou a formação de algumas regiões ricas em carbono, conforme visualizada na Figura 6.42. Este fato explica o motivo desta liga apresentar coeficiente de atrito baixo, porém de baixa durabilidade (sempre em torno de 2x menor do que para o teor de 2% de SiC). Estas regiões ricas em carbono tornam o atrito baixo no início; porém, como não se possui nódulos para realimentar a formação de uma tribo camada, a durabilidade é baixa. Para os teores iguais e superiores a 2% de SiC é encontrado tanto carbono na superfície quanto nódulos no interior do material.

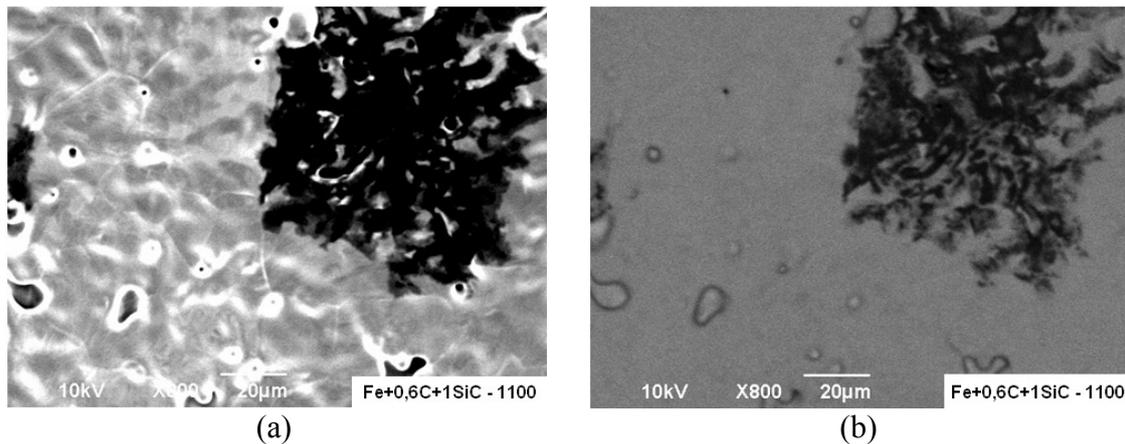


Figura 6.42 - Imagem, obtida por MEV, da superfície da liga Fe+0,6 C+1%SiC. (a) Imagem SE e (B) imagem BSE, retro espalhada, identificando na região escura elementos de baixo peso molecular, neste caso C, identificado pela micro sonda.

A durabilidade das ligas apresentou um comportamento similar para os diferentes teores de SiC em uma mesma temperatura. Valores que se elevam até o teor de 2-3% de SiC para após estes valores praticamente estabilizarem. Porém, se comparando a durabilidade de uma liga em diferentes temperaturas ocorrem variações significativas. Para as temperaturas de 1150 e 1200° C a durabilidade mostrou valores máximos entre valores médios de 2.500 e 3.000 Nm. Já para a temperatura de 1100° C a durabilidade atingiu valores médios de até 10.000 Nm. Este efeito de apresentar durabilidade aproximadamente 3x maior para as temperaturas de 1100° C pode estar relacionado a dois fatores:

a) uma maior porosidade das ligas nesta temperatura, em torno de 13%, ou seja 60% maior que em relação as temperaturas de 1150 e 1200° C (que apresentam valores similares). Como se tem maior quantidade de poros, este poros podem servir como reservatório do carbono que foi retirado dos nódulos, resultando no final em um maior percentual de carbono na interface e num menor livre caminho médio, facilitando com isto a realimentação para a formação da tribo camada;

b) como identificado nas análises microestruturais, o SiC para a temperatura de 1100° C e 60 minutos, tempo de sinterização das ligas, não é completamente dissociado. Como se mantém partículas duras de SiC no composto ferroso, estas partículas podem dar suporte mecânico ao material minimizando a deformação plástica e o selamento dos estoques de lubrificante.

c) Os dois fatores podem também estar contribuindo em conjunto, sendo que estudos mais aprofundados são necessários para se identificar os fenômenos de formação da tribo camada, que como já citado, extrapola os objetivos deste trabalho.

Outro ponto importante é que para as 3 temperaturas a durabilidade se mostrou com menor variação sempre para o teor de 3% de SiC.

### 6.5.2 Análise da taxa de desgaste dos compósitos autolubrificantes.

Após a análise da durabilidade das ligas foram realizados ensaios com condições constantes para determinar o coeficiente de atrito e taxa de desgaste das ligas, bem como, do contra corpo utilizado no ensaio tribológico. Para esta etapa foram utilizadas as ligas descritas na Tabela 6.6. Os parâmetros utilizados nos ensaios foram:

- ✓ Carga de 7 N;
- ✓ Amplitude: 10 mm;
- ✓ Frequência: 2 Hz;
- ✓ Tempo: 1 hora;
- ✓ Contra corpo: esfera de aço AISI 52100 de 5 mm de diâmetro;
- ✓ Lubrificação: Sem;
- ✓ Temperatura e umidade: ambientes.

Tabela 6.6 - Ligas utilizadas para realização dos ensaios em carga constante.

Liga	Temperatura de sinterização (° C)
Fe+0,6C+3SiC	1150
Fe+0,6C+4Ni+3SiC	1150
Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC	1150

A Figura 6.43 mostra o coeficiente de atrito das ligas descritas na Tabela 6.6.

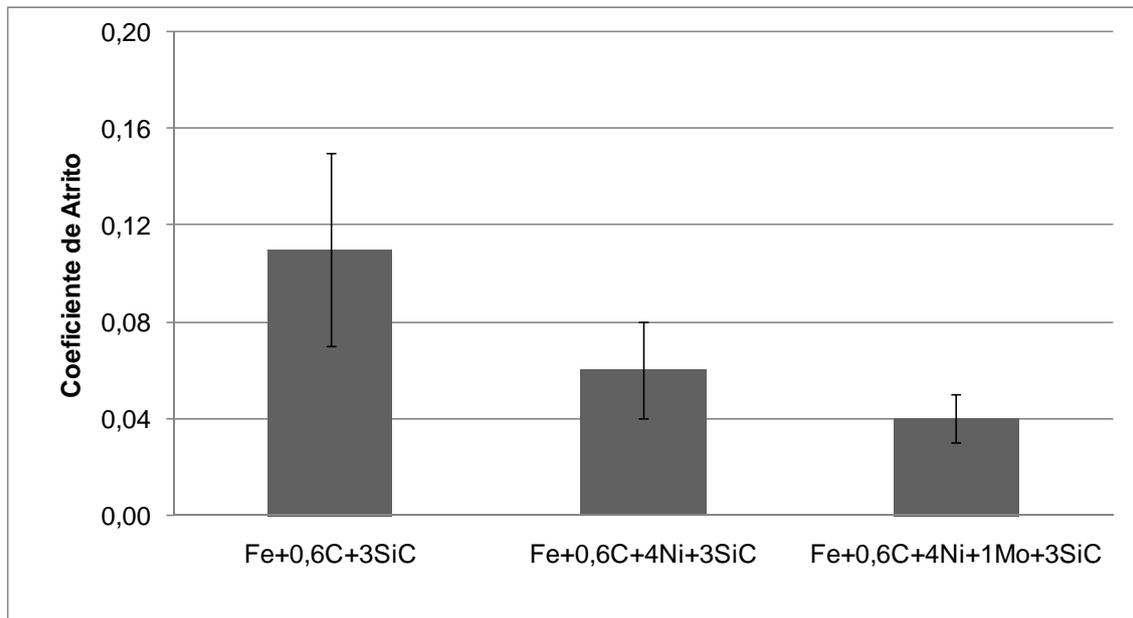


Figura 6.43 - Coeficiente de atrito das ligas Fe+0,6C+3SiC, Fe+0,6C+4Ni+3SiC e Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC, sinterizadas na temperatura de 1150° C por 60 minutos.

A medida que se aumenta a dureza das ligas pela adição de elementos de ligas, o coeficiente de atrito médio e o desvio padrão diminuem, atingindo o valor de 0,04 para a liga Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC. Este fato pode estar relacionado com a maior dificuldade em ocorrer deformação plástica na matriz evitando, com isto, a redução e/ou selamento da área onde se encontram os nódulos de grafita formados pela dissociação do SiC. A Tabela 6.7 compara o coeficiente de atrito das ligas sinterizadas com o de outros materiais.

Tabela 6.7 – Coeficiente de atrito de diferentes materiais.

Material	Tipo	Coeficiente de Atrito
Fe+0,6C+3SiC	Volumétrico	0,11
Fe+0,6C+4Ni+3SiC	Volumétrico	0,06
Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC	Volumétrico	0,04
Ferro fundido nodular	Volumétrico	0,5
DLC	Revestimento	0,15
Filme de MoS <sub>2</sub>	Revestimento	0,10

O coeficiente de atrito dos compósitos autolubrificantes sinterizados desenvolvidos neste trabalho é até uma ordem de grandeza menor do que o do ferro fundido nodular e até 3 vezes menor de um filme de DLC, que é um dos lubrificantes sólidos comerciais mais utilizados atualmente. Estes resultados indicam que a estrutura dos nódulos de grafita dos aços sinterizados desenvolvidos neste trabalho se mostram adequados para a redução do coeficiente de atrito. A Figura 6.44 apresenta a taxa de desgaste dos compósitos autolubrificantes e do contra corpo utilizado nos ensaios tribológicos.

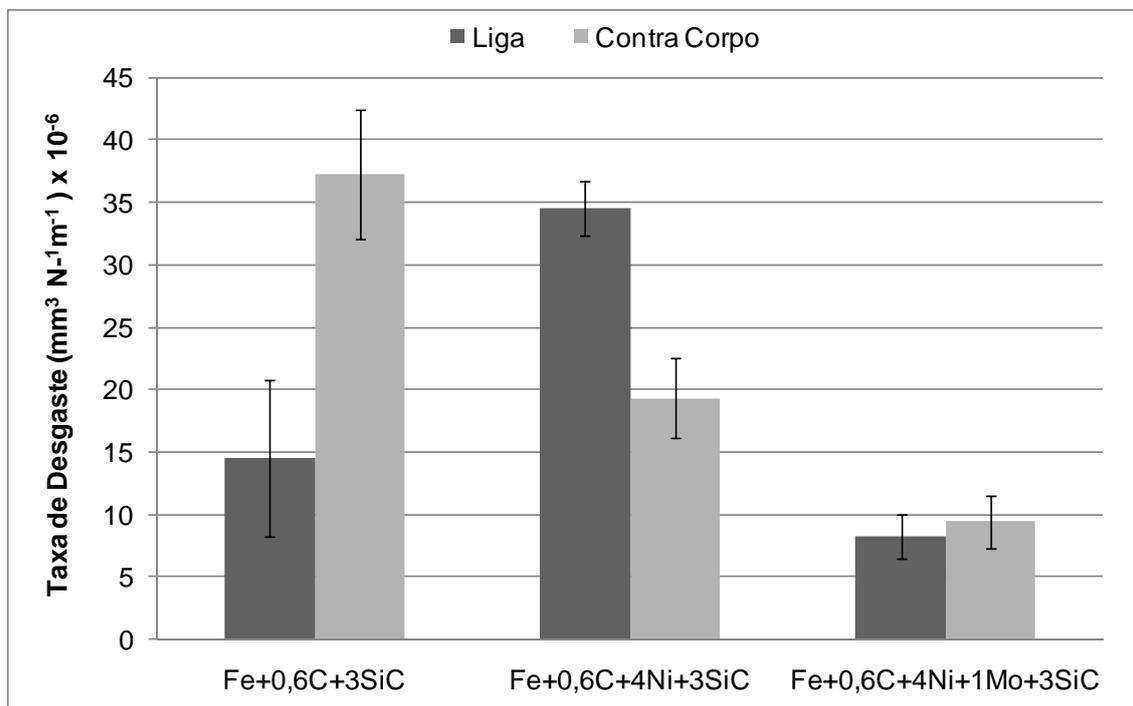


Figura 6.44 - Taxa de desgaste dos compósitos autolubrificantes e dos contra corpo. (Sinterização em 1150° C por 60 minutos).

De forma similar ao coeficiente de atrito, a taxa de desgaste tanto do material quanto do contra corpo diminuem a medida que se eleva a dureza dos materiais com a adição de elementos de liga comparando as ligas Fe+0,6C+3SiC e Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC. A liga Fe+0,6C+4Ni+3SiC apresenta maior taxa de desgaste da amostra e este fato pode estar relacionado a maior percentual de poros e nódulos de grafita deste material em relação as outros conforme visualizado na Figura 6.45.

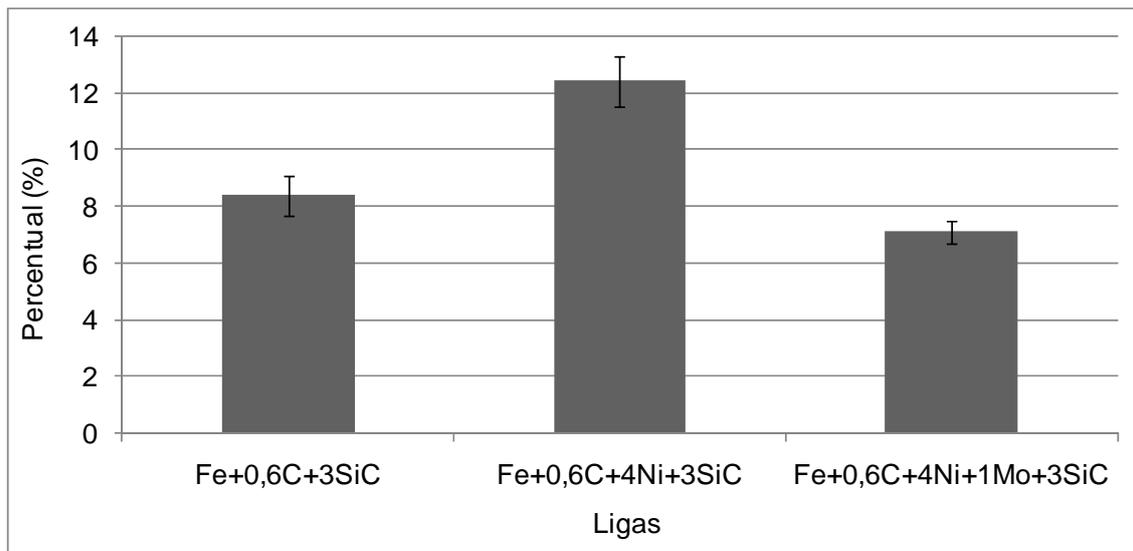
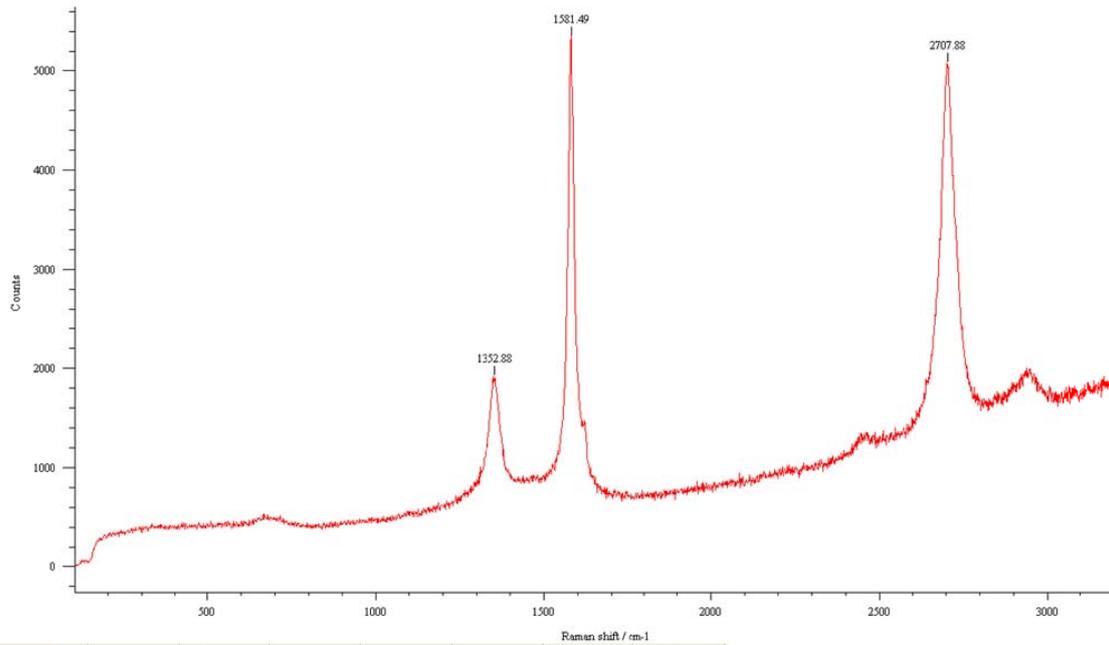
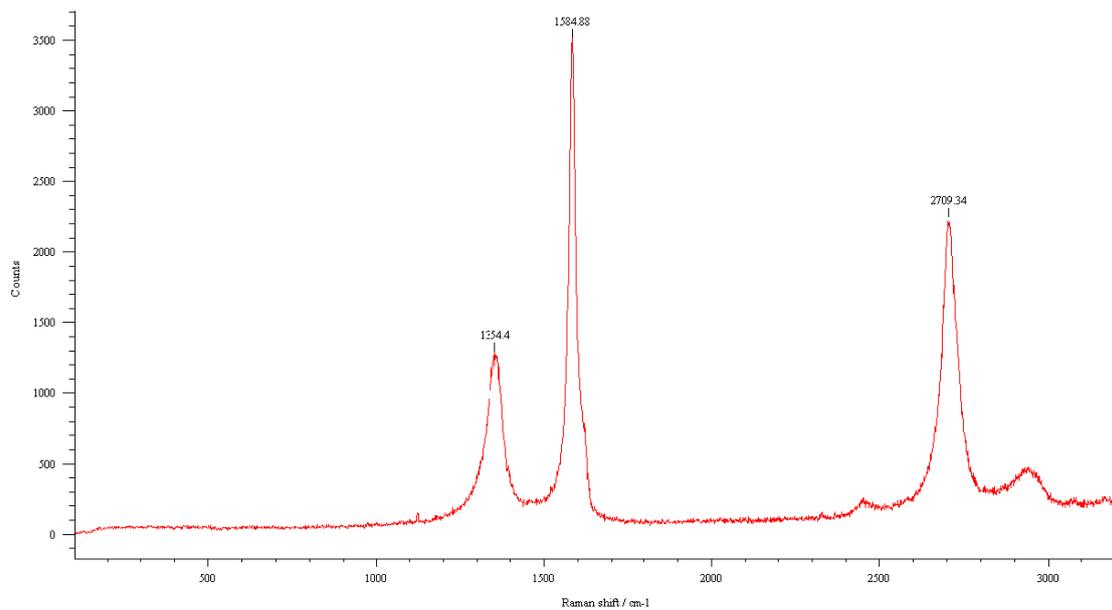


Figura 6.45 – Percentual (poros+nódulos de grafita) das ligas Fe+0,6C+3SiC, Fe+0,6C+4Ni+3SiC e Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC. Todas sinterizadas a 1150° C por 60 minutos.

O menor valor determinado foi de  $8,30 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , caracterizando este aço como um compósito autolubrificante a seco. Cabe salientar que em aplicações tribológicas, onde se deseja evitar o desgaste, é mandatório se analisar o sistema como um todo, ou seja, o par tribológico. Com isto, se verifica que a taxa de desgaste do contra corpo esta na mesma ordem de grandeza do material. Este efeito pode estar correlacionado com a transferência da tribo camada do material para o contra corpo e vice versa, minimizando com isto o desgaste do par tribológico. A Figura 6.46 mostra os espectros Raman obtidos da marca de desgaste do material Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC e do contra corpo utilizado no ensaio.



(a) Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC



(b) contra corpo

Figura 6.46 - Espectros Raman da marca de desgaste: (a) Fe+0,6C+4Ni+1Mo+3SiC e do (b) contra corpo utilizado no ensaio.

Estes resultados indicam a presença de grafita em ambos os materiais, isto é, na marca de desgaste da amostra e do contra corpo utilizado. Porém, como já mencionado, análises mais detalhadas a respeito da formação da tribo camada são necessárias.

## 7. SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.

O presente trabalho teve como objetivo central o desenvolvimento de materiais autolubrificantes a seco volumétricos, de baixo custo, que possuem ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica e ao desgaste, permitindo sua aplicação generalizada na engenharia como componentes mecânicos, diferentemente dos materiais autolubrificantes a seco atualmente em uso. Assim sendo, tanto sob o ponto de vista de resistência mecânica quanto de custo, a classe de materiais que se apresentava como a melhor opção para cumprir a função de matriz do compósito autolubrificante buscado é a classe de aços sinterizados. Conseqüentemente, o foco do trabalho foi centrado no desenvolvimento de um aço sinterizado autolubrificante a seco, utilizando como lubrificante sólido a grafita.

Em função da necessidade de obtenção de elevada resistência mecânica e considerando a baixa resistência mecânica da fase lubrificante sólido, foi considerado de fundamental importância que a matriz do compósito tivesse um elevado grau de continuidade, uma vez que a matriz é a única fase estrutural do compósito, responsável pela resistência. Isto induziu a utilização de baixo percentual volumétrico da fase lubrificante sólido, procurando interromper ao mínimo possível a matriz metálica do compósito. Possuindo um baixo teor de lubrificante sólido, um cuidado especial com a sua distribuição no volume se fazia necessário, ou seja, o livre caminho médio entre as partículas de lubrificante sólido no interior do volume da matriz deveria ser o mais regular possível. Além disso, o seu formato mais adequado seria o esférico, evitando raios de curvatura agudos para diminuir a concentração de tensões na matriz.

Para incorporar partículas de lubrificante sólido no volume de um material sinterizado, ou seja, produzida por metalurgia do pó, teoricamente existem duas possibilidades:

- a) Produzir o material compósito a partir de matéria prima na forma de pós (processamento a partir de pós) e misturar partículas de lubrificantes sólidos não solúveis e não reativas com os pós que formam a matriz do compósito;
- b) Gerar as partículas de lubrificante sólido no interior do material por precipitação ou por reação entre componentes, mediante um tratamento térmico ou durante a sua fabricação primária (processo de fabricação primária).

Misturar as partículas de lubrificante sólido com as partículas metálicas dos pós que deverão formar a matriz durante a sinterização leva a obtenção de uma mistura na qual a distribuição do lubrificante sólido se apresenta, em grande parte, na forma indesejável de camadas interpostas entre as partículas metálicas da matriz, em função da sua baixa tensão de cisalhamento. As camadas de lubrificante sólido interpostas entre as partículas metálicas da matriz diminuem a área total de contatos metal-metal, dificultando a formação de continuidade de matéria entre as partículas metálicas durante a sinterização. Como consequência, o grau de continuidade da matriz metálica estruturante é afetado negativamente, se refletindo em baixa resistência mecânica.

Assim, no presente trabalho optou-se pela segunda possibilidade, ou seja, o desenvolvimento de material autolubrificante pela geração de partículas de lubrificante sólido “in situ” durante a sua sinterização. Foi utilizado, de forma inédita, carboneto de silício como precursor para a geração de nódulos de grafita no volume do aço sinterizado por dissociação do carboneto durante a sinterização de componentes produzidos via moldagem de pós por injeção. Tal possibilidade foi prevista em função de dados termodinâmicos, como energia livre de formação do composto SiC, solubilidade de Si e C na matriz ferrosa e o fato de que o silício possui forte tendência à estabilização da fase  $\alpha$  do ferro, na qual o carbono possui solubilidade muito baixa (valor máximo é 0,022% em massa). Assim, durante a sinterização o Si resultante da dissociação do carboneto de silício enriquece a matriz ferrosa na vizinhança da partícula de carboneto de silício em dissociação, estabiliza a fase  $\alpha$  e, em consequência, o carbono é retido no local de origem onde se encontra a partícula de carboneto em dissociação.

Estudos da cinética de dissociação das partículas de carboneto de silício mostraram que esta é relativamente lenta e que depende fortemente da quantidade de interface estabelecida entre as partículas de pó de SiC e as partículas de pó da matriz ferrosa; conseqüentemente, depende do tamanho de partícula de ambos os componentes da mistura de pós (SiC e pó de ferro). É mandatória utilização de pós relativamente finos (preferencialmente da ordem de 10  $\mu\text{m}$ ). Em vista destes resultados, chegou-se a conclusão que o tamanho de partícula recomendável é igual ao tipicamente utilizado na moldagem de pós metálicos por injeção. Assim, foi escolhido o processo de moldagem de pós por injeção como técnica preferencial para a produção dos componentes compósitos, ou seja, dos aços sinterizados autolubrificantes a seco.

Conforme esperado, grande parte do carbono liberado na dissociação das partículas de carboneto de silício é retido no volume originalmente ocupado por estas (volume ocupado pelas partículas de SiC na peça em sinterização), levando a obtenção de um aço sinterizado autolubrificante a seco durante a sua sinterização. O carbono resultante da dissociação se apresenta na forma de folhas finas, com espessura na escala nanométrica, relativamente espaçadas entre si e facilmente arrastadas para a interface a ser lubrificada. Grande parte das ligas estudadas possuem coeficiente de atrito especialmente baixo ( $\mu \leq 0,1$ ) com resistência à tração elevada (400 a 1000MPa), sendo que os valores destas propriedades dependem da composição química da matriz (elementos de liga adicionados para aumentar a resistência da matriz), do percentual de carboneto de silício adicionado e dos parâmetros de processamento utilizados. Considerando esta larga faixa de propriedades, pode-se dizer que é possível projetar o aço sinterizado especificamente para cada aplicação particular demandada, ou seja, de acordo com a função de engenharia particular do componente, variando a composição química da matriz, a quantidade de lubrificante sólido (pela variação do teor de carboneto de silício adicionado), e os parâmetros de processamento. Portanto, não se trata de apenas de um material com composição específica, mas de um novo grupo de materiais compósitos autolubrificantes a seco, ou seja, um grupo de aços sinterizados especiais que possuem elevada resistência mecânica associada a um baixo coeficiente de atrito.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

1) A dissociação do carboneto de silício leva à formação de nódulos de carbono (grafita) em uma matriz ferrosa como resultado do efeito da estabilização da ferrita pelo elemento químico Si. Assim, a homogeneidade da distribuição de lubrificante sólido é definida pela homogeneidade da mistura SiC + pó metálico.

2) Os nódulos de grafita formados têm uma forma arredondada e o carbono resultante da dissociação forma folhas de grafite com espessura nanométrica relativamente espaçadas entre si. Esta estrutura de grafite parece ser mais apropriada para a lubrificação sólida.

3) A composição química da matriz ferrosa interfere na cinética de dissociação, pois a solubilidade dos elementos resultantes da dissociação, bem como seu coeficiente de difusão na matriz ferro é influenciada pela presença de outros elementos de liga na matriz. Conseqüentemente, o teor de Si necessário para a estabilização da fase  $\alpha$  e tempo necessário para que isto ocorra, também dependem da composição química da matriz. Isto se manifesta na quantidade de grafita retida nos nódulos, pois influencia a quantidade de carbono absorvida pela matriz antes da formação da fase  $\alpha$  ao redor das partículas de SiC em dissociação.

4) O coeficiente de atrito diminui drasticamente com a quantidade de nódulos de grafite formados, permitindo obter um aço sinterizado que combine alta resistência mecânica e baixo coeficiente de atrito, apresentando, conseqüentemente, uma maior resistência ao desgaste.

5) Como conseqüência do maior raio de curvatura existente no interior do volume ocupado pelos nódulos (volume do nódulo), são transferidas vacâncias dos poros para o volume ocupado pelos nódulos (efeito de coalescimento). Os poros no presente material são muito menores que os nódulos, devido ao pequeno tamanho de partícula dos pós utilizados para matriz. Logo, possuem raio de curvatura no seu interior menor que os nódulos. Assim, no estágio avançado de sinterização, atinge-se um material sinterizado onde praticamente não há mais poros (espaço vazio), mas apenas com nódulos de grafita. No entanto, o volume ocupado pelos nódulos comporta-se como poro para efeitos de resistência mecânica do compósito.

6) A metodologia de desenvolvimento utilizada no presente trabalho mostrou-se adequada, e pode ser generalizada para a área de materiais autolubrificantes a seco volumétricos.

7) Foi obtido, pela metodologia utilizada, materiais com coeficiente de atrito de 0,05, resistência máxima a tração de 1.000 MPa e taxa de desgaste de  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm (do material e do contra corpo).

8) Este trabalho gerou a patente: Binder, R.; Klein, A. N.; Binder, C.; Ristow Junior, W. Composição de materiais particulados para a formação de produtos autolubrificantes em aço sinterizado, produto em aço sinterizado autolubrificante e processo de obtenção de produtos autolubrificantes em aço sinterizado. Pedido de Patente de número PI 0805606-4, depositado em 15/12/2008.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade deste trabalho se sugere os seguintes itens para pesquisa:

- Estudo mais aprofundado da estrutura da grafita utilizando técnicas mais avançadas de microscopia eletrônica- MET;
- Estudos mais detalhados da tribo camada formada;
- Estudo da utilização de outros precursores (carbonetos e/ou carbonatos);
- Estudos do comportamento tribológico dos materiais desenvolvidos após tratamento térmico, pois possibilita a melhoria das propriedades mecânicas;
- Utilização desta técnica de geração de folhas de grafita para utilização em outras aplicações como polímeros (separação química da matriz – grafita).

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alberti, G., Constantino, U. (1996). "Layered solids and their intercalation chemistry" in: Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vögtle, F. (eds.). *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, v.7, 1-23, Oxford University Press, Oxford.

Binder, R.; Klein, A. N.; Binder, C.; Ristow Junior, W. Composição de materiais particulados para a formação de produtos autolubrificantes em aço sinterizado, produto em aço sinterizado autolubrificante e processo de obtenção de produtos autolubrificantes em aço sinterizado. Pedido de Patente de número PI 0805606-4, depositado em 15/12/2008.

Bonetti A N, Pavanati H C, Maliska, A M. Sinterização Por Plasma De Aços Carbono Na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado, 61º Congresso Anual da ABM, 24 a 27 de julho de 2006 – Rio de Janeiro – RJ.

Cambaz Z G, Yushin G, Osswald S, Mochalin B, Gogotsi Y. Noncatalytic synthesis of carbon nanotubes, graphene and graphite on SiC. *Carbon*, Volume 46, Issue 6, May 2008, Pages 841-849

Carroll B, Gogotsi Y, Kovalchenko A, Erdemir A, McNallan M J, *Tribol. Lett.* 15 (2003) 51.

Carroll B, Gogotsi Y, Kovalchenko A, Erdemir A, McNallan M J, *Proc. NATO Advanced Research Workshop on Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, 2002.

Chieu, T. ; Dresselhaus, M. S.; Endo, M.; Phys. Rev. B. 1982, 26, 5867.

Chung, C. I., Rhee, B. O. Cao, M. Y., Liu, C. X. Requirements of Binder for Powder Injection Molding. Compendium on Metal Injection Molding II, MPIF, 1987, p. 68.

Colpaert, H, Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns; revisão técnica Silva, A L V C. 4 edição, São Paulo, Edgard Blucher, 2008.

Cobos, A, Estudo Da Descarbonetação Durante A Sinterização Por Plasma De Aço Carbono, dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC- Brasil, 2003, 83p.

De Mello, J B D, Binder R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. Tribology International 39 (2006) 769–773

DONNET, C e Erdemir, A., Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surface and Coatings Technolgy*, v. 180 –181, p. 76–84, 2004.

DENG, J., Can, T., Sun, J., Microstructure and mechanical properties of hot-pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC ceramic composites with the additions of solid lubricants, *Ceramics International*, v. 22, n. 31 , p. 249–256, 2005.

Erdemir A, in: B. Bhushan (Ed.), *Modern Tribology Handbook*, II, CRC Press, 2001, pp. 787–825.

Erdemir A, *J. Eng. Tribol.* 216 (2002) 387.

Erdemir A, *Solid Lubricants and Self-lubricating Films*, “Handbook of Modern Tribology” CRC Press, 2001, pp. 787-818.

A. Erdemir, A. Kovalchenko, M.J. McNallan, S. Welz, A. Lee, Y. Gogotsi, B. Carroll, Effects of high-temperature hydrogenation treatment on sliding friction and wear

behavior of carbide-derived carbon films. *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004) 588–593

Ersoy D A, M.J. McNallan, Y. Gogotsi, A. Erdemir, *Tribol. Trans.* 43 (2000) 809.

Fridrici V, Fouvry S, Kapsa P, Perruchau P. Impact of contact size and geometry on the lifetime of a solid lubricant. *Wear* 2003;255:875–82.

Ferrari, A C.. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* 143 (2007) 47–57.

Ferrari, A. C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, *Rev. PRL* 97, 187401 (2006)

Ferrari, A.C, A. LiBassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yan, L.M Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 11089.

German, R. M, Bose, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1997.

German R. M. *Powder Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 1990.

German, R, *Theory of thermal debinding*. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 23, n° 4, 1987.

Gogotsi Y, Welz S, Ersoy D A and McNallan, M J. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure, *Nature*, Vol 411, pages 283–286, 2001.

Klein, A N. *Material didático da disciplina de metalurgia do pó e materiais sinterizados*, 2005.

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.

Lespade, P et al., Carbon 22, 375 (1984).

McNallan M J, Ersoy D A, Zhu R, Lee A, White C, Welz S, Gogotsi Y, Erdemir Y, Kovalchenko A. Nano-Structured Carbide-Derived Carbon Films and Their Tribology. Tsinghua Science & Technology, , Volume 10, Issue 6, December 2005, Pages 699-703

Metalpó Indústria e Comércio Ltda. Catálogo de produtos- Buchas autolubrificantes.

Miura, R., Takamori, S. Powder Injection Molding Symposium, MPIF, 1992, p. 359. Effects of powder characteristics and debinding conditions on deformation behavior of injection molded compacts during thermal debinding.

Miyoshi, K. Solid Lubrication, Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, Inc, 2001.

Molinari, A.; Straffelini, G. Wear process in high-strength sintered alloys under dry rolling-sliding, Wear, n. 173, p. 121-128, 1994.

Neves, J. C. K. Manutencao do teor de carbono na sinterizacao por plasma Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> de injetados em aco ao carbono baixa liga, 1999, 87p.

Parucker, M L, Desenvolvimento De Materiais Compósitos De Baixo Coeficiente De Atrito Com Partículas De Lubrificante Sólido Dispersas Em Matriz Metálica A Base De Níquel. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC-Brasil, 2007, 164p.

Pierson, Hugh O., Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications, 1993.

Powder metallurgy. Design manual. Second Edition. Published by: MPIF, 1995, Princeton, New Jersey, USA.

Rapoport, L. et al, Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles, *Wear*, n. 255, p. 794–800, 2003.

Rapoport, L., et al., *Surf. Coat. Technol.*, n. 164 / 164, p. 405, 2003.

RK Componentes Industriais, Catálogo de Produtos – Buchas autolubrificantes metálicas com lubrificante sólido.

Schoonheydt, R. A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., Gangas, N. (1999). “Pillared clays and pillared layered solids”. *Pure and Applied Chemistry*, 71, 2367-2371.

Gale W F, Totemeier, T C, *Smithells Metals Reference Book*, 8ª edição, Elsevier, 2004.

Thelning, K.E. *Steels and its heat treatment*. 2nd ed. Butterworths, 450 p., 1984.

Thümmler, F, Oberacker, R. *An Introduction to Powder Metallurgy*, The Institute of Materials, 1993.

Tuinstra, F.; Koenig, J. L.. Raman spectrum of graphite. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.

Tung SC, Brogan K, Wang Y. Tribological evaluation of oil pump relief valve coatings compatible with an aluminium oil pump body. *Wear* 2001;250:690–705.

Veprek, S., *J. Vacuum Sci. Technol.*, n. A17, v. 5, p. 2401, 1999

Zum Gahr, K. H., *Microstructure and wear of materials*, Tribology Series 10. Amsterdam: Elsevier, 1987, 560 p.

Welz, S, McNallan, M J, Gogotsi, Y. Carbon structures in silicon carbide derived carbon, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 179, Issues 1-3, 20 October 2006, Pages 11-22

Welz , S, Gogotsi Y, McNallan M.J., *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4207.

---

Whittingham, M. S., Jacobson, A. J. (eds.) (1982). *Intercalation Chemistry*. Academic Press, New York.