

KALINE PAGNAN FURLAN

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO E EVOLUÇÃO
MICROESTRUTURAL DE MISTURAS DE Fe-MoS₂

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Aloisio Nelmo Klein
Co orientador: Cristiano Binder

FLORIANÓPOLIS
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Furlan, Kaline Pagnan
ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE
MISTURAS DE Fe-MoS₂ / Kaline Pagnan Furlan ; orientador,
Aloisio Nelmo Klein ; co-orientador, Cristiano Binder. -
Florianópolis, SC, 2013.
106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. lubrificantes
sólidos. 3. MoS₂. 4. metalurgia do pó. 5. sinterização. I.
Klein, Aloisio Nelmo. II. Binder, Cristiano. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO E EVOLUÇÃO
MICROESTRUTURAL DE MISTURAS DE Fe-MoS₂

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 12 de Abril de 2013.

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein
Orientador

Dr. Eng. Cristiano Binder
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Valderes Drago
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Ing. Antonio Eduardo
Martinelli
Universidade Federal do Rio
Grande do Norte

Dr. Eng. Gisele Hammes
Universidade Federal de Santa Catarina

À meu pai Cleonésio José Furlan,
por ter me provido a oportunidade
de poder realizar graduação em
uma instituição de excelência.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein por todas as oportunidades concedidas ao longo da graduação e do mestrado. Pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Eng. Cristiano Binder pela autonomia dada na execução de todos os trabalhos realizados no LabMat, dedicação, auxílio, orientação e principalmente, pelas críticas construtivas e aconselhamentos pessoais.

Ao meu pai, Cleonésio Furlan, por me propiciar sempre estudar em boas escolas e poder cursar uma universidade federal; À minha mãe, minha avó e madrinhas por sempre acreditarem em mim, ainda que eu mesma duvidasse. Aos meus irmãos, Camili e Guilherme, por participarem do meu desenvolvimento pessoal.

Ao Rogério Antônio Campos pela eficiência com a qual desempenha seu trabalho frente a secretaria do PGMat/UFSC. Pela simpatia e disposição em sempre auxiliar os alunos.

Ao Prof. Berend Snoeijer, sempre um exemplo e inspiração profissional e pessoal.

Aos companheiros do LabMat pelo bom convívio, motivação e ajuda dispensada durante este período. Em especial à Julia Z., Gustavo, Paola, Soprano, Renan G., Darabas, Deise e Renan S. pelo auxílio nos experimentos.

Àqueles que ajudam a me lembrar, constantemente, do quão boa é a vida, por toda a amizade e por tornarem, de alguma forma, o meu dia-a-dia mais feliz: Andrea “Foca”, Antônio “Ita”, Henrique Brunel, Milena, Diego S., Marcelo “Diego”, Priscila G., Julivan, Lenise, Isabel H. e o MRT Team (Gustavo, Rafael, Júnior e Vitor).

Ao Pedro Shioga, por todas as conversas, discussões, papos de bar, pela paciência infinita e por dividir comigo várias ideias, livros, conteúdos e também problemas.

Em especial ao meu namorado, Guilherme Semione, por todo o carinho, incentivo e compreensão durante o período final do mestrado.

A empresa Whirlpool-Embraco, BNDES e ao CNPQ e CAPES pelo financiamento da pesquisa.

E a todos aqueles que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para o êxito na conclusão do mestrado.

"Seres humanos, que são praticamente os
únicos seres a terem a habilidade de
aprenderem através da experiência alheia,
mas também são memoráveis por sua
aparente relutância em fazê-lo"

Douglas Adams

"Se você tem uma maçã e eu tenho outra
e nós trocamos as maçãs, então cada um
terá sua maçã. Mas se você tem uma ideia
e eu tenho outra, e nós as trocamos; então
cada um terá duas ideias"

George Bernard Shaw

RESUMO

O desenvolvimento de materiais autolubrificantes a seco está associado às crescentes exigências impostas pelo mercado ao desempenho dos componentes, que necessitam operar em condições onde a presença de lubrificantes líquidos (óleos e graxas) não é permitida ou não atende as metas de desempenho exigidas. A substituição destes por lubrificantes sólidos pode ser feita através de filmes ou da incorporação no volume do material. Neste último caso a técnica de metalurgia do pó mostra-se como a mais adequada, senão única, forma de processamento. Na vasta gama existente de materiais metálicos, o ferro, e seu subproduto aço, é o metal mais utilizado ao redor do mundo, representando 90-95% de todo o metal usado anualmente e dentre os lubrificantes sólidos mais utilizados encontra-se o bissulfeto de molibdênio (MoS_2). É esperado, portanto, uma tentativa de desenvolvimento de materiais autolubrificantes ferrosos contendo MoS_2 . Estudos anteriores realizados no LabMat-UFSC demonstram que o MoS_2 é capaz de formar uma fase dispersa em uma matriz ferrosa, entretanto acaba por reagir com esta durante as temperaturas usualmente praticadas na sinterização de ligas ferrosas (>1000 °C). Este trabalho foca na pesquisa das reações existentes entre o MoS_2 e a matriz ferrosa, em quais temperaturas ela ocorre, se é influenciada pelo teor ou tamanho de partícula de MoS_2 e também qual a influência da adição de MoS_2 durante o processamento e as propriedades mecânicas e microestruturais do compósito gerado para a temperatura de sinterização praticada industrialmente para ferro puro. Os conhecimentos aqui gerados visam auxiliar em uma futura abordagem focando a “blindagem” do lubrificante sólido, o que pode vir a gerar um material autolubrificante de matriz ferrosa contendo MoS_2 . Os resultados obtidos mostram que o bissulfeto de molibdênio reage em temperaturas inferiores do que as previstas apenas pelo diagrama de Ellingham e que forma sulfetos mistos de Fe-Mo conjuntamente com sulfeto de ferro. Os estudos de sinterização demonstram que o S difunde na matriz ferrosa mais rapidamente que o Mo e que o tamanho de partícula possui uma maior influência que o teor de MoS_2 na morfologia e composição química dos sulfetos formados. O material contendo sulfeto de ferro, gerado através da reação MoS_2 -matriz, possui uma maior resistência à tração e maior microdureza que o ferro puro.

Palavras-chave: lubrificantes sólidos, MoS_2 , metalurgia do pó, sinterização, materiais autolubrificantes.

ABSTRACT

The development of self-lubricating materials is directly linked to the arising requirements on the performance of the materials, which need to operate in extreme conditions where the presence of liquid lubricants (namely oils and greases) is not allowed or does not provide enough lubrication. They might be replaced for solid lubricants by using films or incorporation in the bulk of the component. In the latter case, powder metallurgy is the main process route. Among the wide range of metals and alloys, iron or steel, is the most used metal around the world, representing 90 to 95% of all the metal consumed annually and among the most used solid lubricants is molybdenum disulfide (MoS_2). Therefore it is expected that one might try to develop self-lubricating materials containing both iron and MoS_2 . Previous studies performed at LabMat-UFSC had shown that is possible to produce homogeneous second phase dispersion; however MoS_2 reacts with iron and steel matrices at temperatures above 1000 °C. This work has focused on the research of the reactions between MoS_2 and a pure iron matrix; the temperatures at which this reaction occur; the influence of particle sizes or MoS_2 content and also the influence of MoS_2 during processing and in the properties of sintered parts. It is intended that the results of this research will provide assistance to a future approach that will focus on prevent the reaction between the MoS_2 and iron based matrix, aiming the development of a self-lubricating iron based material containing MoS_2 . The results showed that molybdenum disulfide reacts at lower temperature than the predictions made by Ellingham diagrams and the reaction products are iron sulfide and mixed iron molybdenum sulfides. The sintering studies revealed that sulfur diffuses into the iron matrix faster than molybdenum and the particle size has a greater influence than the MoS_2 content on the morphology and chemical composition of the resulting sulfides. The material containing iron sulfide, generated by the reaction between MoS_2 and iron matrix, has greater hardness and ultimate tensile strength than the pure iron matrix.

Key-words: solid lubricants, MoS_2 , reactions, sintering, self-lubricating materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Quantidade de aproveitamento de matéria prima e de energia requerida para vários processos de manufatura.	21
Figura 2: Comparativo de competitividade entre a metalurgia do pó e outros processos de fabricação.	21
Figura 3: Fluxograma básico do processo de metalurgia do pó.	22
Figura 4: "Necks" formados durante o processo de sinterização.	24
Figura 5: Ilustração esquemática dos mecanismos presentes durante a sinterização de partículas de pó no estado sólido.	25
Figura 6: Ilustração dos estágios de sinterização na presença de fase ...	27
Figura 7: Desenho esquemático da densificação durante a sinterização por fase líquida, mostrando três estágios com sobreposição.	27
Figura 8: Ilustração esquemática da relação entre os diagramas de equilíbrio de fases e a formação de fases nos pontos de contato (necks) entre partículas metálicas de materiais com diferentes composições químicas durante a sinterização (a) solubilidade total entre os componentes (b) solubilidade parcial (c) solubilidade parcial e formação de uma fase intermetálica.	29
Figura 9: Esquema de possíveis situações durante a sinterização de misturas de pós, em termos da solubilidade relativa de dois pós misturados, onde B é a fase majoritária e A a fase minoritária em volume.	30
Figura 10: Diagrama de Ellingham para sulfetos metálicos – variação da energia livre padrão de formação de acordo com a temperatura.	31
Figura 11: Ilustração esquemática da estrutura cristalina lamelar do MoS ₂	32
Figura 12: Exemplos de materiais autolubrificantes comerciais.	34
Figura 13: Fluxograma esquemático das técnicas de processamento e caracterização empregadas.	39
Figura 14: Gráfico de compressibilidade de uma liga contendo Fe, grafita e SiC.	40
Figura 15: Exemplo de gráfico de compressibilidade instrumentada de amostras de Fe contendo 0,75% wt de estearato de Zinco.	41
Figura 16: Foto da máquina de ensaios de tração montada para realização do ensaio de compressibilidade “instrumentado”.	42
Figura 17: Geometria e dimensões dos corpos de prova tipo cotonete.	42
Figura 18: Propriedades medidas na análise de imagens (a) fator de forma, (b) razão de aspecto, (c) convexidade, (d) alongamento, (e) diâmetro absoluto (médio, máximo e mínimo) e (f) diâmetro de Feret (médio, máximo e mínimo).	46

Figura 19: Exemplo de análise de imagens via diferenciação de tons de cinza através da variação no histograma de cor por limiar. Esquerda: imagem original, direita: imagem obtida após processo de análise de imagens com identificação das fases por cor.	46
Figura 20: Grade ilustrativa dos tamanhos de grãos de acordo com a norma ASTM E112-96.	47
Figura 23: Escoabilidade e densidade aparente das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS ₂	49
Figura 24: Densidade aparente relativa (%) das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS ₂	51
Figura 25: Compressibilidade das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS ₂ com pressão de compactação variando entre 75 e 690 MPa.	52
Figura 26: Compressibilidade das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS ₂ , enfoque na região entre 450 e 690 MPa.	52
Figura 27: Porosidade das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS ₂ , enfoque na região entre 450 e 690 MPa.	53
Figura 28: Comparação entre a compressibilidade de pós dúcteis (metais) e pós duros (sem plasticidade).	54
Figura 29: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: 9% vol. MoS ₂ , d ₅₀ = 1,5 μm, núcleo (corte transversal).	56
Figura 30: Diagrama de fases ferro-enxofre.	57
Figura 31: Microestruturas contendo sulfetos mistos de Fe e Mn (a) 1% vol. MoS ₂ (b) 5% vol. MoS ₂ (c) 3% vol. MoS ₂ . Sulfetos indicados por marcadores circulares.	59
Figura 32: Difusão de elétrons incidentes (após Ducumb e Shields).	60
Figura 33: Análise por microscopia eletrônica de varredura da fratura de uma amostra sinterizada com 9% vol. MoS ₂ + Ferro, MoS ₂ tipo I, d ₅₀ = 1,5 μm – Enfoque no tamanho reduzido do pó de MoS ₂	60
Figura 34: Análise por microscopia eletrônica de varredura, MoS ₂ tipo I, d ₅₀ = 1,5 μm – formação de aglomerados. (a) aglomerado de aproximadamente 100 μm (b) análise química da parte central do aglomerado.	61
Figura 35: Desenho esquemático da reação esperada entre MoS ₂ com maior tamanho de partícula e matriz de ferro.	62
Figura 36: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: superfície de amostras sinterizadas com 9% vol. MoS ₂ , d ₅₀ = 1,5 μm (esquerda) e 20 μm (direita) de acordo com a temperatura de sinterização (continua na próxima página).	63
Figura 37: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: amostras sinterizadas em 850 °C contendo 9% vol. MoS ₂ (a) d ₅₀ = 1,5 μm superfície (b) d ₅₀ = 20 μm superfície (c) d ₅₀ = 1,5 μm fratura	

(seção transversal). Sulfetos de ferro indicados pelos marcadores circulares.	65
Figura 38: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: 5% vol. MoS ₂ , d50 = 20 µm, fratura (seção transversal).	66
Figura 39: Coeficientes de difusão para diversas espécies estudadas. ...	67
Figura 40: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: 9% vol. MoS ₂ , d50 = 20 µm superfície.	67
Figura 41: Gráficos de sinterização assistida em dilatômetro das ligas contendo 0 a 9% vol. MoS ₂ em função do tempo, monitoramento completo.	68
Figura 42: Gráficos de sinterização assistida em dilatômetro das ligas contendo 0 a 9% vol. MoS ₂ , curvas deslocadas para facilitar a visualização.	69
Figura 43: modelo utilizado por German (1984) para descrever a sinterização ativada. Intercamada entre partículas provê um caminho de alta difusividade (curto circuito) para transferência do metal base.	70
Figura 44: Gráficos de sinterização assistida em dilatômetro das ligas contendo 0 a 9% vol. MoS ₂ , etapa de resfriamento – (a) gráfico original (b) derivada em função da temperatura - Deslocamento da transformação de fase $\gamma \rightarrow \alpha$	72
Figura 45: Diagrama Fe-Mo, região para baixos teores de Mo.	72
Figura 46: Evolução microestrutural amostras contendo 0 a 9% vol. MoS ₂ sinterizadas em 1150 °C por 60 min (aumento de 200 X).	73
Figura 47: Evolução microestrutural das amostras contendo 0 a 9% vol. MoS ₂ sinterizadas em 1150 °C por 60 min (aumento de 500 X). Sulfetos indicados pelos marcadores circulares.	74
Figura 48: Densidade das amostras sinterizadas contendo de 0 a 9% vol. MoS ₂	75
Figura 49: Evolução microestrutural da liga contendo 9% vol. MoS ₂ – diferentes patamares de sinterização (aumento de 500 X).	77
Figura 50: Análise de imagens - Diâmetro médio de Feret. Esquerda: poros, Direita: sulfetos.	79
Figura 51: Análise de imagens - Alongamento. Esquerda: poros, Direita: sulfetos.	80
Figura 52: Análise de imagens – Fator de forma. Esquerda: poros, Direita: sulfetos.	81
Figura 53: Análise de imagens – quantidade de porosidade e segunda fase.	82
Figura 54: Particularidades na análise de imagens, esquerda: poros alongados na borda da segunda fase, direita: espalhamento da segunda fase com consequente modificação da forma.	83

Figura 55: Tensão de escoamento para as amostras contendo 1 a 9% vol. de MoS ₂ sinterizadas em 1150 °C por 60 minutos.....	84
Figura 56: Efeitos dos elementos de liga na (a) resistência a tração e (b) microdureza da ferrita.	85
Figura 57: Tensão máxima para as amostras contendo 1 a 9% vol. de MoS ₂ sinterizadas em 1150 °C por 60 minutos.....	86
Figura 58: Alongamento para as amostras contendo 1 a 9% vol. de MoS ₂ sinterizadas em 1150 °C por 60 minutos.....	87
Figura 59: Ilustração do efeito da fração volumétrica e do design de forma, tamanho e propriedades da segunda fase na ductilidade de matrizes dúcteis contendo uma segunda fase dispersa.	87
Figura 60: Microdureza Vickers (região da matriz) para as ligas contendo 1 a 9% vol. de MoS ₂	88

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Matérias primas utilizadas.....	38
Quadro 2: Proporções de mistura de pós.....	38
Tabela 1: Percentual máximo de Mo (% wt) difundido na matriz ferrosa: 9% vol. MoS ₂ , d50 = 1,5 µm, núcleo (corte transversal).	56
Tabela 2: Tamanho de grão (ASTM E-112/96) de amostras contendo 0 a 9% vol. MoS ₂ sinterizadas em 1150 °C.....	74
Tabela 3: Tamanho de grão (ASTM E-112/96) da amostra contendo 9% vol. MoS ₂ , diferentes patamares de sinterização.	77

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Objetivos	19
2.1. Objetivo geral	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. Revisão Bibliográfica	20
3.1. A Metalurgia do Pó	20
3.2. Sinterização	23
3.3. Mecanismos de sinterização	25
3.4. Sinterização na presença de fase líquida	26
3.4.1. Sinterização de misturas: estabilidade de fases durante a sinterização	28
3.4.2. O Bissulfeto de Molibdênio	32
3.5. Compósitos metálicos contendo MoS_2 produzidos via metalurgia do pó	33
4. Procedimento Experimental	38
4.1. Matérias primas e misturas	38
4.2. Preparação das misturas de pós	39
4.3. Caracterização dos pós e mistura de pós	39
4.3.1. Propriedades tecnológicas das misturas	39
4.3.2. Ensaios de compressibilidade	40
4.4. Moldagem dos componentes	42
4.5. Sinterização	43
4.5.1. Ensaios de sinterização em dilatômetro diferencial	43
4.5.2. Sinterização em forno tubular	43
4.6. Caracterização das amostras produzidas	44
4.6.1. Densidade e porosidade residual	44
4.6.2. Caracterização microestrutural	44
4.6.3. Análise de imagens	44
4.6.4. Análise química via espectroscopia de energia dispersiva	47
4.6.5. Ensaio de tração	47
4.6.6. Ensaio de microdureza	48
5. Resultados e Discussões	49
5.1. Propriedades tecnológicas da mistura de pós	49
5.1.1. Escoabilidade e densidade aparente	49
5.1.2. Compressibilidade	51
5.2. Estabilidade do elemento lubrificante	55
5.3. Sinterização	68
5.3.1. Ensaios de sinterização em dilatômetro diferencial	68
5.3.2. Evolução microestrutural	72

5.4. Propriedades das peças sinterizadas	84
5.4.1. Resistência à tração	84
5.4.2. Microdureza.....	88
6. Conclusões	89
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	91
Referências	92

1. INTRODUÇÃO

Usualmente, o desenvolvimento de novos materiais surge através da necessidade ou busca de melhores propriedades, ditadas atualmente pelas crescentes exigências do mercado. Dentre os desenvolvimentos possíveis, está a descoberta de novos materiais, bem como pesquisas para elevar o desempenho de materiais já existentes, através do aperfeiçoamento de processos de fabricação e também do projeto do material, que passa a ser realizado pensando em aplicações específicas, maximizando assim o desempenho deste.

Atualmente, um dos campos de desenvolvimento de materiais é o de materiais que sejam capazes de suportar esforços mecânicos e ainda assim possuam baixo coeficiente de atrito, sem a necessidade de lubrificação externa do componente de engenharia na aplicação, ou seja, materiais autolubrificantes a seco.

Problemas causados devido à lubrificação ineficiente/inadequada e consequente desgaste dos materiais em contato que apresentam movimento relativo entre si tem desafiado a engenharia há milhares de anos e consome mundialmente quantias exorbitantes de recursos financeiros. Segundo Holmberg (2012), estima-se que 1 a 1,4% do produto interno bruto mundial poderia ser economizado, caso fossem reduzidas as perdas por atrito. Os pesquisadores estimam que cerca de um terço da energia total gerada pela queima de combustível em um carro é perdida na forma de atrito no motor, o que mundialmente significaria, considerando-se apenas o ano de 2009 e carros de passeio, 208 bilhões de litros de combustível.

Como uma tentativa de reduzir a perda de energia por atrito e também o desgaste das superfícies, a humanidade utiliza lubrificantes desde os tempos mais remotos, como por exemplo, no Egito antigo onde o uso de lubrificantes visava facilitar o deslizamento das grandes pedras utilizadas na construção das pirâmides. Na maioria das aplicações tribológicas, usam-se como materiais lubrificantes óleos ou graxas. Entretanto, quando as condições de serviço tornam-se severas (por exemplo: temperaturas muito altas ou baixas, vácuo, radiação, extrema pressão de contato, etc.), estes materiais podem não ser capazes de lubrificar adequadamente as superfícies, neste caso, justifica-se e indica-se o uso de lubrificantes sólidos.

Um lubrificante sólido pode ser aplicado aos componentes de um par tribológico na forma de filmes, camadas depositadas ou geradas na sua superfície ou ainda, incorporado ao volume do material na forma de

partículas dispersas na matriz, gerando materiais compósitos. Os filmes de lubrificantes sólidos podem ser aplicados através de diversos processos; os mais simples incluem pulverização, pintura, e esfoliamento (*rubbing*). Entre as técnicas mais recentes encontram-se as de formação/deposição de filmes finos através de deposição física e/ou química por plasma (PVD, CVD, PACVD, entre outras) e revestimento iônico em vácuo (*ion-beam-assisted deposition*) (BUSCH, 2007).

Embora exista uma grande quantidade de trabalhos envolvendo lubrificantes sólidos na forma de revestimentos, estes processos possuem alto custo de produção e em geral apresentam uma série de problemáticas. O desempenho do revestimento, por exemplo, pode ser diretamente 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) e também pela espessura deste, geralmente camadas de alguns micrometros, que por sua vez provêm à peça revestida apenas um estoque limitado de lubrificante (BINDER, 2010). Para solucionar estas dificuldades encontradas no revestimento superficial de peças, lubrificantes sólidos dispersos no volume de uma matriz, metálica, cerâmica ou polimérica constituem-se como uma alternativa. Neste tipo de material o custo de produção é similar ao de fabricação da peça, pois não demanda etapas adicionais de fabricação (deposição do revestimento) e a fonte de lubrificante sólido está em toda a peça; logo, sendo abundante. Além disso, a geometria geralmente não influencia o desempenho do material.

Neste caso a técnica de metalurgia do pó é indicada, pois permite o desenvolvimento de novos materiais para aplicações nas quais se requer uma combinação de propriedades. Vários elementos podem ser adicionados ao aço para melhorar a compressibilidade, dureza, resistência à tração, usinabilidade e ductilidade (GERMAN, 1998). Pelas técnicas da metalurgia do pó, é possível produzir materiais autolubrificantes volumétricos onde os lubrificantes e o material da matriz são misturados, moldados para obter o formato desejado e então sinterizados. Ainda, é possível que partículas de lubrificante sólido sejam geradas no volume do componente *in situ* durante a etapa de sinterização como resultado de reações entre os distintos pós utilizados na mistura, como no compósito autolubrificante estudado por Binder (2010). Há décadas, compósitos autolubrificantes com matriz de bronze (buchas autolubrificantes) vêm sendo utilizadas pela indústria. Entretanto, devido ao elevado teor de lubrificantes sólidos em volume, usualmente entre 25 a 40%, estes materiais apresentam baixa resistência

mecânica e não resistem a temperaturas acima de 800 °C, limitando assim suas aplicações.

O tema estudado nesta dissertação de mestrado faz parte de um conjunto de temas agrupados em uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Materiais (LabMat-UFSC) que tem como objetivo o desenvolvimento de materiais metálicos autolubrificantes a seco produzidos através da técnica de metalurgia do pó.

Estudos anteriores realizados no grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais (LabMat-UFSC) demonstram que o composto sólido lamelar MoS_2 (um dos mais utilizados industrialmente em conjunto com a grafita) adicionado em determinado teor é capaz de formar uma fase dispersa e descontínua quando em uma matriz ferrosa (GALLIOTO, 2005). Entretanto, este elemento acaba por reagir com a matriz ferrosa durante as temperaturas usualmente praticadas na sinterização de ligas ferrosas (>1000 °C). Uma possível solução para este problema seria substituir a matriz por outro elemento, como cobre ou níquel. No primeiro caso, porém, o compósito possui baixa resistência mecânica e no segundo caso usualmente um custo maior quando comparado a matrizes ferrosas. Além disso, um estudo realizado por Parucker (2008) demonstra que este material também reage com MoS_2 , dependendo da temperatura de sinterização praticada. Uma segunda abordagem refere-se a uma possível “blindagem” das partículas de MoS_2 durante o processamento, através de adições de elementos que não reajam nem com o bissulfeto, nem com a matriz ferrosa e permaneçam estáveis durante todo o processamento, especialmente durante a sinterização.

Para que esta “blindagem” se torne possível, é necessário primeiramente entender as reações existentes entre o MoS_2 e a matriz ferrosa. Em quais temperaturas exatamente elas ocorrem, se são influenciadas pelo teor ou tamanho de partícula de MoS_2 e também qual a influência da adição de MoS_2 durante o processamento (etapas de mistura, compactação e sinterização) de ligas ferrosas e as propriedades mecânicas e microestruturais do compósito gerado para a temperatura de sinterização praticada industrialmente para ferro puro.

Este trabalho foca nesta pesquisa. Os estudos e discussões que foram realizados neste trabalho referem-se, basicamente, a: fenômenos associados à adição/mistura de pós metálicos e partículas de lubrificantes sólidos que reagem entre si durante a sinterização; avaliação das propriedades tecnológicas das misturas de pós em função da adição de diferentes percentuais de partículas de lubrificantes sólido na mistura de pós da matriz metálica; estudo da sinterização auxiliado

por testes de sinterização em dilatômetro diferencial que permite registrar a variação dimensional *on line* em função da temperatura e do tempo; avaliação metalúrgica (microestrutura, difusão química de elementos e caracterização cristalográfica) de modo a caracterizar as fases formadas durante a sinterização; determinação das propriedades mecânicas dos compósitos sinterizados.

Espera-se que a dissertação aqui apresentada auxilie na geração de conhecimentos facilitando a futura abordagem que foca a “blindagem” deste material lubrificante gerando assim um material autolubrificante contendo MoS₂ em uma matriz ferrosa, o que pode levar ao desenvolvimento de novas soluções e novas aplicações.

O Capítulo 2 apresenta os objetivos desta pesquisa. A revisão bibliográfica efetuada é apresentado no Capítulo 3. O Capítulo 4 descreve as técnicas de processamento e de caracterização empregadas neste trabalho e a apresentação e discussão dos resultados é realizada no Capítulo 5.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho experimental é o estudo da evolução microestrutural e de propriedades mecânicas de uma liga ferrosa contendo compostos lamelares a base de enxofre, que sejam lubrificantes sólidos, dispersos em todo volume da matriz ferrosa. Devido ao baixo custo da matéria prima escolheu-se o bissulfeto de molibdênio (MoS_2) como elemento lubrificante sólido.

Para garantia da lubrificação é necessário que o lubrificante sólido adicionado seja estável em contato com a matriz do compósito, tanto durante as etapas de processamento quanto na sua aplicação. É sabido que o bissulfeto estudado no presente trabalho reage com matrizes essencialmente ferrosas durante o processo de sinterização (GALLIOTO, 2005). A pesquisa aqui exposta foca-se no estudo das reações existentes entre o MoS_2 e a matriz ferrosa, buscando identificar as reações existentes durante a sinterização, influência do teor de lubrificante, da temperatura de sinterização, morfologia da microestrutura final e evolução das reações ocorridas em relação à morfologia e composição química das fases formadas. Espera-se que os resultados desta pesquisa auxiliem futuramente na busca de soluções para evitar, ou pelo menos reduzir drasticamente, a reação das partículas de MoS_2 com a matriz ferrosa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Estudo da evolução microestrutural do compósito sinterizado contendo diferentes teores de MoS_2 ;
- II. Estudo da evolução das propriedades tecnológicas das misturas e propriedades do compósito sinterizado contendo diferentes teores de MoS_2 ;
- III. Estudo da reatividade e estabilidade do composto lubrificante sólido, MoS_2 , em mistura com matriz de ferro puro.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

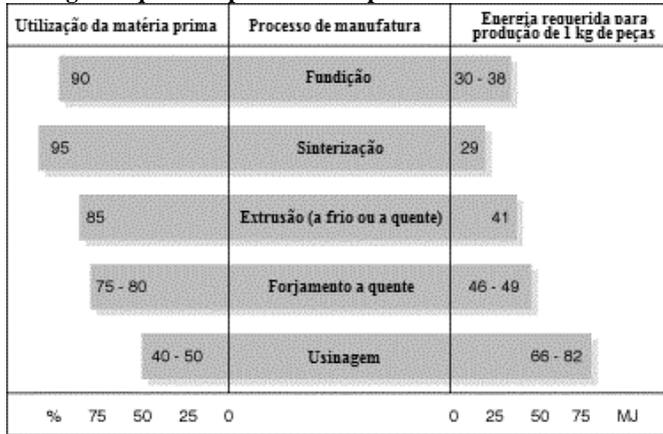
3.1. A METALURGIA DO PÓ

É um processo que consiste, basicamente, na obtenção de componentes através de matérias primas na forma de pó. Estes pós devem ser misturados, moldados e após isto, sofrer um processo térmico que agregará propriedades físicas e mecânicas ao componente, nomeado de sinterização.

Estima-se que suas origens datem de mais de 5000 anos, pela descoberta de artefatos de ferro e de ouro produzidos pela civilização egípcia e incas (GERMAN, 1998). Apresentou grande expansão durante o século XX através da produção de componentes como filamentos de tungstênio para lâmpadas, contadores elétricos, metais refratários e suas ligas. Atualmente encontra larga aplicação na indústria automobilística, sendo estimado pela associação européia de metalurgia do pó (EPMA) que este setor consoma cerca de 80% da produção total mundial de peças produzidas via metalurgia do pó.

Apresenta como vantagens, em comparação com outros processos produtivos como por ex. fundição, o controle preciso da composição química, perda mínima de material, acabamento superficial, precisão dimensional, flexibilidade de composição química e controle microestrutural durante o processamento, sem a necessidade de operações ou tratamentos posteriores (GERMAN, 1984). A grande vantagem da metalurgia do pó é a utilização de quase toda a matéria prima empregada, isto é, a perda de pós no processo automático é mínima, e o baixo valor de energia consumida durante o processo (por quilograma de peça produzida). Para peças com estreita tolerância dimensional e sem necessidade de operações secundárias, o valor de matéria prima utilizada versus produto final pode chegar a 97 % e o consumo de energia para cada quilograma de peça produzida atinge 29 % contra 66-82 % em um processo de produção de peças através de usinagem (EPMA, 2013). A Figura 1 ilustra esse panorama.

Figura 1: Quantidade de aproveitamento de matéria prima e de energia requerida para vários processos de manufatura.



Raw material utilisation and energy requirements of various manufacturing processes

Fonte: (EPMA, 2013)

Como desvantagens citam-se o alto custo do equipamento de produção, das ferramentas de moldagem e da matéria prima. O uso do processamento por metalurgia do pó justifica-se quando da produção de peças de média/alta complexidade e/ou alta quantidade, ou ainda, na inviabilidade econômica e tecnológica de produção por outras rotas, como por exemplo, a fusão de materiais cerâmicos – conforme ilustração esquemática da Figura 2 (PALLINI, 2009).

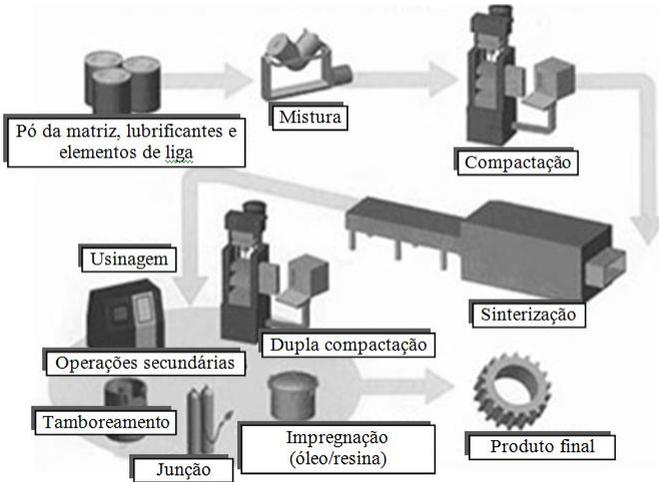
Figura 2: Comparativo de competitividade entre a metalurgia do pó e outros processos de fabricação.



Fonte: www.azom.com (figura adaptada).

O fluxograma básico do processo consiste nas etapas de mistura dos pós, moldagem e sinterização (Figura 3). Após a sinterização das peças, estas podem ainda sofrer algumas operações secundárias, como por exemplo, impregnação de óleo para buchas porosas autolubrificantes.

Figura 3: Fluxograma básico do processo de metalurgia do pó.



Fonte: www.themetalcasting.com

A moldagem dos pós pode ocorrer de diversas formas como: laminação, extrusão, aspersão, compactação e injeção. Contudo, na prática industrial os principais métodos de moldagem de pós são a compactação e a injeção. A compactação pode ser dividida ainda em compactação a quente, a frio ou a morno e em uniaxial ou isostática (GERMAN, 1989).

A possibilidade de controle microestrutural apresentada pela metalurgia do pó combinado com o crescimento da demanda de produção de peças tem tornado a metalurgia do pó um processo extremamente atrativo. Neste caso o desenvolvimento da microestrutura final inicia-se já durante o planejamento dos pós a serem utilizados, levando-se em conta fatores como composição química, distribuição granulométrica, formato da partícula, lubrificantes a serem adicionados, entre outros.

Atualmente a combinação dos avanços tecnológicos na produção dos pós e do aperfeiçoamento das técnicas de moldagem e sinterização

tem permitido a obtenção de componentes com desempenho constantemente maior (BINDER, 2010).

3.2. SINTERIZAÇÃO

Segundo German (1996), a “sinterização é um processo térmico de união de partículas através de mecanismos de transporte de massa que ocorrem amplamente em nível atômico”. Este processo ocorre usualmente em temperaturas elevadas, com ou sem formação de fase líquida. A força motriz é a redução da energia livre do sistema, representada pelo decréscimo das curvaturas nas superfícies dos pós e eliminação da área superficial total. Permite a produção de materiais sólidos (peças) oriundos de corpos porosos compostos de conglomerados de pós através da formação e crescimento das ligações entre as partículas e a mudança na geometria e tamanho dos poros (GERMAN, 1984).

A sinterização transforma um sistema disperso, caracterizado por uma alta energia livre, para um estado estável com uma energia livre menor e uma menor porosidade. Em sistemas multifásicos com componentes solúveis entre si (mistura de pós de Ferro e Níquel, por exemplo, o processo é associado com a eliminação de fases de não-equilíbrio e redução do gradiente químico (SĀLAK, 1995).

É na etapa de sinterização que ocorre a retração do material causando aumento da sua densidade relativa, bem como, a definição de suas propriedades mecânicas e físicas. Ocorre ainda aumento significativo na dureza e resistência mecânica e alterações na ductilidade, condutividade (térmica e elétrica), permeabilidade magnética, etc., em função das transformações microestruturais (GERMAN, 1998).

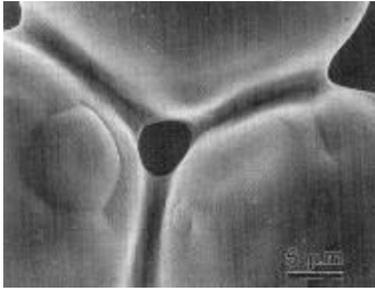
A sinterização consiste em um processo contínuo, mas que pode ser dividido em três estágios principais (GERMAN, 1996):

- I. Formação de “*necks*”: Os contatos entre as partículas (vide Figura 4) formam “pescoços”, gerando continuidade de matéria. Nesta etapa formam-se os contornos de grão, fundamentais para o processo de densificação. Ocorrência de pequena retração dimensional;
- II. Estágio intermediário: Ocorre o crescimento da relação raio do *neck* e o raio da partícula e as partículas perdem gradativamente sua identidade. Neste estágio é possível identificar duas “fases”

no material, a fase sólida e a vazia (rede interligada de poros). Ocorrência de grande retração dimensional;

- III. Estágio final: Ocorre o isolamento e o arredondamento dos poros (densidades da ordem de 95 a 99% em relação à densidade teórica do material). Se os poros contiverem gases não solúveis no metal base, a densificação será prejudicada, devido à pressão isostática exercida pelo gás retido no poro.

Figura 4: "Necks" formados durante o processo de sinterização.



Fonte: (GERMAN, 1996).

O ciclo de sinterização é composto basicamente por quatro eventos: taxa(s) de aquecimento e resfriamento, temperatura(s) de patamar e tempo(s) de patamar. Cada um destes eventos possui influência sobre as propriedades finais do sinterizado e não atuam isoladamente.

A taxa de aquecimento influencia a cinética de sinterização, determinando se as transformações desejadas ocorrem dentro de uma faixa de temperatura (ou tempo) pré-determinada e se há estabilidade nesta transformação. Uma alta taxa de aquecimento (da ordem de 20-25 °C/min) pode ocasionar um crescimento de grão indesejado e até ocasionar a falha do componente (quando as tensões térmicas excedem a resistência do componente moldado). É importante avaliar se o uso de uma determinada taxa é economicamente viável, sendo que nem sempre a taxa ideal é possível de ser utilizada. (GERMAN, 1996)

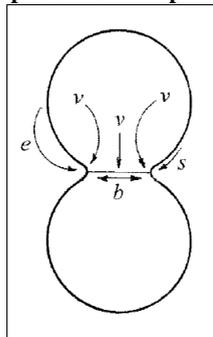
A temperatura de patamar de sinterização influencia diretamente no fluxo difusivo dentro do componente. Temperaturas mais altas são desejadas, pois com o aumento da temperatura há um aumento do coeficiente de difusão. Porém, no caso de aços que apresentam a transformação alotrópica $\alpha \rightarrow \gamma$ dentro do ciclo de sinterização, a difusão será menor no campo γ do que no campo α , para temperaturas ligeiramente superiores a de transformação alotrópica. Isto ocorre

devido ao maior fator de empacotamento da estrutura cristalina cúbica de faces centradas do ferro (ferro γ) resultando em uma maior dificuldade de mobilidade de átomos de ferro (autodifusão) nesta fase. Temperaturas mais altas de sinterização podem levar a: distorção do componente (devido à baixa resistência mecânica a deformação plástica em altas temperaturas do componente, conjuntamente com a ação de gradientes de densidade a verde e força gravitacional sobre este); decomposição térmica de algumas fases; redução eventual de óxidos; crescimento tamanho de grão, etc.

3.3. MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO

A força motriz e o mecanismo de sinterização são distintos. A força motriz pode ser vista como gradiente de potencial termodinâmico, enquanto que os mecanismos de sinterização estão associados às formas de transporte de massa, as quais por sua vez definem a cinética de sinterização. Toda movimentação de matéria em direção preferencial se dá no sentido de diminuir os gradientes de potencial termodinâmico. A principal componente da força motriz para a sinterização é a energia de superfície. O mecanismo de sinterização descreve o modo pelo qual o transporte de massa ocorre (SÄLAK, 1995). Os diversos mecanismos que podem atuar num dado sistema são: evaporação e condensação, difusão (superficial, volumétrica via vacâncias, volumétrica via interstícios, em contorno de grão), escoamento plástico e fase líquida. A Figura 5 ilustra alguns destes mecanismos.

Figura 5: Ilustração esquemática dos mecanismos presentes durante a sinterização de partículas de pó no estado sólido.



v = difusão volumétrica, b = difusão por contorno de grão, s = difusão superficial, e = vaporização/condensação.

Fonte: (HÖGÄNAS CORPORATION, ?)

3.4. SINTERIZAÇÃO NA PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

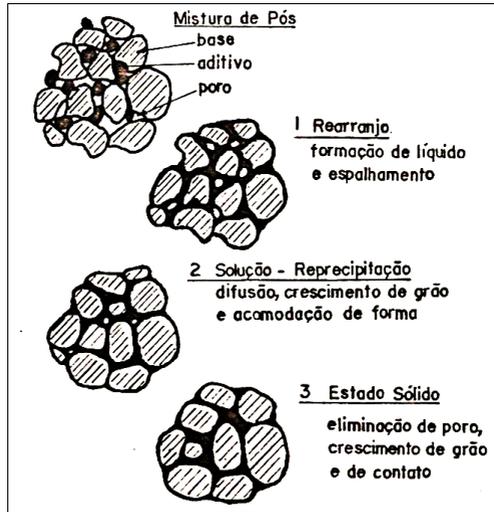
A presença de fase líquida em um sistema durante a sinterização aumenta a cinética do processo de sinterização, contribuindo decisivamente para a densificação e a evolução microestrutural.

Quando da formação de fase líquida ocorre o espalhamento do líquido devido à molhabilidade do mesmo e à ação de forças capilares. Além disso, ocorre a solução/reprecipitação de átomos através do líquido. Neste caso, a maior mobilidade difusional dentro do líquido contribui para a densificação e homogeneização.

A descrição clássica da sinterização com fase líquida é realizada em três estágios (ilustrados na Figura 6):

- I. Rearranjo: estágio onde ocorre o rearranjo e reempacotamento de partículas. Dependendo da molhabilidade do líquido formado pode haver uma retração ou até mesmo inchamento da peça. Na ocorrência de uma boa molhabilidade, uma rápida densificação tende a ocorrer devido às forças capilares exercidas pelo líquido sobre as partículas sólidas. Inicia-se a penetração do líquido nos contornos de grão e entre partículas. Durante o rearranjo, o compactado responde como um sólido viscoso sob a ação de forças capilares e, com o decréscimo da porosidade, a viscosidade tende a aumentar, causando o decréscimo na taxa de densificação observada na Figura 7.
- II. Solução/Reprecipitação: a densificação neste estágio se dá pelo transporte de material da matriz para o líquido, porém em uma taxa menor do que no estágio anterior. Ocorre o desenvolvimento de um esqueleto, crescimento dos contatos e há a coalescência de partículas.
- III. Estado sólido: a densificação obtida nesse estágio é pequena devido a presença do esqueleto sólido. Nesta fase pode ocorrer ainda o crescimento do grão, deteriorando as propriedades do sinterizado.

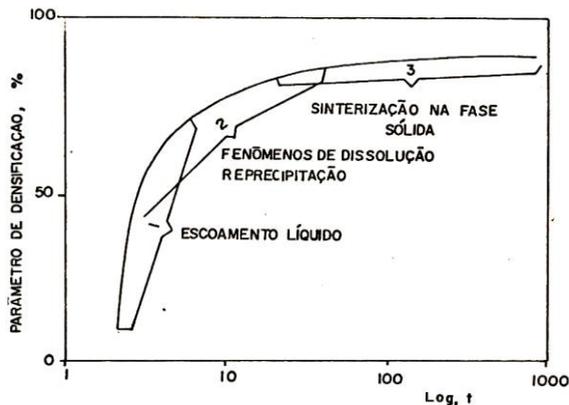
Figura 6: Ilustração dos estágios de sinterização na presença de fase líquida.



Fonte: (GERMAN, 1996).

Entretanto é importante citar que em um sistema real esses três estágios atuam simultaneamente, em certos pontos do processo (GERMAN, 1996). A Figura 7 apresenta uma sequência esquemática da sobreposição destes estágios ao longo do tempo durante a sinterização.

Figura 7: Desenho esquemático da densificação durante a sinterização por fase líquida, mostrando três estágios com sobreposição.



Fonte: (GERMAN e ANGELO, 1984)

3.4.1. Sinterização de misturas: estabilidade de fases durante a sinterização

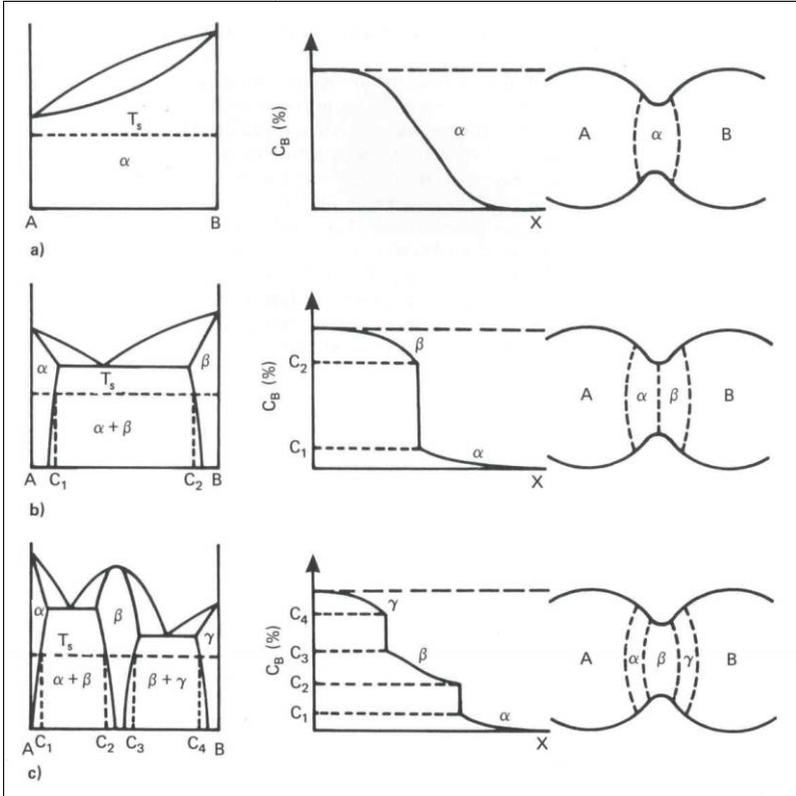
De acordo com Upadhyaya (2011), na sinterização de compactados de misturas de pós de diferentes composições químicas podem ocorrer as seguintes situações:

- I. Misturas de pós de mesma composição, mas tamanhos de partícula diferentes;
- II. Misturas de pós de diferente composição química predispostos a interdifundir;
- III. Misturas de pós onde um dos componentes é inerte e não sinteriza, ex.: metais endurecidos por dispersão de óxidos estáveis.

Na segunda situação, a difusão dos elementos ocorre paralelamente à sinterização. A difusão de elementos não necessariamente proverá uma melhor sinterização, refletida em termos da densificação final do material. Em certas ligas de Cu-Ni, a taxa de difusão do Cu no Ni é maior que o Ni no Cu, o que pode dificultar a sinterização, provocando um inchamento da peça. Isto também ocorre em ligas de Ti-Ni, como reportado por Robertson e Schaffer (2009).

Com a mistura de dois materiais de diferentes composições químicas a difusão ocorrerá nos pontos de contatos existentes entre as partículas de pó (*necks*). Neste caso ocorre a interação entre dois processos distintos: a taxa de crescimento do *neck* que depende da taxa de difusão dos elementos puros e também das diversas fases formadas ao longo do ponto de contato na direção de ambas as partículas; e a largura do *neck* formado, que cresce com o tempo, o que acaba controlando a taxa de formação destas ligas. A difusão depende basicamente da temperatura e da composição química dos materiais envolvidos; entretanto, em uma mistura de pós de diferentes tamanhos de partícula e diferentes composições químicas, haverá inúmeros pontos de contato (*necks*) e cada qual irá gerar diferentes ligas e, portanto, diferentes comportamentos em relação à difusão e crescimento durante a sinterização. A Figura 8 ilustra esse processo (SCHATT, 1992).

Figura 8: Ilustração esquemática da relação entre os diagramas de equilíbrio de fases e a formação de fases nos pontos de contato (necks) entre partículas metálicas de materiais com diferentes composições químicas durante a sinterização (a) solubilidade total entre os componentes (b) solubilidade parcial (c) solubilidade parcial e formação de uma fase intermetálica.

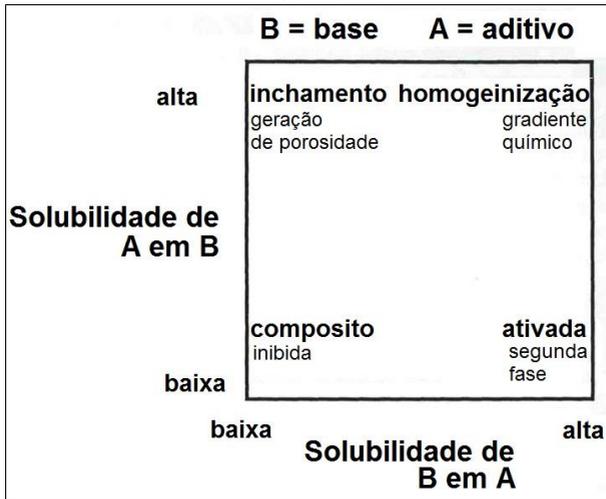


Fonte: (SCHATT, 1992)

Os fenômenos passíveis de ocorrer durante a sinterização podem depender tanto de fatores físicos do compactado (tamanhos de partícula dos pós, formas das partículas de pó, homogeneidade e densidade a verde) quanto de fatores químicos, como a estabilidade dos elementos químicos ou compostos. Sendo que a interação química entre pós é usualmente o fenômeno dominante durante o ciclo de sinterização. Enquanto a energia livre de superfície é geralmente da ordem de Joule/mol, a energia envolvida em uma reação química pode ser

milhares de vezes maior (GERMAN, 1996). A Figura 9 representa um quadro de possíveis situações quando há a sinterização de uma mistura de um pó A (aditivo) com um pó B (matriz), sendo que uma mistura de pós pode exibir um ou mais de um comportamento simultaneamente ou sequencialmente durante o ciclo de sinterização.

Figura 9: Esquema de possíveis situações durante a sinterização de misturas de pós, em termos da solubilidade relativa de dois pós misturados, onde B é a fase majoritária e A a fase minoritária em volume.



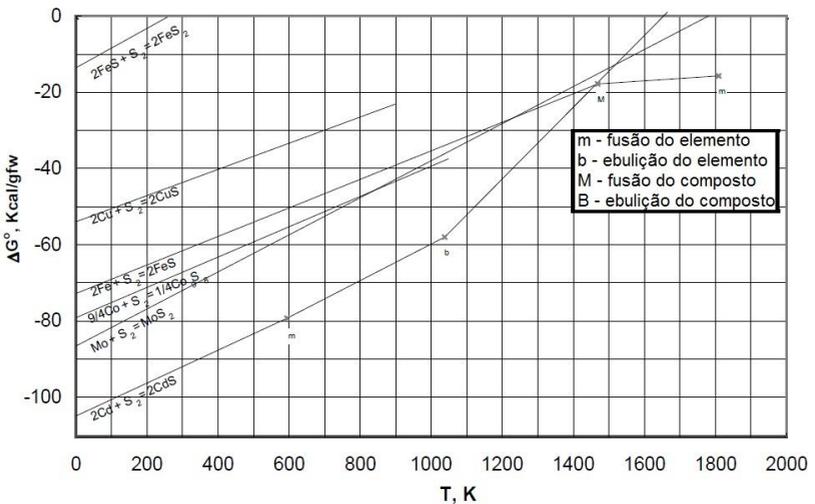
Fonte: (GERMAN, 1996).

Há ainda a possibilidade de que os pós presentes na mistura reajam entre si, formando novos compostos ou ainda fase líquida durante a sinterização. Esta fase líquida pode ser transiente ou permanente (dependendo da solubilidade do novo composto formado na matriz). É possível ainda que os elementos ou compostos presentes na mistura reajam com a atmosfera de sinterização, o que pode vir a formar novas fases no sinterizado, bem como novas fases gasosas a serem extraídas da atmosfera (GERMAN, 1984; MADAN e GERMAN, 1990).

Neste caso é importante não somente o estudo de diagramas de fases dos elementos, bem como o estudo de diagramas de estabilidade, ou diagramas de *Ellingham* (Figura 10). Entre os fatores a serem considerados estão: a temperatura a qual o sistema será exposto, pressão parcial de gases (ex.: O_2 , H_2 , S_2), elementos ou compostos químicos presentes no compactado a ser sinterizado, entre outros. É necessário

salientar que esses diagramas foram construídos com base na estabilidade dos elementos em determinadas atmosferas, porém, como foi elucidado em parágrafos anteriores, o sistema de uma mistura de pós a ser sinterizada é um sistema em não equilíbrio, onde reações químicas são passíveis de ocorrer, mas irão depender não somente de dados relativos aos elementos/compostos presentes, bem como, fatores físicos como tamanho de partícula dos pós envolvidos, o que poderá influenciar na cinética de reação entre os compostos.

Figura 10: Diagrama de Ellingham para sulfetos metálicos – variação da energia livre padrão de formação de acordo com a temperatura.



Fonte: Adaptado de (HOWARD, 2012).

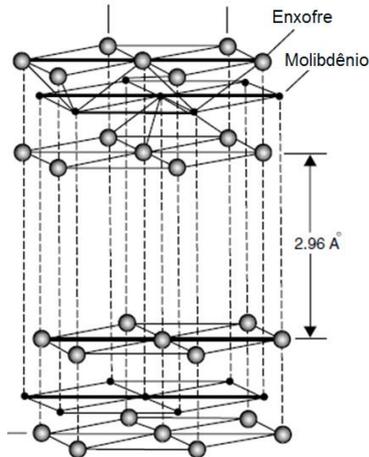
Em determinadas situações deseja-se que certos compostos adicionados à mistura de pó permaneçam estáveis durante a sinterização (caso deste estudo) ou que então haja uma reação entre certos componentes com a conseqüente formação de novas fases. Em ambos os casos usualmente o que se busca é a obtenção de propriedades específicas para posterior aplicação, sendo que certas reações indesejáveis podem vir a deteriorar ou até mesmo anular essas propriedades.

3.4.2. O Bissulfeto de Molibdênio

De acordo com Miyoshi (2011), os lubrificantes sólidos mais comuns são: grafita, bissulfeto de molibdênio (MoS_2), bissulfeto de tungstênio (WS_2) e o PTFE (politetrafluoretileno). Busch (2007) aponta ainda o grafite e o MoS_2 como sendo os lubrificantes sólidos mais utilizados.

O efeito lubrificante do MoS_2 é baseado na sua estrutura cristalina em camadas (Figura 11).

Figura 11: Ilustração esquemática da estrutura cristalina lamelar do MoS_2 .



Fonte: (ERDEMIR, 2001)

As forças de ligação fracas (*van der Waals*) entre as camadas de enxofre permitem fácil movimento das lamelas uma sobre as outras, resultando num baixo atrito dentre as partes deslizantes (LANSDOWN, 1999). Por outro lado a ligação iônica entre o Mo e o S prove as lamelas uma alta resistência a penetração das asperezas nestas (BUSCH, 2007). Isso significa que, em uma superfície deslizante as camadas cristalinas deste material alinham-se paralelamente na direção do movimento relativo, movendo-se com facilidade, propiciando o efeito lubrificante. Em decorrência, ocorre a formação de uma camada lubrificante entre as superfícies, reduzindo as asperezas desta, o coeficiente de atrito entre elas e, conseqüentemente, o desgaste (BINDER, 2010).

O MoS_2 é ainda muito estável do ponto de vista química e resistente a maioria dos ácidos, além de ser insensível à radiação.

Quando suficientemente puro é ainda semicondutor e diamagnético (SLINEY, 1993).

Farr (1975) cita como principais aplicações do bissulfeto de molibdênio: conformação mecânica de metais (onde altas tensões ou temperaturas são envolvidas), aplicações no espaço sideral, no vácuo e aeroespacial e na lubrificação automotiva. Sendo que o MoS_2 pode estar na forma de pó, suspensões, misturado em graxas, na forma de filmes depositados ou gerados em superfícies ou ainda na forma de compósito de matrizes plásticas ou metálicas (geralmente prata ou níquel). Entre as aplicações mais recentes encontram-se ainda o uso em catalisadores e em componentes eletrônicos, especialmente nanoestruturados de MoS_2 e WS_2 (WIŚNIEWSKA-WEINERT, 2011).

3.5. COMPÓSITOS METÁLICOS CONTENDO MoS_2 PRODUZIDOS VIA METALURGIA DO PÓ

Materiais compósitos vem sendo desenvolvidos desde a antiguidade, como no desenvolvimento das espadas dálmatas (*Damascus steel*) (PETERSON *et al.*, 1990) ou ainda mais recentemente na década de 30 com o desenvolvimentos de metais duros (SANTHANAM *et al.*, 1990). Podem ser definidos basicamente como materiais que são compostos por duas fases quimicamente distintas e insolúveis (ou com baixa solubilidade) e que possuem uma interface bem definida entre essas fases (KAINER, 2003).

Estes materiais possuem um leque de possibilidades para o desenvolvimento de novos materiais. As características de um material compósito podem ser projetadas através do material, para aplicações específicas, com propriedades idem. As propriedades de um material compósito são definidas basicamente pelas propriedades dos componentes presentes, ou ainda da interação entre estes (KAINER, 2003).

Compósitos metálicos contendo lubrificantes sólidos são materiais já consolidados na indústria e possuem aplicações em equipamentos como eletrodomésticos, barbeadores elétricos, furadeiras, entre outros. Dentre as matrizes mais utilizadas encontram-se bronze, cobre, prata e ferro puro, enquanto os lubrificantes sólidos mais utilizados variam entre grafita, dissulfeto de molibdênio (MoS_2), politetrafluoretileno (PTFE) e disseleneto de molibdênio (MoSe_2). Um exemplo bastante comum destes materiais são as buchas aulubrificantes

de bronze contendo grafite. Este e outros materiais autolubrificantes comerciais podem ser visualizados na Figura 12.

Apesar de compósitos contendo matrizes de bronze estarem entre os materiais mais utilizados, eles são limitados a temperaturas de operação da ordem de 350 °C. Quando a matriz é composta de ferro ou ferro/níquel esta temperatura pode ser elevada até 600 °C ou até 800 °C quando o lubrificante sólido usado é o h-BN. Estes compósitos metálicos encontram grande aplicação na indústria de produção de energia nuclear (EVANS e SENIOR, 1982).

Figura 12: Exemplos de materiais autolubrificantes comerciais.



Fonte: <http://www.lubsystem.com.br/produtos.php>

Pesquisas visando o desenvolvimento de compósitos autolubrificantes preparados através da metalurgia do pó (P/M) contendo MoS_2 em diferentes matrizes tem sido realizados.

Chandrasekaran e Singh (1997) pesquisaram a influência da adição de $\beta\text{-SiC}$ (0 a 2% wt) em compósitos com matriz de Fe-Cu-Sn-Pb (balanço-4,50-1,75-7,50 % wt) com 1% wt de MoS_2 para diferentes temperaturas de sinterização (800, 850 e 900 °C). A adição de SiC melhora a resistência ao desgaste para todas as temperaturas, entretanto o coeficiente de atrito aumenta em comparação com a liga sem SiC. Os autores apresentam um resultado de difração raios-X com identificação das fases formadas, onde é possível verificar que para as amostras com SiC não há a ocorrência da fase relativa ao MoS_2 , porém há o surgimento de fases como carbonetos de molibdênio e Mo_xFe_y , o que pode indicar a decomposição do elemento lubrificante sólido; entretanto, os autores não exploraram essa abordagem. Em outro estudo

(CHANDRASEKARAN e SINGH, 2000) os autores exploram a influência das adições de Pb e da variação na temperatura de sinterização nas propriedades tribológicas e mecânicas para uma matriz ferrosa. Uma análise de difração de raios-X é apresentada e na identificação das fases não é citado o MoS_2 , o que reforça a possível ocorrência da decomposição do composto.

Estudos em compósitos com matrizes a base de níquel foram realizados por Wu *et al.* (1997), Li e Xiong (2008), Li *et al.* (2008) e Xue (2009).

No trabalho realizado por Wu *et al.* (1997) o teor de MoS_2 é variado entre 20 e 80% e a sinterização ocorre através de compactação a quente realizada entre 820 e 940 °C com 18 MPa de pressão aplicada. Neste caso o lubrificante sólido permaneceu estável na matriz e propiciou coeficientes de atrito menores que 0,1 para as condições testadas. O teor ótimo de lubrificante neste estudo é considerado 60%. Para teores maiores ocorre a degradação das propriedades mecânicas da matriz, devido às descontinuidades existentes nesta.

Para uma matriz à base de níquel contendo elementos de liga diversos (Cr, W, Fe e Si), como a estudada por Li e Xiong (2008) o comportamento de diminuição do coeficiente de atrito com o aumento do teor de MoS_2 na liga (variado entre 5, 10 e 15% wt) também ocorre. Entretanto, neste estudo os pesquisadores reportam a formação de sulfetos de Fe e Cr, além de carbeto de Mo e W (através de análises de difração de raios-X), o que novamente pode indicar uma decomposição parcial ou total do elemento lubrificante sólido devido à reações ocorridas com a matriz. Porém, os pesquisadores não exploraram a análise microestrutural e de fases, mas sim o comportamento tribológico das ligas formadas.

Ligas similares são estudadas por Li *et al.* (2008), neste caso além do Cr e W, há também a adição de Al e Ti e o teor de MoS_2 é variado entre 6 e 20% wt. As ligas são sinterizadas através de compactação a quente em vácuo com temperatura de 1240 °C e pressão de 16 MPa. Os pesquisadores reportam a reação do MoS_2 com a matriz, gerando a formação de sulfetos de Cr e Ti, o primeiro em maior quantidade (8 a 30% vol.) e variedade de estequiometrias. O sulfeto de Cr, assim como o MoS_2 , é reportado como sendo um bom lubrificante sólido, provendo, para as condições testadas valores de coeficiente de atrito entre 0,2 e 0,4 desde a temperatura ambiente até 600 °C. Entretanto, para altas temperaturas os sulfetos de Cr são consumidos e a taxa de desgaste do compósito aumenta. Xue (2009) estuda uma liga semelhante, processada em mesmo tipo de forno e com os mesmos

parâmetros, mas neste caso o teor de MoS₂ é mantido fixo em 6% wt. Neste caso, a formação de sulfetos de cromo também é reportada.

Sustarsic *et al.* (2003) estuda a influência do teor de MoS₂ (0,5 – 3 %wt) durante a etapa de compactação e sinterização em vácuo (1160 a 1300 °C, durante 2 a 15 minutos) e também nas propriedades mecânicas do sinterizado, neste caso dois tipos de aço rápido. A adição do lubrificante sólido melhora a compactabilidade da liga e influencia na temperatura de formação de fase líquida durante a sinterização. Os autores reportam que o elemento lubrificante reage com a matriz metálica formando sulfetos complexos de Cr, V e Fe, enquanto o molibdênio difunde na matriz e forma carbetos complexos com os outros elementos de liga presentes. O resultado geral é uma melhoria na usinabilidade e propriedades tribológicas da liga devido a uma fina dispersão de sulfetos macios em uma matriz dura e tenaz.

Componentes sinterizadas com matriz a base de cobre (Cu-Sn) foram estudados por Kato *et al.* (2003). As adições de MoS₂ e grafite variaram entre 0 - 40% vol. e foram utilizados pós de lubrificantes sólidos recobertos e não recobertos por cobre. A sinterização foi realizada a 820 °C em N₂ durante uma hora. Os pesquisadores reportaram a decomposição do MoS₂ e a possível formação de sulfetos mistos de Cu e Mo (CuMo₂S₃). As amostras com pó recoberto apresentaram valores maiores de resistência à flexão e para as amostras com grafite a redução da taxa de desgaste foi menor. Para as amostras com MoS₂, a taxa de desgaste aumentou com o aumento do teor de MoS₂; os autores relatam que isso provavelmente ocorre devido à ausência do MoS₂ e a presença de compostos frágeis como CuMo₂S₃.

Dhanasekaran e Gnanamoorthy (2007a, 2007b) estudaram a influência da adição de MoS₂ (3 e 5% wt) em ligas de Fe-C-Cu (2007a) e Fe-C-Cu-Ni (2007b). No primeiro estudo foi feita uma caracterização tribológica da liga, através de ensaios *pin-on-disc*. Foi reportado um decréscimo no coeficiente de atrito para a adição de 3% de lubrificante sólido. Já no segundo estudo foi realizada, além da caracterização tribológica, uma caracterização microestrutural e reportada decomposição do bissulfeto de molibdênio em prol da formação de sulfetos complexos contendo Cu e Mo (análise foi feita por EDS), resultado similar à análise realizada por Kato (2003).

Uma tentativa de criar compósitos de aço inoxidável 316L + (0 a 15 %wt) MoS₂ através da sinterização à 1300 °C em H₂ foi feita por Radnui *et al.* (2008). Os pesquisadores reportam um aumento da dureza e resistência à tração (até 5% wt de MoS₂) e que a composição contendo 10% de MoS₂ teria o melhor desempenho em relação ao coeficiente de

atrito e resistência ao desgaste. Entretanto nas análises de EDS é possível verificar a presença do elemento molibdênio na matriz, o que pode indicar a decomposição do MoS_2 , sendo que esta hipótese não foi avaliada pelos autores.

Chen (2012) estuda o comportamento de compósitos à base de prata com adições de MoS_2 (15 % vol.) e grafite (5 % vol.) sinterizados à 900 °C em atmosfera de hidrogênio. Foi apresentada uma série de resultados de coeficiente de atrito e taxas de desgaste, para diferentes temperaturas e atmosferas de teste. Para a temperatura de 400 °C o grafite perde sua função lubrificante e a prata se torna extremamente mole, resultando em desgaste adesivo. A 200 °C com o aumento do teor de oxigênio na atmosfera ocorreu a oxidação do bissulfeto, mas o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste permanecem baixos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATÉRIAS PRIMAS E MISTURAS

Para a formação dos compósitos utilizaram-se os pós descritos no Quadro 1.

Quadro 1: Matérias primas utilizadas.

Pó	Fornecedor	Designação comercial	Tamanho médio de partícula (d_{50} em μm)
Ferro	Högånas	AHC 100.29	100
MoS ₂	JetLube	Superfine	1,5
MoS ₂	Chemetall	Tribotecc® MOS 20	20

Fonte: Próprio autor.

As proporções de misturas dos pós são apresentadas no Quadro 2.

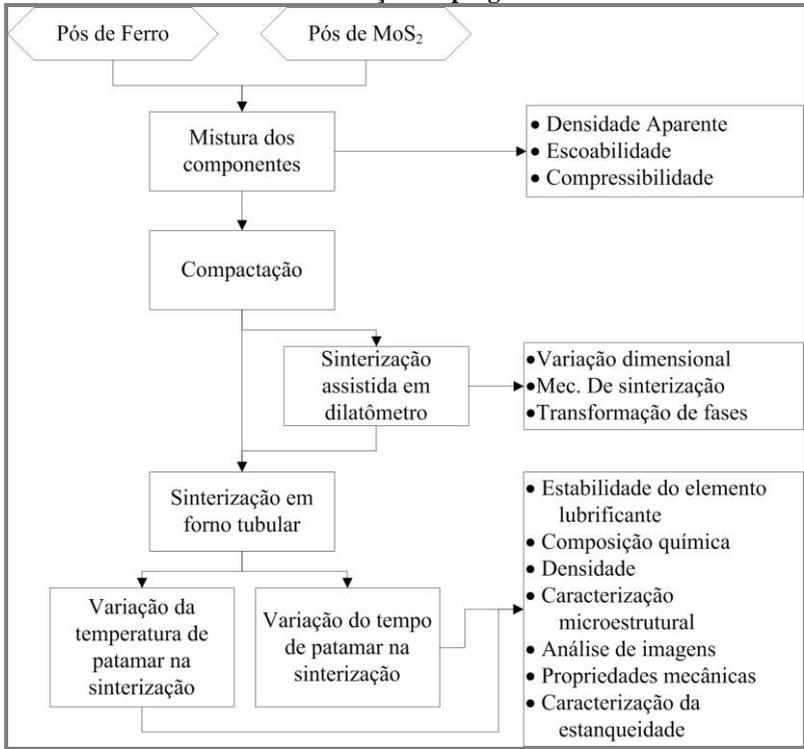
Quadro 2: Proporções de mistura de pós

Liga	Pós utilizados	MoS ₂ (%vol)	MoS ₂ (% wt)	Fe (% wt)	Estearato de Zinco (%wt)
Fe1	Ferro	0	0,00	100	0,00
Fe+ZnSt	Ferro e estearato de zinco	0	0,00	99,25	0,75
E1a		1	0,61	99,39	0,00
E1b	Ferro e	3	1,85	98,15	0,00
E1c	MoS ₂	5	3,11	96,89	0,00
E1d	JetLube	7	4,39	95,61	0,00
E1e		9	5,69	94,31	0,00
E2e	Ferro e MoS ₂ Chemetall	9	5,69	94,31	0,00

Fonte: Próprio autor.

Um fluxograma esquemático das técnicas de processamento e caracterização é apresentado na Figura 13.

Figura 13: Fluxograma esquemático das técnicas de processamento e caracterização empregadas.



Fonte: próprio autor.

4.2. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE PÓS

Para a mistura dos pós utilizou-se um misturador tubular de aço inoxidável em forma de Y, com eixo de rotação passando pela união dos segmentos e a mistura foi feita com esferas de aço. O tempo de mistura foi de 60 minutos e a rotação aproximada de 35 RPM.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E MISTURA DE PÓS

4.3.1. Propriedades tecnológicas das misturas

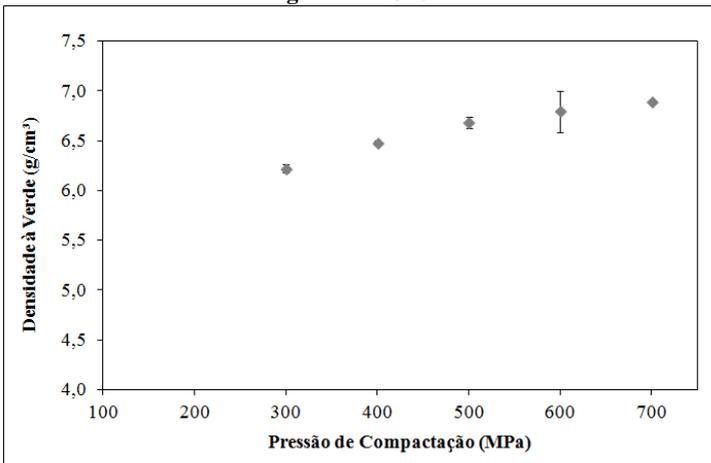
A caracterização das propriedades tecnológicas das misturas foi realizada de acordo com as normas da Metal Powder Industries

Federation (MPIF). Realizaram-se testes de escoabilidade (norma MPIF 03 - ISO 4490) e densidade aparente (MPIF 04 - ISO 3923/1) e compressibilidade, descrita em detalhes no tópico a seguir.

4.3.2. Ensaios de compressibilidade

A análise da compressibilidade de uma mistura de pós é feita através de curva de compactação (relação entre pressão de compactação e densidade das amostras compactadas), sendo que esta é obtida através da produção de vários corpos de prova compactados com diferentes pressões. O gráfico gerado por este tipo de ensaio é apresentado na Figura 14.

Figura 14: Gráfico de compressibilidade de uma liga contendo Fe, grafita e SiC.



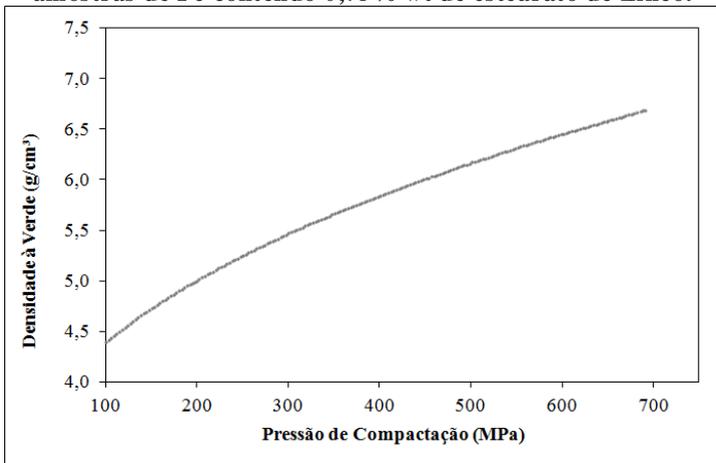
Fonte: próprio autor.

Através deste método é necessária a compactação de diversas amostras e então a tomada de valores de massa e dimensões destas para o cálculo da densidade à verde. A cada um dos pontos de pressão de compactação medidos é associado um desvio padrão dos valores de densidade. Ao adicionar-se um elemento lubrificante como o MoS_2 em uma liga ferrosa é esperado que haja um aumento da densidade à verde das peças compactadas, devido a atuação do MoS_2 durante a compactação. Além disso, variando-se o teor de MoS_2 (entre 1 e 3% vol por exemplo) é esperada uma mudança no comportamento durante a

compactação, porém, no caso do ensaio de compressibilidade “simples” é possível que os valores obtidos entre um teor e outro sejam confundidos devido ao desvio padrão das amostras.

Neste trabalho, visando uma análise mais detalhada da compactação e da influência do elemento lubrificante adicionado (MoS_2) na densidade à verde das peças compactadas, desenvolveu-se um método de compactação instrumentada que foi realizada em uma máquina de ensaios mecânicos. Um exemplo da curva gerada sob esta configuração pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 15: Exemplo de gráfico de compressibilidade instrumentada de amostras de Fe contendo 0,75% wt de estearato de Zinco.



Fonte: próprio autor.

Neste tipo de ensaio uma mesma amostra é submetida a pressões de compactação variando ininterruptamente de 100 a 700 MPa, sendo o valor de altura da amostra medido por um sensor acoplado a máquina de ensaios utilizada para a compactação e o valor do diâmetro mantido constante através da restrição de movimento imposta pela matriz de compactação, ou seja, as medidas são obtidas *on line* durante a compactação das amostras. Os valores são adquiridos através do software acoplado a máquina de ensaios MTS. Neste caso espera-se que seja possível quantificar diferenças nos valores de densidade à verde e no comportamento durante a compactação, ainda que o percentual de lubrificante adicionado (MoS_2) varie apenas pouco, conforme o exemplo citado no parágrafo anterior. Uma foto do equipamento montado para

4.5. SINTERIZAÇÃO

4.5.1. Ensaios de sinterização em dilatômetro diferencial

Os ensaios específicos para a análise da cinética de sinterização foram realizados em um dilatômetro com módulo informatizado acoplado, registrando a variação dimensional em função da temperatura e do tempo (Netzsch 402 PC).

Para realização dos ensaios no dilatômetro foram utilizadas amostras cilíndricas com dimensões médias de 5,5 x 10 mm (diâmetro e comprimento). A taxa de aquecimento constante foi de 10 °C/min até 1150 °C, sendo mantido este patamar durante 60 minutos. A atmosfera utilizada foi uma mistura de gás contendo 5% de hidrogênio e 95% de argônio (chamada mistura padrão).

Através deste ensaio avaliou-se a influência do teor de MoS₂ na taxa de retração da liga e verificou-se a ocorrência de reações entre os componentes da mistura, incluindo as alterações nas transformações alotrópicas, em comparação com o ferro puro sinterizado com idêntico ciclo térmico.

4.5.2. Sinterização em forno tubular

As amostras para os ensaios de tração, dureza e análise da estabilidade do elemento lubrificante foram sinterizadas em forno tubular com 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. Durante o ciclo térmico utilizou-se taxa aquecimento de 10°C por minuto até as temperaturas de sinterização praticadas em cada caso, 750, 850, 900, 950, 1050 e 1150 °C, sendo mantida essa temperatura durante 60 minutos. A atmosfera utilizada foi de 5% de hidrogênio e 95% de argônio (mistura padrão) sendo mantido um fluxo de, aproximadamente, 1.10^{-6} m³/s durante o ciclo térmico de sinterização.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS

4.6.1. Densidade e porosidade residual

A densidade dos componentes compactados e sinterizados foi determinada através do método geométrico, sendo a massa (g) mensurada em uma balança com precisão de 0,01 mg (*Metler Toledo XS205*) e as dimensões (diâmetro e altura – mm) em um micrômetro com 0,001 mm de resolução (*Mitutoyo*). Foram avaliadas cinco peças para cada mistura e para cada temperatura de sinterização. Para as amostras sinterizadas em temperaturas acima de 1050 °C a densidade foi também medida através do método de Arquimedes (*Metler Toledo XS205*) de acordo com a norma MPIF Standard 42.

A porosidade residual foi medida através da análise de imagens, sendo descrita no tópico 4.6.3.

4.6.2. Caracterização microestrutural

Para a análise microestrutural, as amostras foram embutidas, preparadas metalograficamente e sua microestrutura foi atacada com solução de Nital 5% (5% vol. NH_3 + álcool), com tempos entre 90 e 180 segundos, variáveis de acordo com a liga. Estas amostras foram analisadas em microscópio óptico (Olympus BX60) e microscópio eletrônico de varredura (Philips XL30 com microsonda EDAX acoplada e JEOL JSM-6390LV). Para algumas ligas selecionadas analisou-se também a superfície e a fratura das amostras.

4.6.3. Análise de imagens

Esta foi realizada através de um software acoplado ao microscópio ótico (*AnalySIS® build 2067*). A intensidade de luz e cor com quais as fotos foram adquiridas variou de acordo com a análise a ser realizada. As condições de cada análise foram:

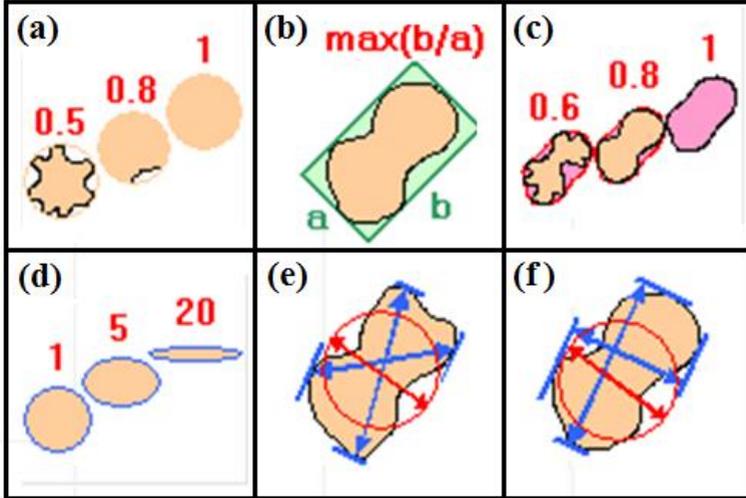
- I. Porosidade residual e quantidade de segunda fase: fotos sem ataque, em tom de preto e branco (posteriormente convertidas em 8-bit) com contraste acentuado através de filtro específico (Sharpen II). O método utilizado foi o de diferenciação de tons de cinza através da variação no histograma de cor por limiar (*threshold*). Foram utilizadas 20 fotos para cada análise em

- aumento de 200 X. O resultado apresentado representa uma média da análise destas 20 fotos.
- II. Fator de forma, razão de aspecto, convexidade, alongamento, diâmetro absoluto (médio, máximo e mínimo) e diâmetro de Feret (médio, máximo e mínimo): idem acima com a eliminação da matriz (considerado *background*) durante a análise da diferenciação de limiar por histograma de cores. A Figura 18 ilustra as propriedades aqui descritas.
 - III. Tamanho de grão: medido no software através do método de interceptos de acordo com a norma ASTM E112-96 (extensão do software). Devido à dificuldade de detecção automática por parte do software, que identificava alguns contornos de segunda fase e poros como grãos, os interceptos foram medidos manualmente e inseridos um a um em cada uma das imagens. Neste caso foram utilizadas 5 fotos em aumento de 100 X, em padrão de cores RGB com acentuação da saturação da imagem através do próprio software de aquisição de imagens (facilitando a visualização dos contornos). Vários tempos de ataque com Nital 5% foram testados e as amostras utilizadas foram atacadas por um tempo ligeiramente maior (~30 segundos) além do tempo de ataque usual para visualização microestrutural comum (amostra “sobre” atacadas).

A Figura 19 apresenta um exemplo de imagem utilizada durante a análise. Nas análises foram excluídas partículas menores do que $4,8 \mu\text{m}$, representativo a 15 pixels na escala de 200 X, devido ao ruído trazido por este tipo de partícula, o que pode vir a encobrir a média geral devido a alta frequência de ocorrência.

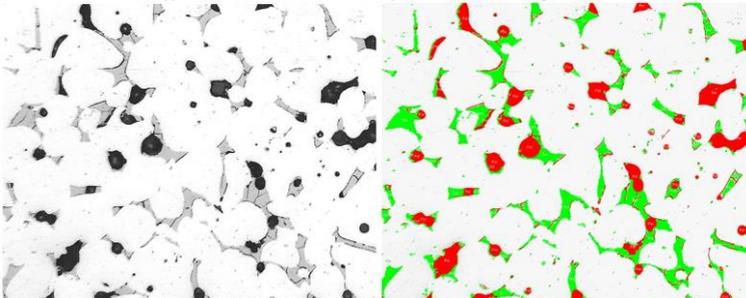
A Figura 20 mostra uma ilustração dos tamanhos de grão para metais com grãos equiaxiais e uniformemente distribuídos de acordo com a norma ASTM E112-96. A análise realizada neste trabalho foi feita de acordo com esta norma; entretanto, não utilizando grades prontas, mas sim o método dos interceptos. A apresentação desta grade é apenas ilustrativa, de forma a mostrar que para esta norma com o aumento do número de tamanho de grão obtido pelo cálculo, seja ele por grade comparativa, planimétrico ou método dos interceptos, o tamanho real do grão decresce.

Figura 18: Propriedades medidas na análise de imagens (a) fator de forma, (b) razão de aspecto, (c) convexidade, (d) alongamento, (e) diâmetro absoluto (médio, máximo e mínimo) e (f) diâmetro de Feret (médio, máximo e mínimo).



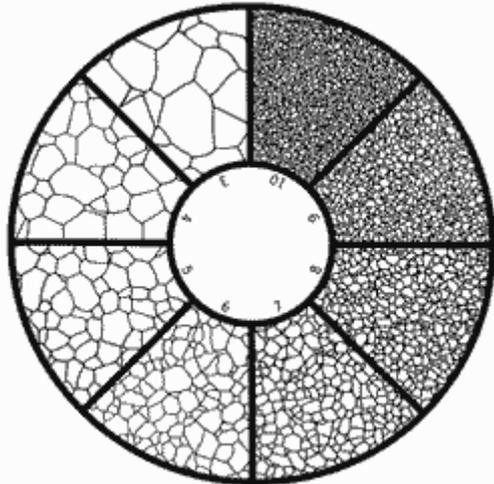
Fonte: Próprio autor. Adaptação das imagens ilustrativas do programa AnalySIS®.

Figura 19: Exemplo de análise de imagens via diferenciação de tons de cinza através da variação no histograma de cor por limiar. Esquerda: imagem original, direita: imagem obtida após processo de análise de imagens com identificação das fases por cor.



Fonte: Próprio autor.

Figura 20: Grade ilustrativa dos tamanhos de grãos de acordo com a norma ASTM E112-96.



Fonte: <http://www.olympus-ims.com/en/applications/grain-size-analysis/>

4.6.4. Análise química via espectroscopia de energia dispersiva

Foram realizadas análises químicas das fases presentes via espectroscopia de energia dispersiva (EDS), através da sonda acoplada aos microscópios eletrônico de varredura: Philips XL30 e JEOL JSM-6390LV (filamento de tungstênio, voltagem de aceleração entre 0,5 e 30 kV). Para a maioria das análises utilizou-se o microscópio JEOL JSM-6390LV com parâmetros de voltagem de aceleração de 15 kV e spot size entre 50 e 65 para uma distância de trabalho fixa de 15 mm.

Esta análise visou avaliar aspectos como a distribuição do elemento lubrificante na liga, reatividade deste com a matriz ferrosa, possíveis novas fases formadas e o aspecto das interfaces formadas.

4.6.5. Ensaio de tração

Os ensaios de resistência à tração dos compósitos foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos (*EMIC DL*

2000 e MTS). Foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição. As propriedades avaliadas foram resistência à ruptura, tensão de escoamento e alongamento.

4.6.6. Ensaio de microdureza

O equipamento utilizado foi um microdurômetro *LECO AMH 43*, sendo a carga de aplicação utilizada de 10 g. A escala de dureza utilizada foi Vickers e os ensaios foram feitos segundo a norma ASTM E-384.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

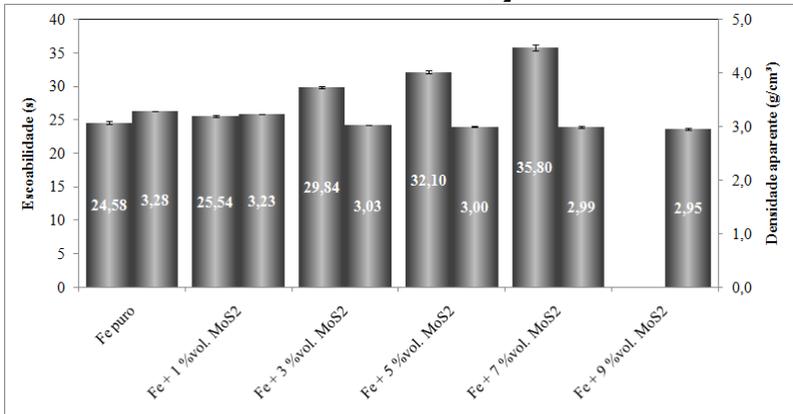
5.1. PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA MISTURA DE PÓS

5.1.1. Escoabilidade e densidade aparente

A escoabilidade e densidade aparente são propriedades influenciadas principalmente pela distribuição do tamanho de partícula do pó, forma das partículas e o tipo de lubrificante utilizado na mistura (GERMAN, 1989). Industrialmente, estes parâmetros representam o tempo necessário para o enchimento da cavidade da matriz de compactação e a densidade que o pó apresenta antes da aplicação de carga pela prensa, respectivamente, ambos influenciando o fator de produtividade de peças.

Os resultados das misturas contendo 1 a 9% de lubrificante MoS₂ e o padrão de ferro puro são apresentados na Figura 21.

Figura 21: Escoabilidade e densidade aparente das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS₂.



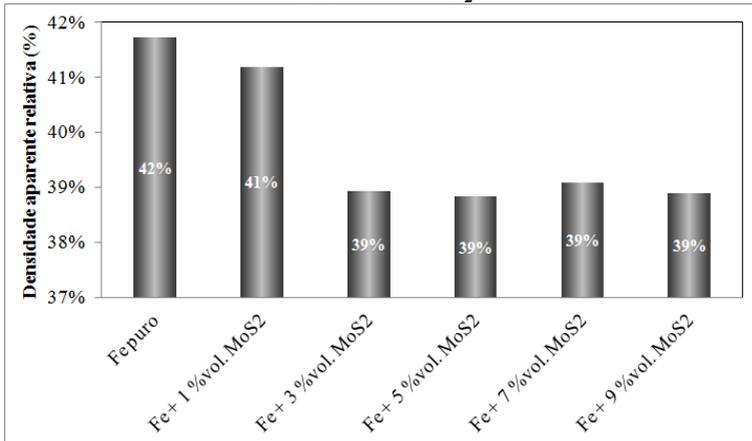
Fonte: próprio autor.

A escoabilidade diminui para um aumento do teor de MoS₂, atingindo um limite no qual a mistura não escoava para 9% em volume de lubrificante. Esta influência negativa é atribuída às forças de interação existentes entre as partículas de pó e o funil. Isto é atribuído a um aumento da área superficial, ao mesmo tempo em que a massa da partícula é reduzida e a significância a curto alcance de forças eletrostáticas, umidade e adsorção desta na superfície das partículas. O

pó de bissulfeto de molibdênio utilizado neste trabalho é um pó considerado fino ($d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$) e é sabido que partículas de pó fino usualmente possuem um valor de escoabilidade pior, refletido num maior valor de tempo de escoabilidade devido à coesão e aglomeração entre as partículas (GERMAN, 1989), em comparação com pós de tamanho de partícula mais elevado. Desta forma, em uma mistura de pós como a deste trabalho, entre um pó grosseiro (pó de ferro $d_{50} = 100 \mu\text{m}$) e um pó fino (pó de bissulfeto), com o aumento do teor de MoS_2 é dado um momento no qual ele deixa de cumprir seu papel apenas como lubrificante das partículas de ferro e passa a governar a escoabilidade da mistura como um todo, agindo negativamente. Para as misturas estudadas esse valor é o de 3% vol., sendo que para 1% vol. o aumento do tempo de escoabilidade em comparação com o ferro puro é de apenas 3% saltando para 21% na mistura de 3% vol. e mantendo uma tendência linear até o valor de 9% vol. onde não escoa mais.

A influência em relação à densidade a verde também apresenta uma mudança no teor de 3% vol. de MoS_2 ; entretanto, neste caso a diminuição do valor de densidade a verde ocorre seguindo uma tendência logarítmica com o aumento de teor de MoS_2 , de forma que a alteração no valor de densidade a verde é menos “brusca” do que o valor de escoabilidade. Neste caso há uma diminuição de 7% para 10% de redução no valor de densidade, sendo que para o valor de 1% vol. esta redução é de apenas 1%. Mesmo considerando-se os valores de densidade aparente, ou seja, levando-se em conta as adições de lubrificante no valor da densidade teórica da mistura, esta tendência se mantém (vide Figura 22).

Figura 22: Densidade aparente relativa (%) das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS₂.



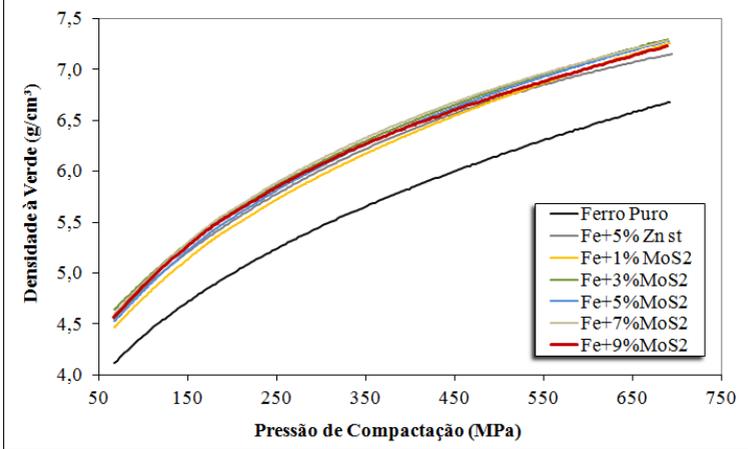
Fonte: próprio autor.

5.1.2. Compressibilidade

A análise da compressibilidade de uma mistura de pós é feita usualmente através da produção de vários corpos de prova compactados com diferentes pressões e da medição da densidade a verde dos corpos de prova obtidos. Neste trabalho desenvolveu-se um método de medição instrumentado, descrito no tópico 4.3.2.

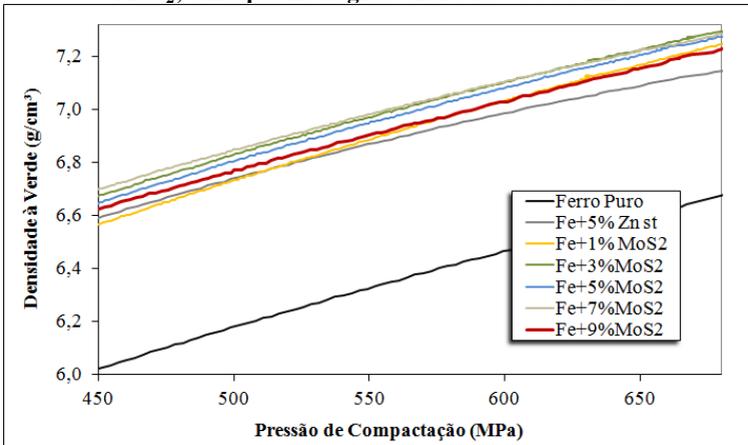
Os resultados obtidos através destes ensaios encontram-se na Figura 23. A Figura 24 apresenta a região de maior interesse, entre 450 e 690 MPa, por ser a região de pressão usualmente utilizada na indústria de metalurgia do pó ferrosa.

Figura 23: Compressibilidade das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS_2 com pressão de compactação variando entre 75 e 690 MPa.



Fonte: próprio autor.

Figura 24: Compressibilidade das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS_2 , enfoque na região entre 450 e 690 MPa.



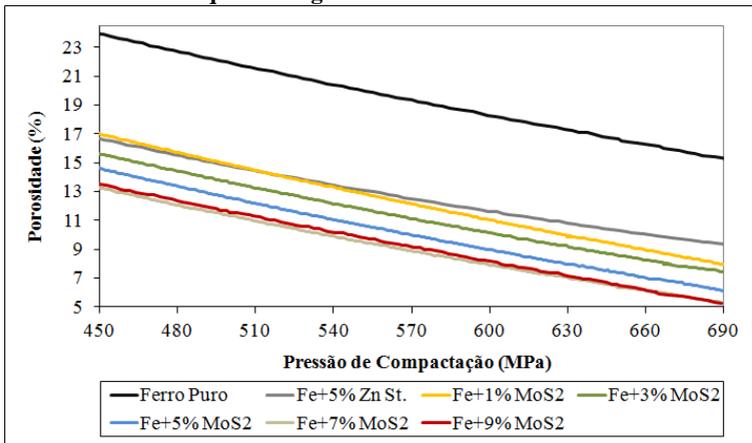
Fonte: próprio autor.

Os valores de densidade à verde não refletem a real influência do bissulfeto como lubrificante porque, apesar de os valores absolutos de densidade à verde serem menores para maiores valores volumétricos de lubrificante, devido ao lubrificante ser menos denso, a porosidade da mistura diminui com a adição deste. Desta forma, uma melhor visualização da influência do teor de lubrificante sólido durante a

compactação das ligas é obtida através dos cálculos do percentual de porosidade. Esta foi obtida através da relação entre o valor de densidade à verde obtido no ensaio de compressibilidade e valor de densidade teórica da mistura, calculado pela lei das misturas.

Os resultados de percentual de porosidade após a compactação estão apresentados na Figura 25.

Figura 25: Porosidade das misturas contendo 0 a 9% vol. de MoS₂, enfoque na região entre 450 e 690 MPa.



Fonte: próprio autor.

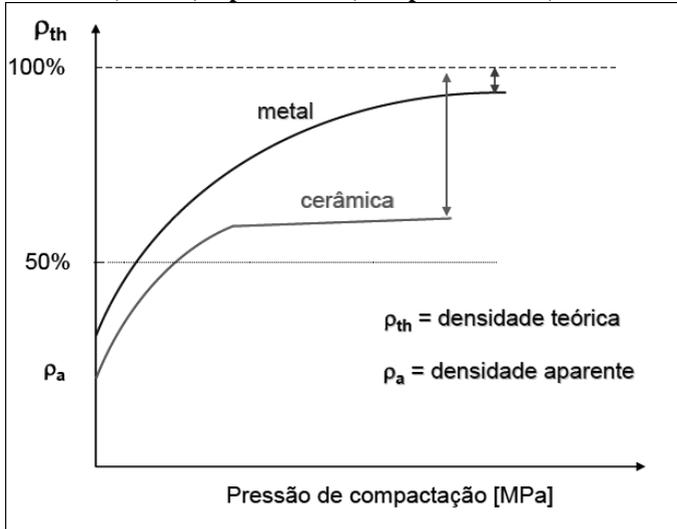
É possível verificar que para toda a faixa de pressões utilizadas o bissulfeto de molibdênio (linha azul no gráfico) possibilita uma maior redução da porosidade quando em comparação com o mesmo teor (5% vol.) de estearato de zinco (Zn St., linha cinza no gráfico), um lubrificante comumente utilizado na metalurgia do pó ferrosa.

Para ligas metálicas (pós dúcteis) a principal etapa de redução da porosidade ocorre durante a compactação, enquanto que nos materiais cerâmicos essa redução é usualmente realizada durante a sinterização (vide Figura 26). Desta forma, a etapa de compactação é de extrema importância na produção de ligas ferrosas sinterizadas.

Durante a etapa de compactação é necessário que toda a peça a ser processada possua uma densidade uniforme; do contrário, poderá haver distorções na peça durante a sinterização ou até mesmo trincas e falhas. Para isto é necessário reduzir a perda de carga, ou em outras palavras reduzir o gradiente de tensão real (tensão ponto a ponto do volume da peça), que é causado pelo atrito entre as partículas de pó e

entre o pó e o ferramental. Uma forma de reduzir este atrito é através da adição de lubrificantes sólidos à mistura de pó. Como funções básicas estes lubrificantes devem possibilitar a redução do gradiente de densidade do compactado, o desgaste do ferramental e diminuir a carga de extração da peça. (GERMAN, 1989; GERMAN, 1996)

Figura 26: Comparação entre a compressibilidade de pós dúcteis (metais) e pós duros (sem plasticidade).



Fonte: (KLEIN, 2004)

Neste caso, o MoS_2 apresenta um melhor comportamento do que o estearato de zinco para todas as pressões utilizadas, sendo que para apenas 1% vol. (linha amarela no gráfico) ele já atinge as mesmas propriedades do que a mistura compactada com 5% vol. de estearato (linha cinza no gráfico). Além disso, o bissulfeto de molibdênio mantém as suas funções lubrificantes até mesmo em pressões mais altas, possibilitando o alcance de uma menor porosidade do compactado. Desta forma pode se dizer que o MoS_2 é um lubrificante sólido que diminui o atrito interno facilitando o rearranjo de partículas (etapa inicial da compactação), bem como o transporte de massa via deformação plástica (estágio avançado da compactação), sendo que apenas 1% vol. já atinge as propriedades comumente atingidas pelo estearato de zinco e para 9% vol. é possível atingir valores de porosidade no compactado de apenas 5% para 690 MPa.

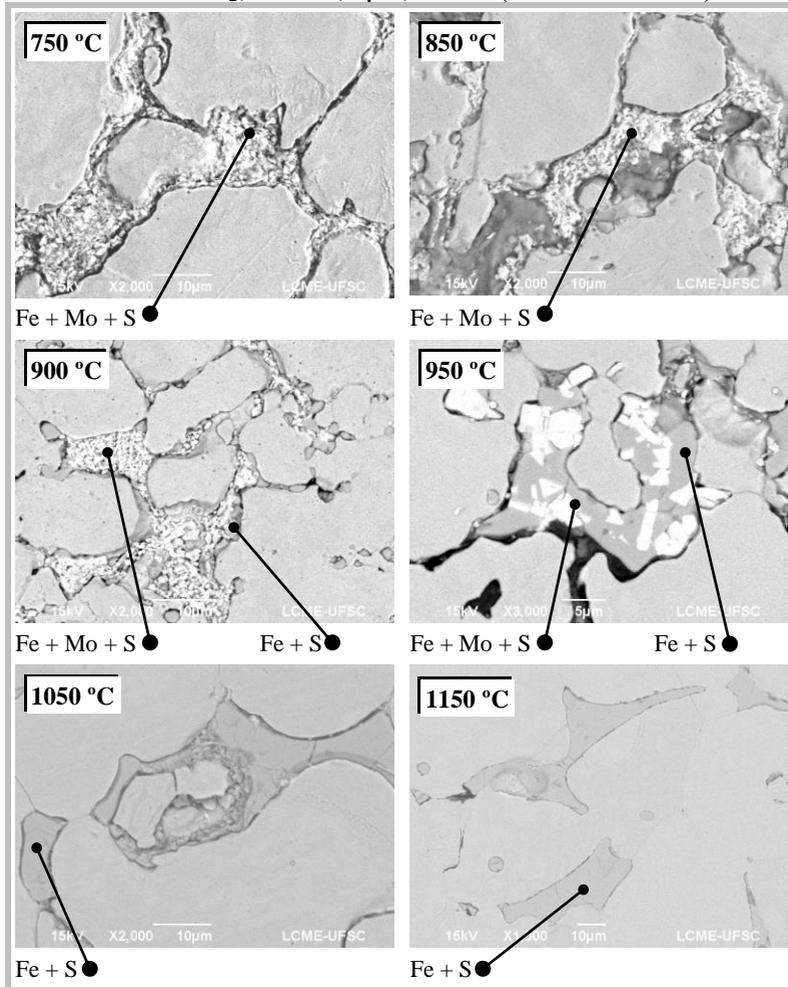
5.2. ESTABILIDADE DO ELEMENTO LUBRIFICANTE

A análise da estabilidade do elemento lubrificante sólido adicionado foi realizada através de análise química por espectroscopia de energia dispersiva, através de sonda acoplada aos microscópios eletrônicos de varredura. As regiões analisadas foram: superfície e fratura das amostras sinterizadas; cortes transversal e de topo das amostras sinterizadas preparadas metalograficamente.

Para esta análise realizaram-se sinterizações em forno tubular resistivo nas temperaturas de 750, 850, 900, 950, 1050 e 1150 °C. A escolha destas temperaturas baseou-se no estudo dos diagramas de Ellingham de sulfetos (ADAMIAN e ALMENDRA, 2002; BRADLEY e AHMAD, 2003; CAMBRIDGE, 2012; HOWARD, 2012; LI e SELVADURAY., 2012) que mostram que o sulfeto de ferro se torna-se mais estável que o MoS_2 em temperaturas entre 930 e 1050 °C. Considerado apenas o diagrama de *Ellingham*, espera-se que o MoS_2 apresente-se estável nas temperaturas de 750, 850 e 900 °C e que para as temperaturas superiores a 1000 °C, o FeS fosse a fase estável.

A Figura 27 ilustra a análise do núcleo das amostras contendo 9% vol. de MoS_2 para o bissulfeto do tipo I, mais fino, com $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$. Através da análise verificou-se que na temperatura de 750 °C aparentemente já ocorre a formação de um sulfeto misto de ferro e molibdênio, que se mantém nas temperaturas de 850 e 950 °C. Na temperatura de 900 °C já é possível encontrarem-se pontos contendo sulfeto de ferro, preferencialmente nas bordas do que antes seriam os reservatórios contendo MoS_2 , o que indica que a reação prevista pelo diagrama de Ellingham para 930 °C, ocorreu. Nas temperaturas de 1050 e 1150 °C encontram-se apenas sulfetos de ferro e o percentual dos elementos (~68% wt Fe e 32% wt S) indica provavelmente a formação da fase FeS, conforme diagrama de fases da Figura 28.

Figura 27: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: 9% vol. MoS₂, d50 = 1,5 μm, núcleo (corte transversal).



Fonte: próprio autor.

Tabela 1: Percentual máximo de Mo (%wt) difundido na matriz ferrosa: 9% vol. MoS₂, d50 = 1,5 μm, núcleo (corte transversal).

Temp. (°C)	750	850	900	950	1050	1150
% wt de Mo na matriz (máximo)	0,0	1,2	2,4	3,1	3,0	3,2

Fonte: próprio autor

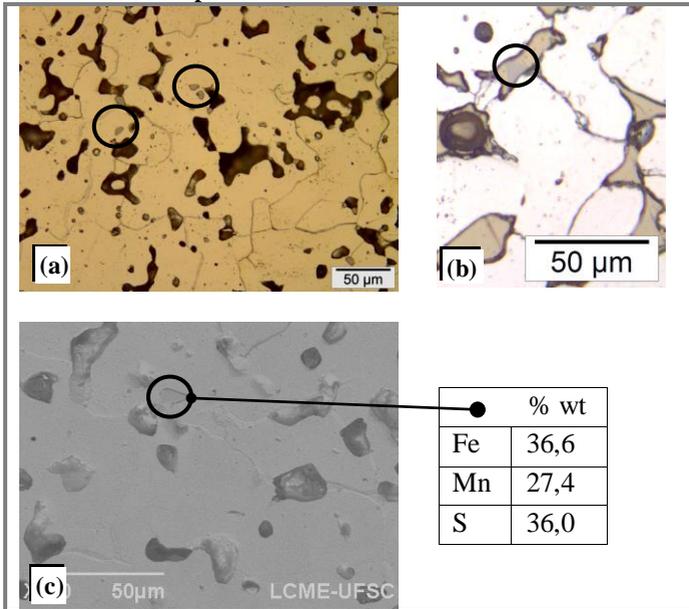
Figura 29-b que apresenta uma amostra na qual foi misturado 5% vol. MoS₂. Neste caso, no sulfeto de cor bege encontram-se apenas Fe e S e no sulfeto de coloração cinza, indicado pelo marcador circular, é encontrado usualmente no centro dos sulfetos de ferro e composto de Fe, Mn e S.

O MnS é, juntamente com a SiO₂, uma das contaminações existentes no próprio MoS₂. Além disso, o pó de ferro contém Mn (ou óxido de manganês) como contaminante além de um teor residual de C. Ageeva *et al.* (1984) produziram compósitos de matriz ferrosa com adições de MoS₂ (em teor máximo similar a composição de 7% vol. deste trabalho) e grafita (1 % wt). Os autores reportam que para teores de enxofre menores que 0,8% wt (similar a composição de 1 e 3% vol. deste trabalho) os sulfetos encontrados possuíam formato arredondado de composição 46% Fe, 22% Mn e 32% S e para teores maiores do que 0,8% wt os sulfetos passavam a apresentar uma estrutura alongada e coloração amarelo clara, encontrados principalmente nos contornos de grão, o que encontra-se em boa concordância com os resultados obtidos neste trabalho (vide Figura 29-c) (AGEEVA *et al.*, 1984).

A explicação dada pelos autores, e assumida como possível também neste trabalho, é a de que os óxidos de Mn presentes no pó de ferro, que são geralmente difícil de serem reduzidos, são agora passíveis de redução através da presença de carbono e formação do sulfeto de manganês.

O carbono neste caso é oriundo do próprio pó de MoS₂, que pode conter entre 0,3 e 1,3% wt de carbono (LANSDOWN, 1999) e ainda SiO₂, Fe e MnS. Como o MnS é mais estável que o MoS₂ e o FeS para todas as temperaturas de sinterização estudadas, este se forma preferencialmente, entretanto atinge um limite de % vol. correspondente a quantidade % wt de Mn presente globalmente na mistura. Ainda que esta explicação seja também proposta para este trabalho é necessário um estudo mais aprofundado de forma a entender o porquê da formação de sulfetos mistos de Fe e Mn e não apenas sulfeto de manganês “puro”.

Figura 29: Microestruturas contendo sulfetos mistos de Fe e Mn (a) 1% vol. MoS₂ (b) 5% vol. MoS₂ (c) 3% vol. MoS₂. Sulfetos indicados por marcadores circulares.

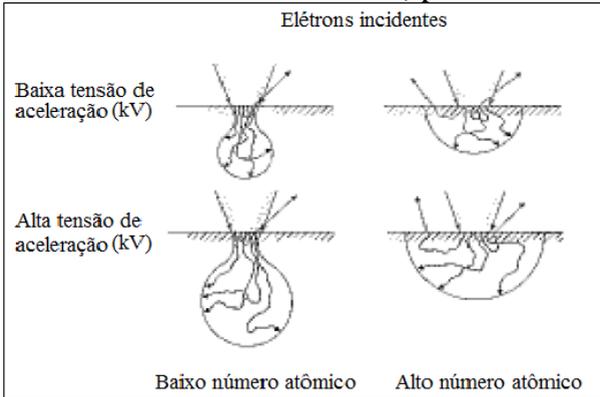


Fonte: próprio autor.

Durante as análises químicas notou-se, em certas amostras, uma dificuldade em realizar a análise química nos reservatórios de MoS₂. Por vezes, para reservatórios de tamanho reduzido, a análise química apresentava altos teores de ferro, que contradiziam com o valor esperado. É sabido que a voltagem de aceleração no microscópio eletrônico de varredura (entre outros parâmetros) define o volume de interação dos elétrons incidentes com a amostra e conseqüentemente, a profundidade da qual os raios-X característicos serão gerados e emitidos (JEOL, -), conforme ilustrado na Figura 30. Ainda assim, espera-se que durante uma análise química feita por energia dispersiva o valor utilizado de aceleração para determinada amostra apresente resultados robustos e que não sejam alterados dependendo da morfologia dos reservatórios de MoS₂. Tentou-se realizar análises com um menor valor de voltagem de aceleração, mas ainda assim esbarrou-se no problema de o pó de MoS₂ ser muito fino, conforme ilustrado na Figura 31, e mesmo utilizando-se tensões de aceleração consideradas “baixas” o elemento

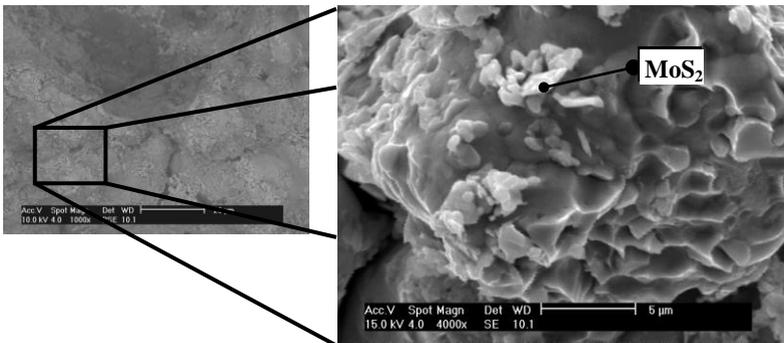
ferro estava sempre presente, mesmo na temperatura de sinterização de 750 °C, o que não era esperado.

Figura 30: Difusão de elétrons incidentes (após Ducumb e Shields).



Fonte: (JEOL, -)

Figura 31: Análise por microscopia eletrônica de varredura da fratura de uma amostra sinterizada com 9% vol. MoS₂ + Ferro, MoS₂ tipo I, d₅₀ = 1,5 µm – Enfoque no tamanho reduzido do pó de MoS₂.

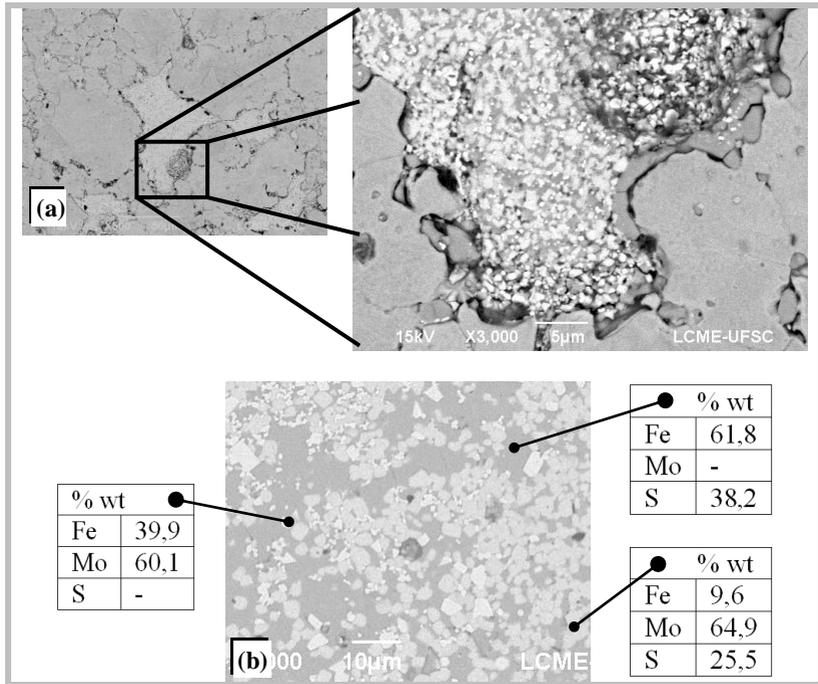


Fonte: próprio autor.

Além disso, verificou-se durante as análises que certas amostras apresentavam a formação de aglomerados do pó de MoS₂ (defeito originado provavelmente na etapa de mistura dos pós). Notou-se que para as amostras sinterizadas em temperaturas acima de 1000 °C, na região com aglomerados, não eram encontrados apenas sulfetos de ferro (conforme análises anteriores), mas também sulfetos mistos de Fe-Mo e

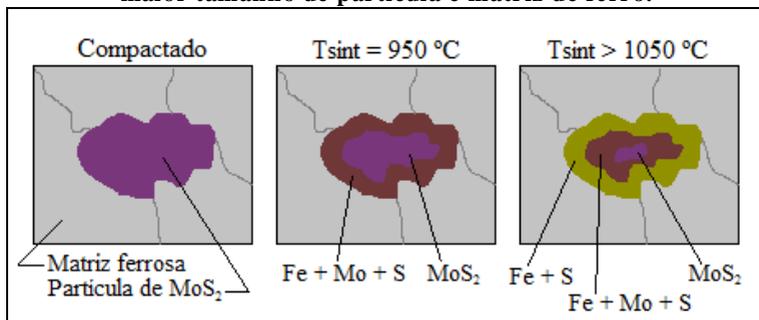
ainda ilhas de Fe-Mo (vide Figura 32-b). Isto levou a questão: quando da utilização de pós com tamanho de partícula maior, como se comportaria o MoS_2 durante a sinterização? Analisando os resultados de composição química dos aglomerados esperava-se que o MoS_2 reagisse conforme desenho esquemático da Figura 33.

Figura 32: Análise por microscopia eletrônica de varredura, MoS_2 tipo I, $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ – formação de aglomerados. (a) aglomerado de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ (b) análise química da parte central do aglomerado.



Fonte: próprio autor.

Figura 33: Desenho esquemático da reação esperada entre MoS_2 com maior tamanho de partícula e matriz de ferro.



Fonte: próprio autor.

Prepararam-se então misturas contendo 1 a 9% vol. de MoS_2 do tipo II, com $d_{50} = 20 \text{ } \mu\text{m}$ (vide Quadro 1) e realizou-se a sinterização nas seis diferentes temperaturas e posterior análise química por espectroscopia de energia dispersiva. Surpreendentemente os resultados obtidos em relação à composição química das fases foi similar ao obtido com o bissulfeto do tipo I, $d_{50} = 1,5 \text{ } \mu\text{m}$, ou seja, a formação de um sulfeto misto de ferro e molibdênio a partir de $750 \text{ } ^\circ\text{C}$ até $950 \text{ } ^\circ\text{C}$, a formação de sulfeto de ferro a partir de $900 \text{ } ^\circ\text{C}$ e a presença de apenas sulfeto de ferro a partir de $1050 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Entretanto, durante essas análises, verificou-se a presença de “poros” de grande dimensão, onde antes parecia haver MoS_2 , o que sugeria uma possível remoção do MoS_2 durante a preparação metalográfica do corte transversal das amostras. Devido a isto, decidiu-se por analisar não apenas o núcleo (seção transversal lixada e polida) das amostras, mas também a superfície e fratura (seção transversal) destas. A Figura 34 mostra um resumo dos resultados das análises de superfície.

Figura 34: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: superfície de amostras sinterizadas com 9% vol. MoS₂, d₅₀ = 1,5 μm (esquerda) e 20 μm (direita) de acordo com a temperatura de sinterização (continua na próxima página).

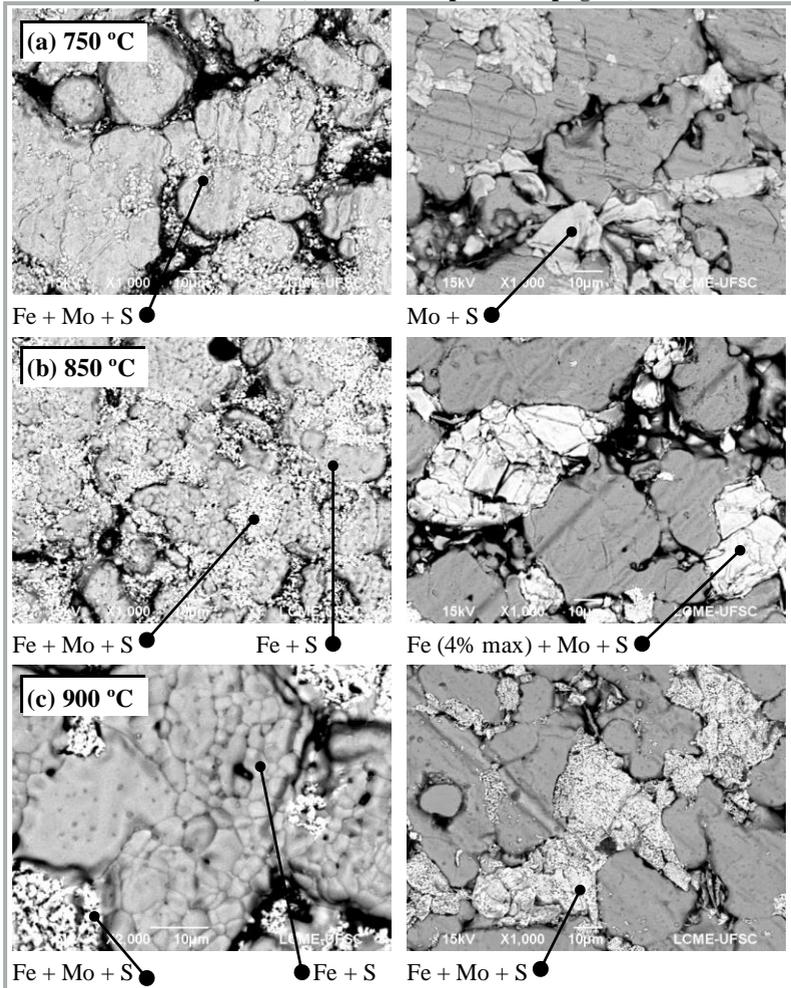
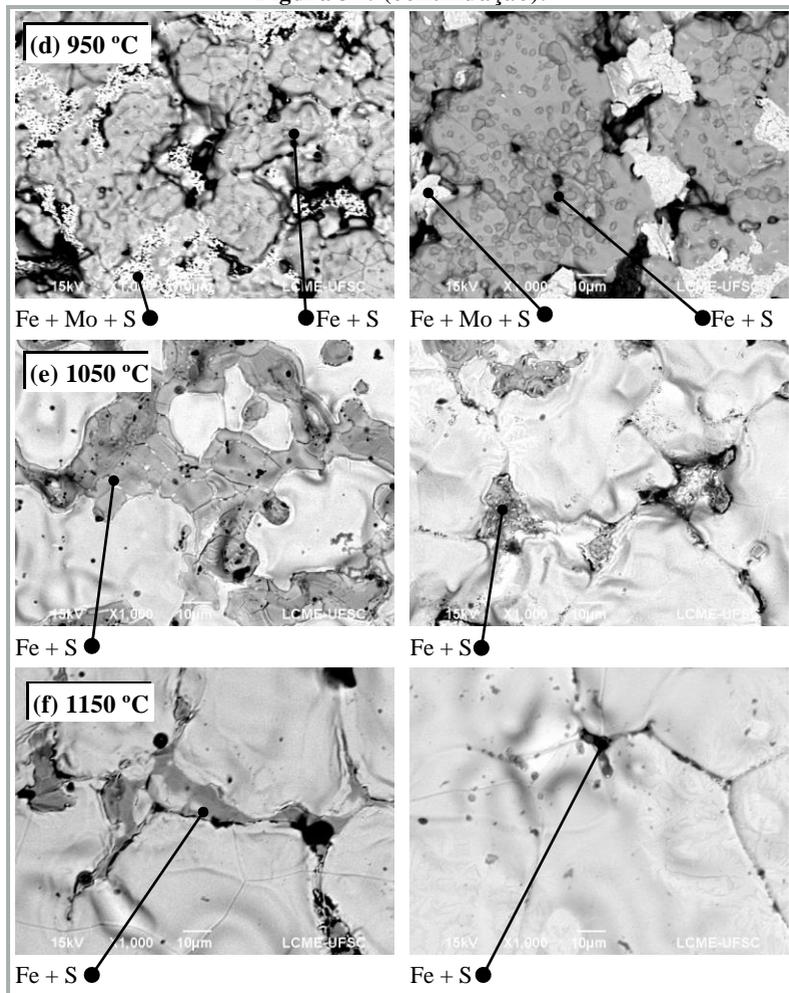


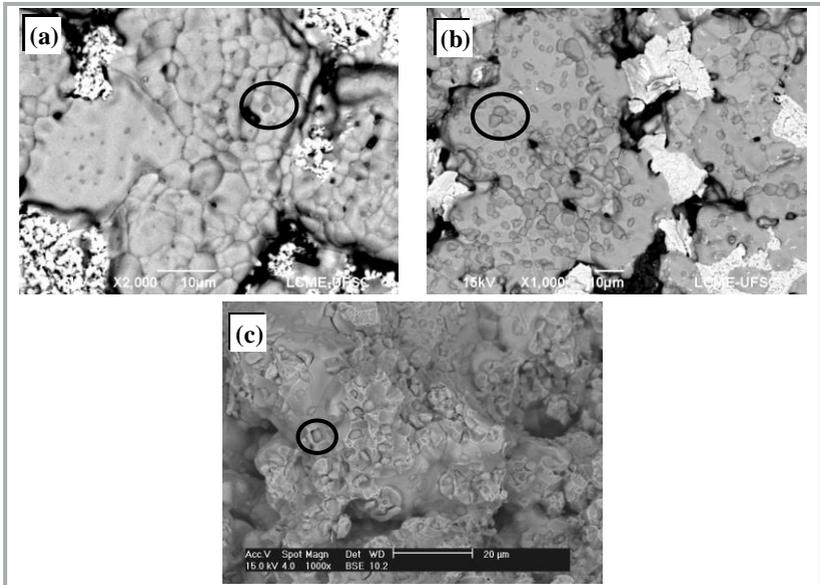
Figura 34: (continuação).



Neste caso, para as amostras do bissulfeto mais fino, o resultado das análises químicas da superfície foi inesperado ao mostrar a presença de sulfeto de ferro já na temperatura de 850 °C, contrastando com os resultados da seção transversal lixada e polida, que mostrava a presença do sulfeto apenas na temperatura de 900 °C. Estas formações de sulfeto de ferro apresentavam uma morfologia peculiar, pois não se formavam

apenas na borda dos reservatórios de MoS_2 , mas no meio da partícula de ferro (vide Figura 35).

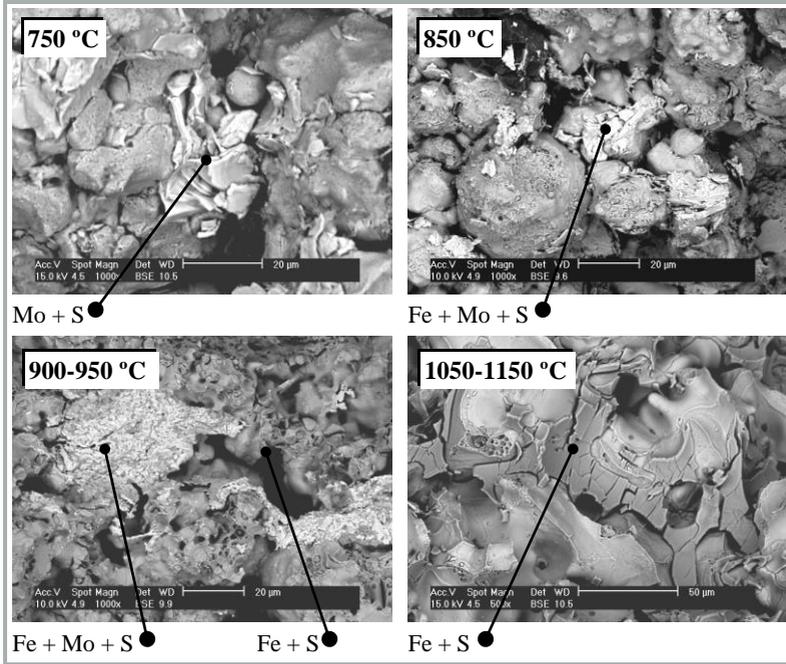
Figura 35: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: amostras sinterizadas em 850 °C contendo 9% vol. MoS_2 (a) $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ superfície (b) $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ superfície (c) $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ fratura (seção transversal). Sulfetos de ferro indicados pelos marcadores circulares.



Fonte: próprio autor.

Por outro lado, as análises do bissulfeto de maior tamanho de partícula mostraram a presença de MoS_2 na temperatura de 750 °C, tanto para a análise da superfície, quanto para a análise da fratura (seção transversal – vide Figura 36). As formações de sulfeto de ferro encontradas no bissulfeto mais fino em 850 °C também são encontradas para o bissulfeto de maior tamanho de partícula, entretanto neste caso apenas na temperatura de 950 °C, conforme exposto na Figura 35.

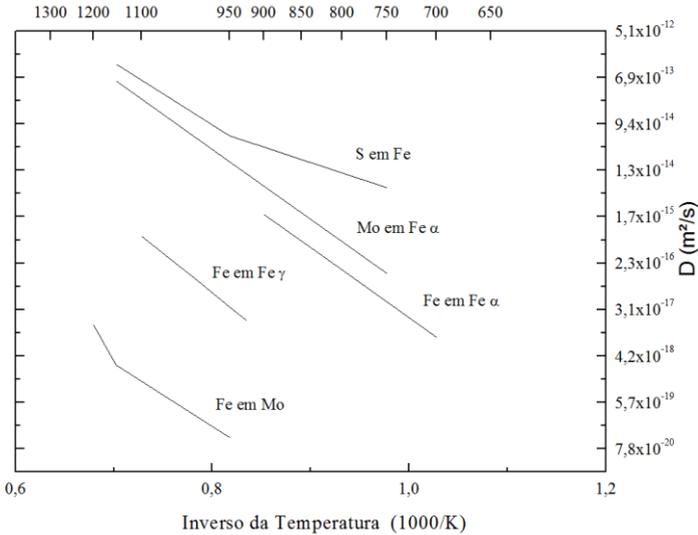
Figura 36: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: 5% vol. MoS₂, d50 = 20 μm, fratura (seção transversal).



Fonte: próprio autor.

A presença destas formações no meio da partícula de ferro podem indicar a difusão do enxofre na matriz ferrosa, ao contrário do que se imaginava, que apenas o ferro difundia-se nos reservatórios de MoS₂ formando sulfetos de ferro na borda destes e com o passar do tempo consumindo todo o reservatório de MoS₂ (vide desenho esquemático da Figura 33). O cálculo dos coeficientes de difusão (GALE e TOTEMEIER, 2004; CALLISTER, 2007) reforça essa hipótese, podendo ser visualizado na Figura 37. É importante salientar que os cálculos levam em conta a difusão de elementos e não de compostos, sendo que nas ligas estudadas, devem-se considerar ainda a difusão de: Fe ou Mo ou S em FeS ou MoS₂.

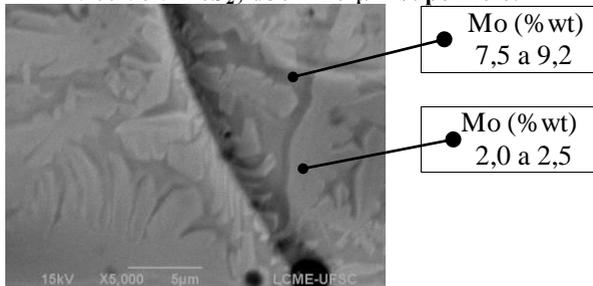
Figura 37: Coeficientes de difusão para diversas espécies estudadas.



Fonte: (GALE e TOTEMEIER, 2004; CALLISTER, 2007)

Outra característica encontrada apenas nas amostras do bissulfeto de maior tamanho de partícula foi que, para as amostras sinterizadas em $1150\text{ }^\circ\text{C}$, a análise da superfície em aumentos acima de 5000 X , mostra diferentes composições, com diferentes teores de molibdênio na matriz ferrosa (Figura 38). Isto pode indicar que 60 minutos de patamar de sinterização não foram suficientes para homogeneização do molibdênio em toda a extensão da matriz ferrosa, sendo este comportamento percebido apenas na amostra com bissulfeto de maior tamanho de partícula.

Figura 38: Análise química por espectroscopia de energia dispersiva: 9% vol. MoS_2 , $d_{50} = 20\text{ }\mu\text{m}$ superfície.



Fonte: próprio autor.

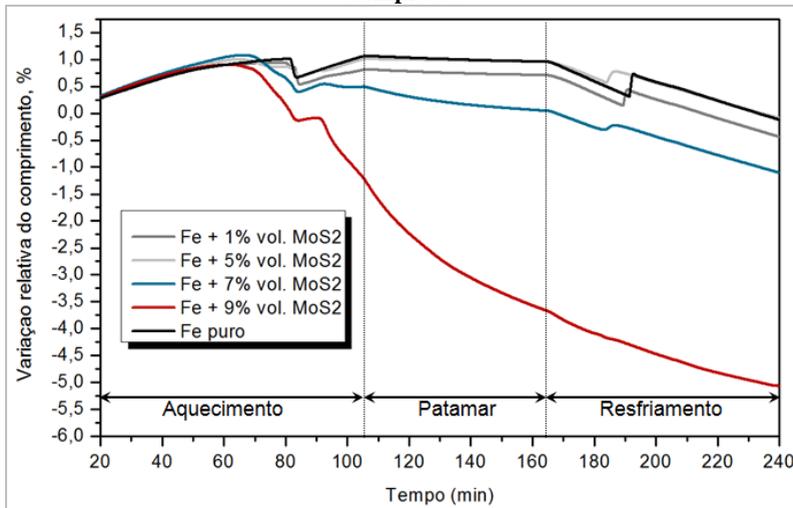
5.3. SINTERIZAÇÃO

Para a caracterização das ligas sinterizadas, a temperatura utilizada no processamento foi de 1150 °C devido a proximidade com a temperatura usualmente utilizada na sinterização de ferro puro e aços produzidos via metalurgia do pó industrialmente (1125 °C). O tempo de patamar foi de 60 minutos.

5.3.1. Ensaios de sinterização em dilatômetro diferencial

O monitoramento da sinterização ocorreu desde o aquecimento, a partir de 200 °C, até o resfriamento após um patamar de 60 min em 1150 °C. Os resultados obtidos encontram-se reunidos na Figura 39.

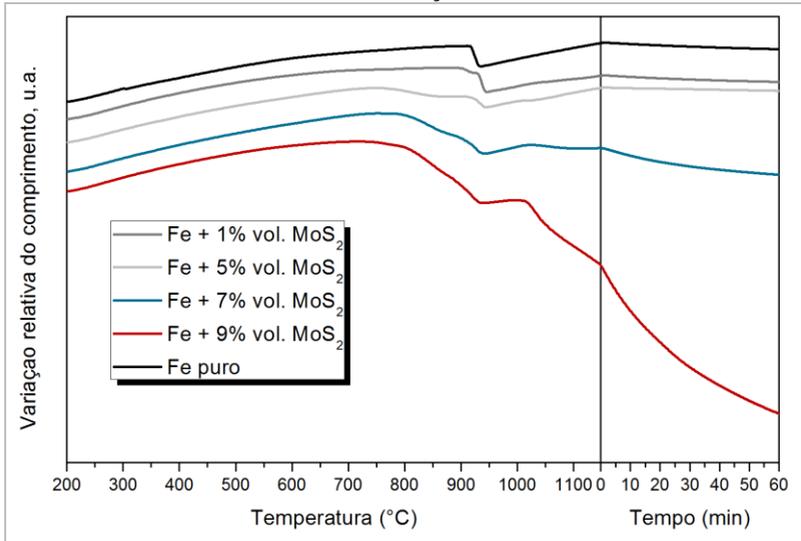
Figura 39: Gráficos de sinterização assistida em dilatômetro das ligas contendo 0 a 9% vol. MoS₂ em função do tempo, monitoramento completo.



Fonte: próprio autor.

De forma a facilitar a visualização dos fenômenos durante o aquecimento e o patamar de sinterização isotérmica, uma representação gráfica dos ensaios de sinterização em dilatômetro com as curvas deslocadas encontra-se na Figura 40.

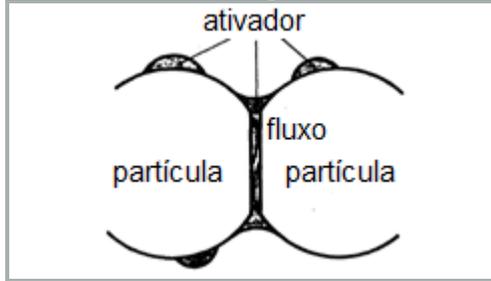
Figura 40: Gráficos de sinterização assistida em dilatômetro das ligas contendo 0 a 9% vol. MoS₂, curvas deslocadas para facilitar a visualização.



Fonte: próprio autor.

Durante o aquecimento das misturas a serem sinterizadas ocorre a dilatação térmica da amostra ao mesmo tempo em que o processo de sinterização inicia. É dado um momento em que a retração associada a sinterização supera o valor de dilatação térmica da amostra. Para o ferro puro isto ocorre em aproximadamente 650 °C, já para as misturas contendo MoS₂ a temperatura onde ocorre uma mudança na taxa de retração é menor, variando entre 530 e 480 °C (ligas de 1 a 9% vol.). Isto indica que o bissulfeto de molibdênio atua de alguma forma auxiliando, ou intensificando o processo de sinterização. Conforme German e Angelo (1984), a ativação do processo de sinterização é geralmente associada a mudanças nas propriedades fundamentais do material, que altere sua propriedade interfacial ou através da facilitação do mecanismo de transporte de massa dominante. Isto é altamente conhecido no ramo da cerâmica, onde se sabe que impurezas e desvios da estequiometria ideal facilitam a sinterização. Desta forma, quaisquer mudanças no material que induzam um aumento no número de defeitos, maior mobilidade atômica ou ativação de um novo processo de transporte de massa intensificam a sinterização. O modelo descrito por German (Figura 41) ilustra um destes mecanismos.

Figura 41: modelo utilizado por German (1984) para descrever a sinterização ativada. Intercamada entre partículas provê um caminho de alta difusividade (curto circuito) para transferência do metal base.



Fonte: (GERMAN e ANGELO, 1984)

No caso das ligas estudadas, a difusão do molibdênio e enxofre para a liga ferrosa, conforme análises apresentadas no tópico anterior, ativam a sinterização no estado sólido. O elemento enxofre possui um limite de solubilidade muito pequeno para o ferro (0,005 a 0,020 % wt) e após atingir o limite de solubilidade começa a formar sulfetos de ferro; ainda assim, o enxofre possui um coeficiente de difusão maior do que o Mo no ferro e mesmo maior que o coeficiente de autodifusão do ferro, tanto para o coeficiente de difusão volumétrica quanto o de contorno de grão (SEAH e HONDROS, 1973). Mural e Fokin, 1978, reportam que para temperaturas entre 700 e 900 °C a difusão do enxofre no ferro acontece essencialmente através da difusão por contorno de grão, o que também é relatado por Kononyuk, 1965. Mrowec e Przybylski, 1985, indicam ainda que o desvio de estequiometria e o alto nível de defeitos existentes nos sulfetos tornam a difusão do elemento formador do sulfeto (Fe, Mn, Ni, Co, Cr) mais rápida nestes elementos químicos do que a sua própria autodifusão. (KONONYUK, 1965; MURAL e FOKIN, 1978). Aplicando estas informações as misturas estudadas é de se esperar que misturas contendo S ou sulfetos de Fe em ligas ferrosas apresentem uma melhor densificação nas etapas iniciais de sinterização devido à aceleração nos mecanismos de transporte de massa (difusão no estado sólido, volumétrica e por contorno de grão). (GERMAN e ANGELO, 1984)

Na Figura 40 é possível notar ainda uma retração que ocorre em temperaturas variando entre 900 e 750 °C, para misturas contendo 1 e 9% vol. MoS₂, respectivamente. Esta contração pode estar associada à formação de novas fases de sulfetos de ferro não estequiométricos

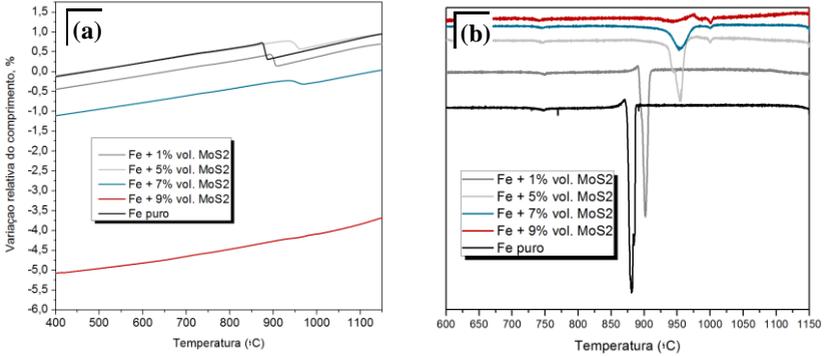
(LANSDOWN, 1999) e confirmando os resultados das análises químicas reportadas no tópico anterior que indicam a formação de um sulfeto misto de Fe e Mo.

A difusão de molibdênio na matriz ferrosa também altera a transformação de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ (isto é, contração brusca em ~ 915 °C que ocorre para o ferro puro). Neste caso a transformação deixa de ocorrer de forma brusca e passa a ocorrer em uma faixa maior de temperaturas.

Com o prosseguimento do ciclo de sinterização e o aumento da temperatura é possível verificar uma contração para as misturas contendo MoS_2 por volta de 1010 °C. Esta contração está associada à formação de fase líquida através da formação de um eutético de Fe-S, previsto pelo diagrama de fases (Figura 28). Para mistura contendo 1% é perceptível apenas como uma diferença na inclinação da curva de dilatométrica e para a liga contendo 5% já se verifica um degrau. Já para as ligas contendo 7 e 9% é visível a diferença de retração experimentada pelas ligas, que prossegue durante o patamar de sinterização. Isso está diretamente ligado à quantidade de fase líquida formada. Uma maior quantidade de líquido promove a ocorrência de densificação (e retração) através do rearranjo de partículas e fluxo viscoso promovido pela força capilar. Para pequenas quantidades de líquido, o esqueleto sólido de partículas inibe a densificação (refletida em contração no dilatômetro). (GERMAN, 1996). Para ferro puro a retração durante o patamar de sinterização é de apenas 0,05% e para as misturas contendo 1 e 5%, de 0,05 e 0,10%. Já para as ligas contendo 7 e 9%, a retração associada é de 0,45 e 2,49%, substancialmente maior.

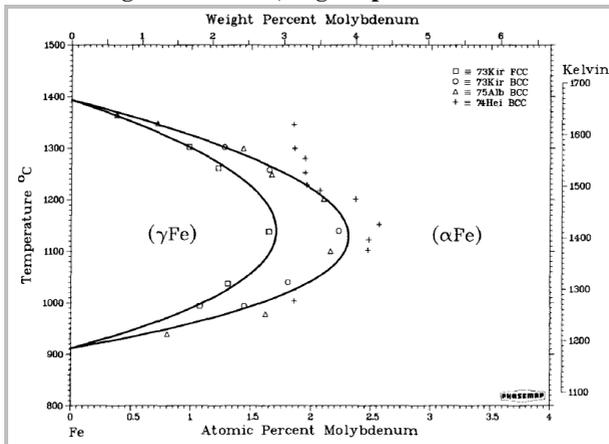
A difusão do molibdênio na matriz ferrosa, encontrada durante as análises químicas apresentadas no tópico 5.2, também influencia na temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ durante o resfriamento (Figura 42). Neste caso, a temperatura de fim da transformação aumenta, conforme a difusão do Mo na liga, de acordo com o diagrama de fase da Figura 43.

Figura 42: Gráficos de sinterização assistida em dilatômetro das ligas contendo 0 a 9% vol. MoS₂, etapa de resfriamento – (a) gráfico original (b) derivada em função da temperatura - Deslocamento da transformação de fase $\gamma \rightarrow \alpha$.



Fonte: próprio autor.

Figura 43: Diagrama Fe-Mo, região para baixos teores de Mo.



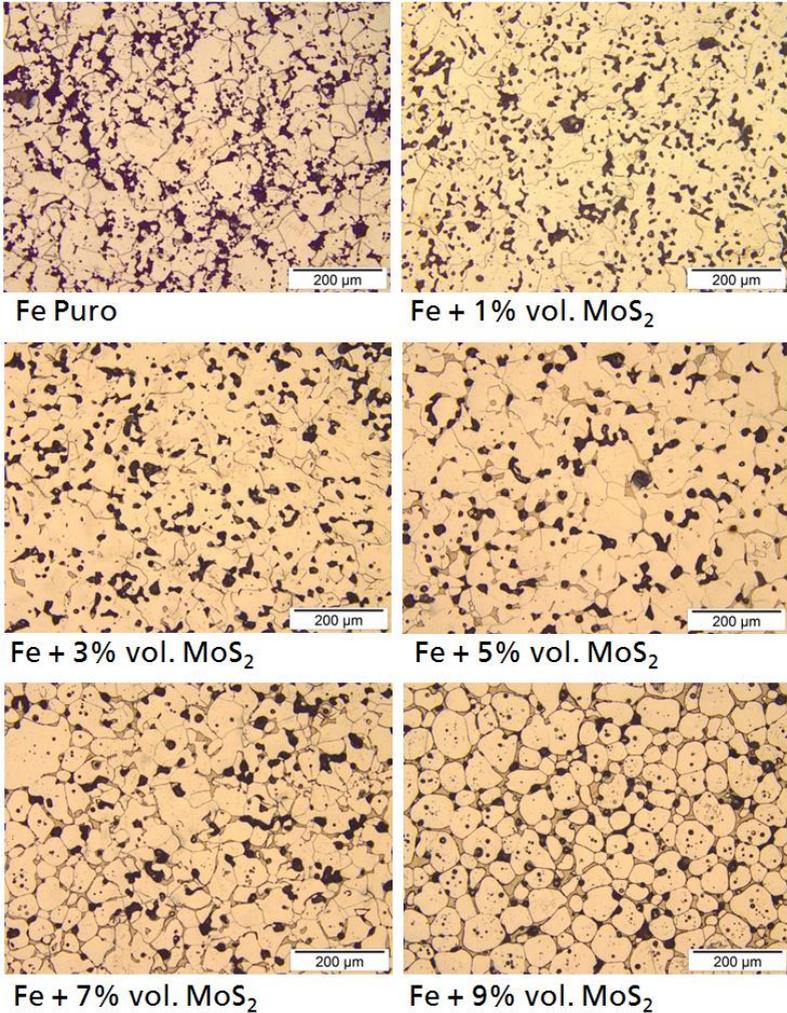
Fonte: (GUILLERMET, 1982)

5.3.2. Evolução microestrutural

A evolução microestrutural das ligas contendo de 0 a 9% vol. de MoS₂ é mostrada na Figura 44 e Figura 45.

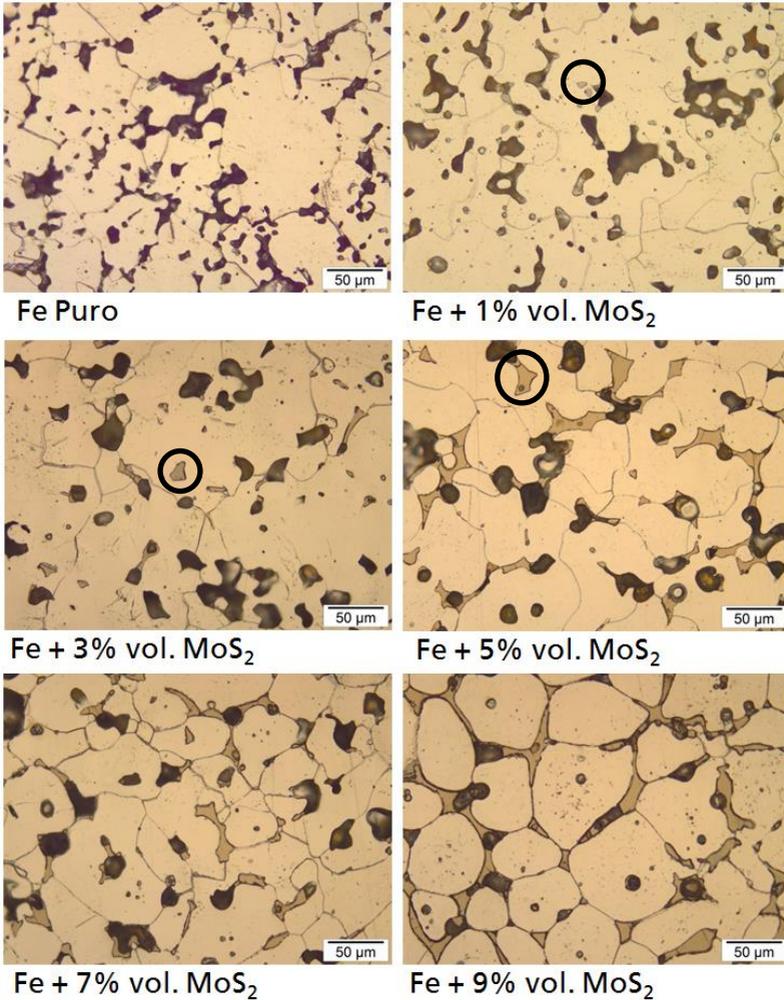
A Tabela 2 apresenta a análise do tamanho de grão (método dos interceptos, norma ASTM E112-96) das amostras e a Figura 46 a densidade das amostras sinterizadas a 1150 °C.

Figura 44: Evolução microestrutural amostras contendo 0 a 9% vol. MoS₂ sinterizadas em 1150 °C por 60 min (aumento de 200 X).



Fonte: próprio autor.

Figura 45: Evolução microestrutural das amostras contendo 0 a 9% vol. MoS₂ sinterizadas em 1150 °C por 60 min (aumento de 500 X). Sulfetos indicados pelos marcadores circulares.



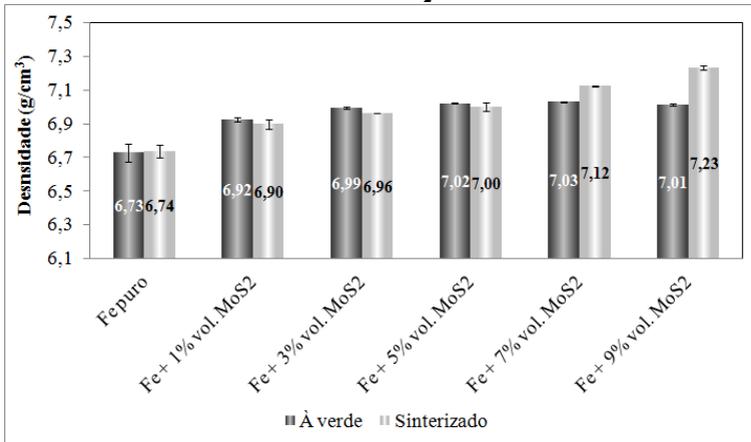
Fonte: próprio autor.

Tabela 2: Tamanho de grão (ASTM E-112/96) de amostras contendo 0 a 9% vol. MoS₂ sinterizadas em 1150 °C.

%vol. MoS ₂	0	1	3	5	7	9
Tamanho de grão	5,7±0,6	3,7±0,7	3,8±0,2	4,4±0,3	5,3±0,3	6,0±0,5

Fonte: próprio autor

Figura 46: Densidade das amostras sinterizadas contendo de 0 a 9% vol. MoS₂.



Fonte: próprio autor.

O resultado das análises microestruturais encontra-se de acordo com os resultados dos ensaios de sinterização assistidos em dilatômetro. É possível verificar que as amostras contendo 1 a 5% de MoS₂ apresentam um tamanho de grão maior (lembrando que um número maior indica um tamanho de grão real menor – vide tópico 4.6.3), do que as amostras de ferro puro, 7 e 9% MoS₂. O tamanho de grão menor apresentado pelas amostras com maiores teores de MoS₂ pode ser explicado pela restrição de movimentação imposta pela segunda fase (sulfeto de ferro) durante a sinterização (GERMAN, 1996, 1998).

É possível verificar ainda que apenas as ligas contendo 7 e 9 % apresentam uma melhoria na densidade do sinterizado. Isto é devido a quantidade de fase líquida formada durante a sinterização e os efeitos destas nos processos ocorridos. No caso destas amostras a densificação está associada também a uma maior retração durante a sinterização (vide tópico anterior). Uma maior quantidade de líquido promove a ocorrência de densificação através do rearranjo de partículas e fluxo viscoso promovido através da força capilar, contribuindo diretamente durante o estágio de rearranjo na sinterização com auxílio de fase líquida. Conforme German (1996), para sistemas onde existe uma alta solubilidade do elemento da matriz no líquido, a densificação é intensificada e inicia-se antes mesmo da formação da fase líquida. No caso das misturas estudadas é esperado que exista uma alta solubilidade

entre a fase líquida (sulfeto de ferro) e a matriz (ferro). (GERMAN, 1996)

Após o estágio de rearranjo das partículas é esperada a ocorrência do crescimento de grão, aumento dos contatos e eliminação da porosidade. Isto pode ser verificado na Figura 47 e Tabela 3, onde são apresentados os resultados relativos à sinterização da liga contendo 9% vol. de MoS_2 em diferentes patamares de sinterização: anterior a formação de fase líquida, 900 °C durante 60 minutos, logo após a formação de fase líquida em 1000 °C por 0 minutos e após a formação de fase líquida, em 1150 °C, com 0, 60, 120 e 240 minutos de patamar.

É possível verificar neste caso que a 1000 °C ocorre a formação da fase líquida, há mudança na morfologia e coloração do sulfeto no microscópio ótico, este passa de um tom acinzentado para um tom bege. Resultados similares foram encontrados por Ageva *et al.* (1984). Entretanto, neste caso, a fase líquida formada não possui tempo para se espalhar. Isto irá ocorrer apenas em temperaturas superiores, com a penetração da fase líquida entre os contornos de partículas e nos contornos de grão. Neste caso ocorre a fragmentação das partículas através da dissolução dos contornos, vide Figura 47, 1150 °C – 0 min.

A capacidade de penetração depende diretamente da molhabilidade do líquido e do ângulo diédrico formado entre os grãos e a fase líquida, sendo descrito através da Equação 1, que representa uma razão entre as energias superficiais do contorno de grãos e da interface sólido-líquido.

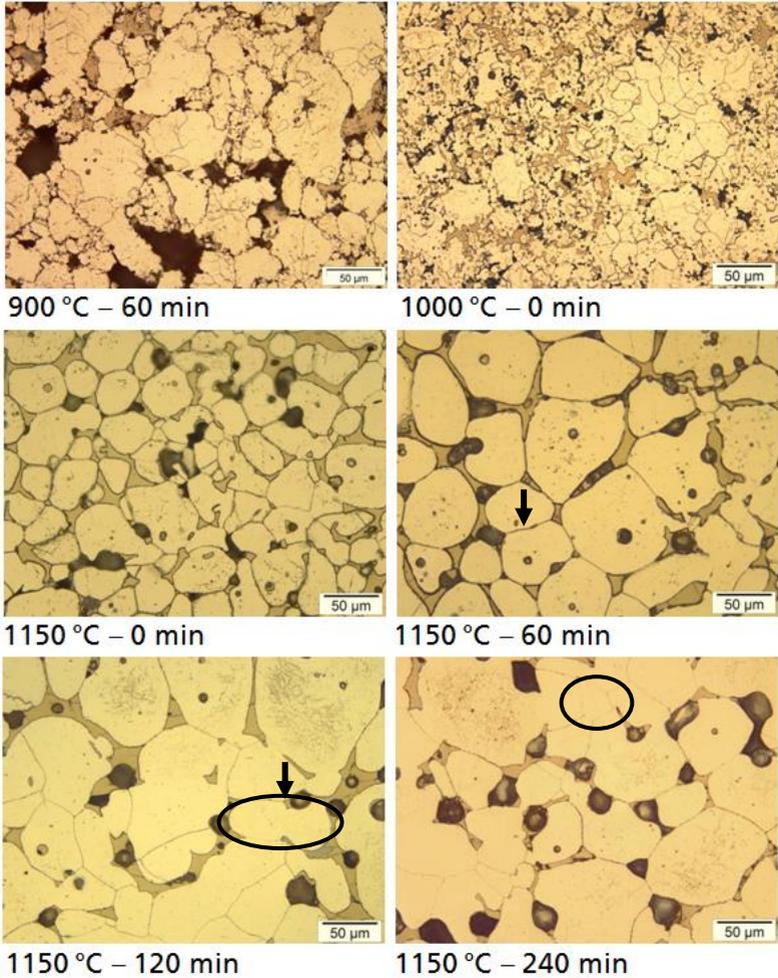
$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}}$$

Equação 1

Se a relação $2\gamma_{sl} < \gamma_{ss}$ for satisfeita o líquido dissolve o contorno de grão com a ocorrência de rearranjo secundário, promovendo uma densificação. (GERMAN, 1996)

Com o aumento do tempo sinterização ocorre o crescimento de grão e poderá ocorrer ainda um aumento no tamanho médio dos poros, através do consumo dos menores pelos maiores. Isto ocorre nas amostras sinterizadas em tempos superiores a 60 minutos, conforme dados obtidos por análise de imagens expostos na Tabela 3.

Figura 47: Evolução microestrutural da liga contendo 9% vol. MoS₂ – diferentes patamares de sinterização (aumento de 500 X).



Fonte: próprio autor.

Tabela 3: Tamanho de grão (ASTM E-112/96) da amostra contendo 9% vol. MoS₂, diferentes patamares de sinterização.

Temperatura	1000 °C		1150 °C		
	0 min	0 min	60 min	120 min	240 min
Tamanho de grão	*	6,4±0,1	6,0±0,5	5,4±0,3	5,0±0,2

Fonte: próprio autor.

* não foi possível realizar a medida.

No caso das misturas estudadas, um menor tempo de patamar poderia representar melhores propriedades do sinterizado. É importante lembrar que a temperatura estimada de formação de fase líquida é de 1000 °C e neste caso, uma amostra sinterizada em 1150 °C, durante 1 min, com uma taxa de 10 °C/min, teria o auxílio da fase líquida durante 15 minutos da sinterização, o que aparentemente já é suficiente para espalhamento desta e separação dos grãos. O aumento do patamar isotérmico de sinterização promoveu o crescimento de grão, o que pode ser prejudicial às propriedades mecânicas do sinterizado (GERMAN, 1996). Portanto, um ciclo mais aprimorado para esta liga poderia considerar a sinterização em temperaturas mais baixas ou tempos menores de patamar, evitando assim o crescimento de grão.

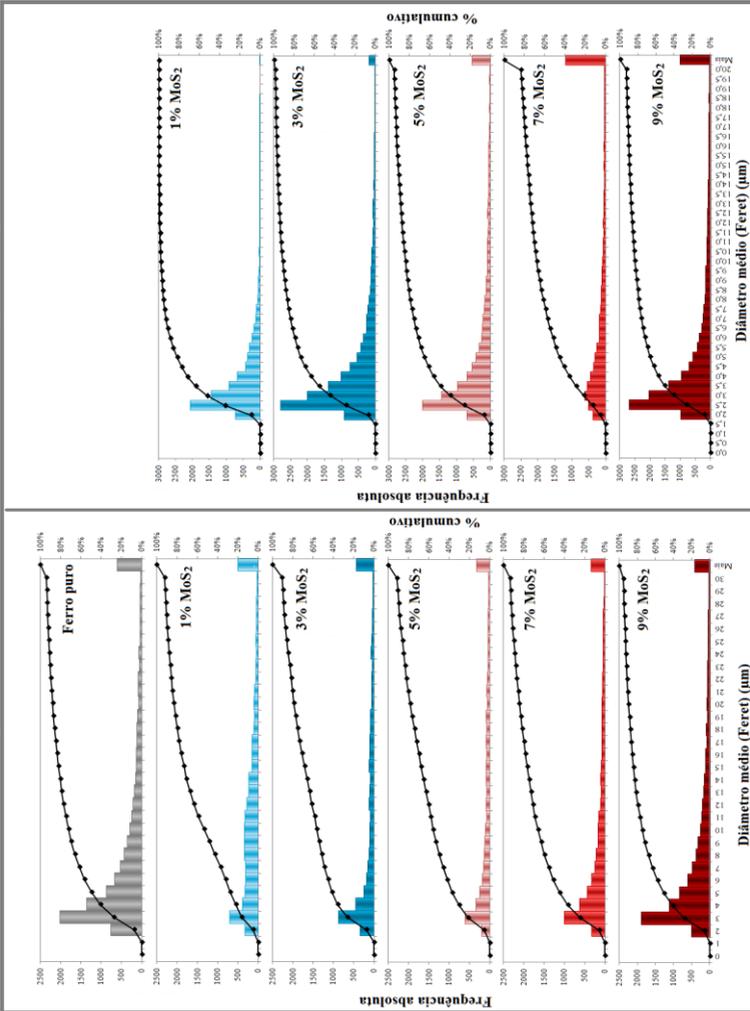
Os marcadores circulares na Figura 47 ilustram uma possível dissolução do contorno de grão, vide 1150 °C - 60 minutos e o crescimento de grão através do consumo de menores, vide 1150 °C - 240 min.

Outro parâmetro a ser analisado na evolução microestrutural é o percentual de segunda fase e poros. Geralmente a presença de poros representa um decréscimo na resistência à tração e na ductilidade, sendo assim um fator adverso ou negativo. É esperado que nas etapas iniciais da sinterização os poros apresentem-se irregulares, evoluindo para formas mais suaves, próximas a cilindros e posteriormente colapsando em formatos esféricos (GERMAN, 1996).

Por outro lado, a presença de uma segunda fase pode propiciar um aumento na resistência à tração e dureza da liga, com uma perda pouco significativa na ductilidade. Diversas morfologias de apresentação são possíveis quanto à segunda fase, dependendo basicamente do percentual volumétrico, processamento realizado, nucleação e crescimento e características intrínsecas como energia superficial e composição química destas.

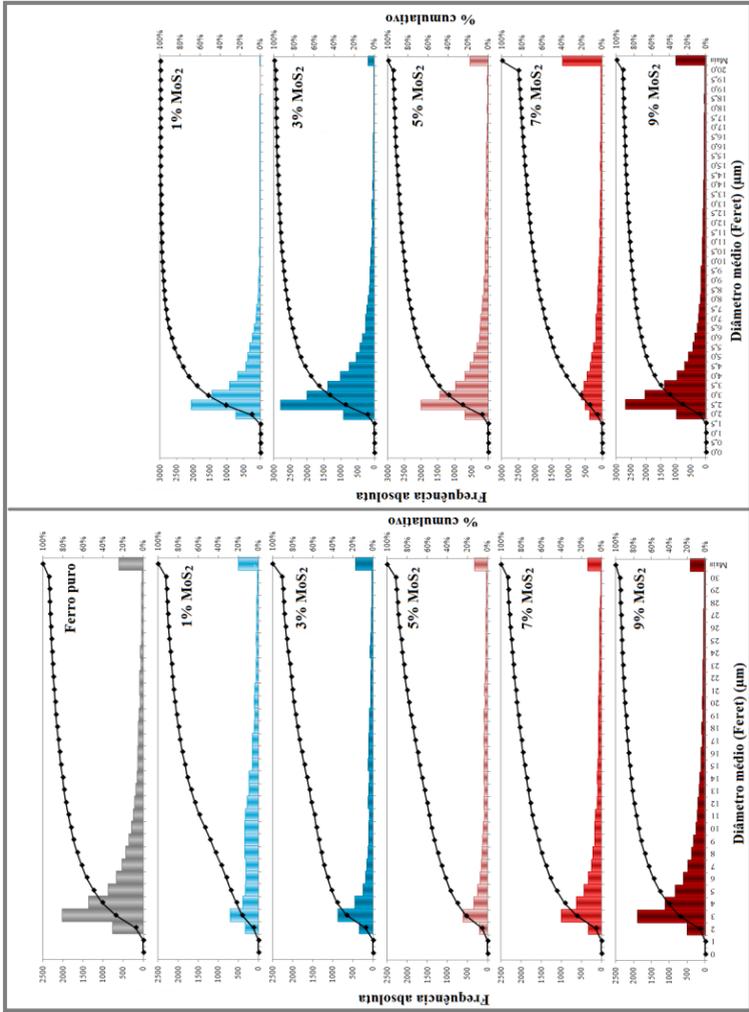
Em ambos os casos, é necessário analisar também fatores como o tamanho das inclusões destas fases, do fator de forma e fator de alongamento, que influem nas propriedades mecânicas do sinterizado. Os principais resultados destas análises são apresentados nas Figuras 48 a 51. Durante a análise, separaram-se os poros da segunda fase (sulfetos), desta forma os resultados são sempre apresentados em pares contendo os resultados relativos apenas aos poros e os relativos à segunda fase, para todas as ligas estudadas (Ferro puro e 1, 3, 5, 7 e 9% vol. de MoS₂). Os histogramas aqui apresentados foram construídos através da junção de todos os pontos gerados por todas as análises realizadas em cada imagem, para cada liga.

Figura 48: Análise de imagens - Diâmetro médio de Ferret. Esquerda: poros, Direita: sulfetos.



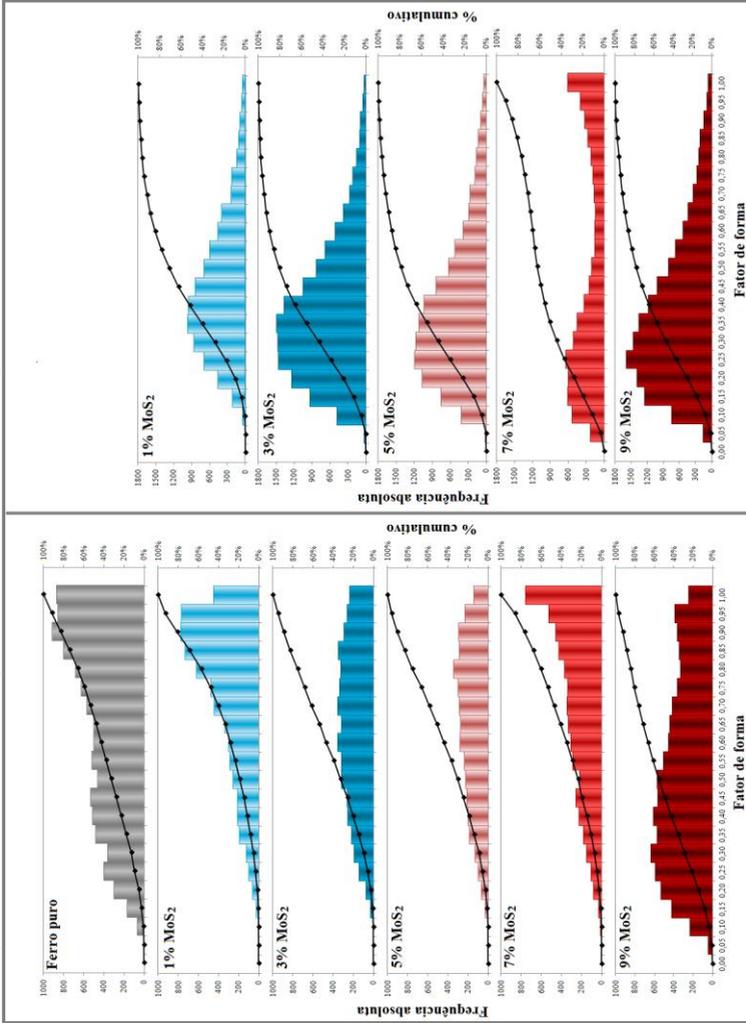
Fonte: próprio autor.

Figura 49: Análise de imagens - Alongamento - Direita: sulfetos. Esquerda: poros.



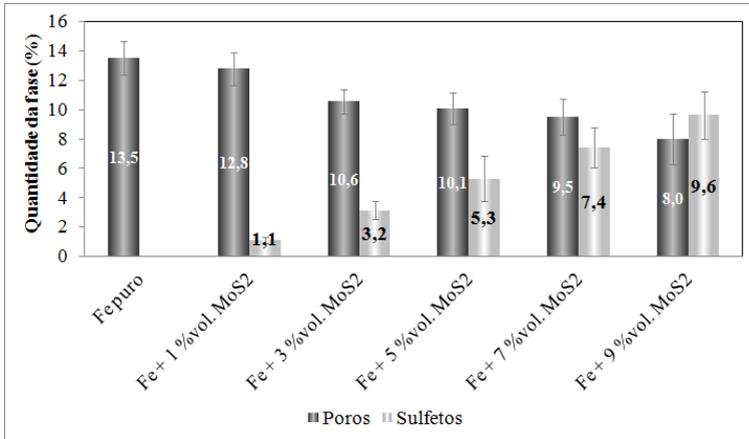
Fonte: próprio autor.

Figura 50: Análise de imagens – Fator de forma. Esquerda: poros, Direita: sulfetos.



Fonte: próprio autor.

Figura 51: Análise de imagens – quantidade de porosidade e segunda fase.



Fonte: próprio autor.

É possível notar que a adição do MoS₂ modifica propriedades como o diâmetro médio, fator de forma e alongamento dos poros ainda que em teores de apenas 1% (vide histogramas relativos ao ferro puro e 1% MoS₂).

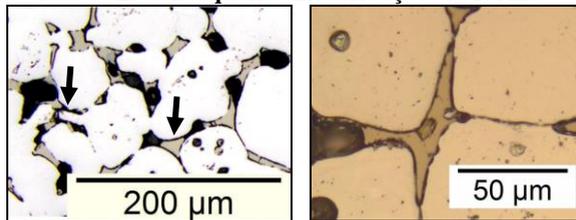
Com a adição de MoS₂ ocorre uma redistribuição do diâmetro médio dos poros, com um deslocamento leve do histograma para direita o que indica um diâmetro médio de Feret médio maior do que no caso do ferro puro, nas ligas de 1 a 7% MoS₂. A alta frequência encontrada na amostra de 9% não era esperada; entretanto, acredita-se que ela seja decorrente dos poros alongados presentes nas bordas da segunda fase (vide Figura 52).

Estes “espaços” existentes entre a segunda fase e matriz poderiam ser decorrentes de uma diferença de contração no resfriamento, com consequente separação desta e da matriz ou ainda que esta separação tenha ocorrido durante a preparação metalográfica. Durante as análises tentou-se minimizar este efeito, porém como a análise é feita por diferenciação de tons de cinza, há uma dificuldade grande em diferenciar esses espaços entre segunda fase e matriz dos poros, por possuírem o mesmo tom. Poder-se-ia extrair essas partículas manualmente; entretanto, além de introduzir um erro relativo ao operador, acredita-se que estes “espaços” entre a matriz e a segunda fase sejam características microestruturais desta amostra. Isto por que todas as amostras foram preparadas igualmente e este tipo de defeito só foi

encontrado nestas amostras com maior quantidade de fase líquida formada na sinterização.

Em relação ao diâmetro médio da segunda fase é possível notar que a partir de 5% aumenta o número de ocorrências de diâmetros superiores a 20 μm , conjuntamente com um aumento na ocorrência de valores de alongamento maiores do que 10. Isto indica a presença de partículas de segunda fase alongadas, mais finas, coincidindo com a análise visual das microestruturas (Figura 44).

Figura 52: Particularidades na análise de imagens, esquerda: poros alongados na borda da segunda fase, direita: espalhamento da segunda fase com consequente modificação da forma.



Em relação ao fator de forma é notável a diferença existente na amostra de 7% vol. de MoS_2 , tanto nos poros, quanto na segunda fase, sendo que os histogramas se tornam deslocados para a direita, mais próximos do valor 1 (esfera perfeita). Isto pode estar ligado à quantidade de fase líquida formada, conforme discutido em tópico anterior, que neste caso, é suficiente para garantir a mobilidade e o rearranjo de partículas, modificando assim a microestrutura.

Para a amostra de 9% vol. MoS_2 também há formação de líquido suficiente, entretanto, neste caso é possível verificar que há crescimento de grão (vide Tabela 3) o que indica que o tempo de patamar para estas amostras pode ter sido excessivo. Neste caso, conjuntamente com o crescimento de grão, ocorre o coalescimento dos poros, os maiores aglutinam-se e consomem os menores e também uma modificação da segunda fase que possui um maior espalhamento. Este espalhamento (penetração no contorno de grão) gera estruturas, conforme Figura 52 (direita), que são alongadas (valor de alongamento elevado >10) e possuem um fator de forma “baixo”, ou seja, que se distancia da esfera ideal (1). Isto justifica o deslocamento do histograma do fator de forma da segunda fase para esquerda. Já o histograma de segunda fase dos poros é deslocado para esquerda provavelmente devido ao espaçamento

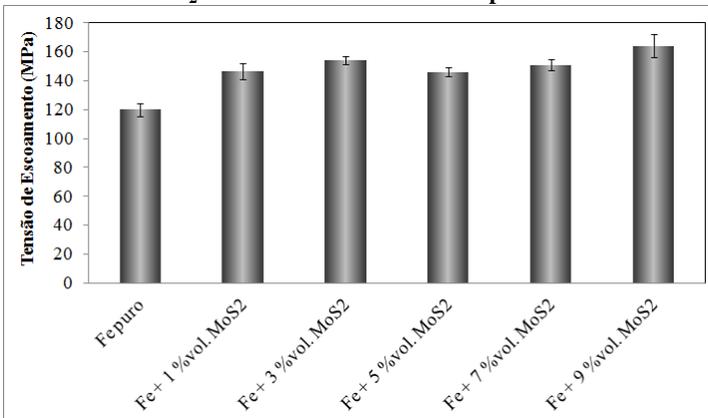
entre segunda fase e poro (explicada nos parágrafos acima, vide Figura 52 esquerda).

5.4. PROPRIEDADES DAS PEÇAS SINTERIZADAS

5.4.1. Resistência à tração

Os resultados relativos à tensão de escoamento são apresentados na Figura 53. É possível verificar que a adição de MoS_2 causa um aumento da tensão de escoamento do material, em comparação com ferro puro. Isto ocorre devido à difusão do molibdênio para a matriz ferrosa, conforme análises químicas apresentadas no tópico 5.2. É possível verificar que um pequeno teor de molibdênio (0,36 %wt no caso da liga contendo 1% vol.) já propicia um aumento da tensão de escoamento. Na Figura 54 é possível visualizar a influência dos elementos de liga na resistência a tração e microdureza do ferro puro.

Figura 53: Tensão de escoamento para as amostras contendo 1 a 9% vol. de MoS_2 sinterizadas em 1150 °C por 60 minutos.

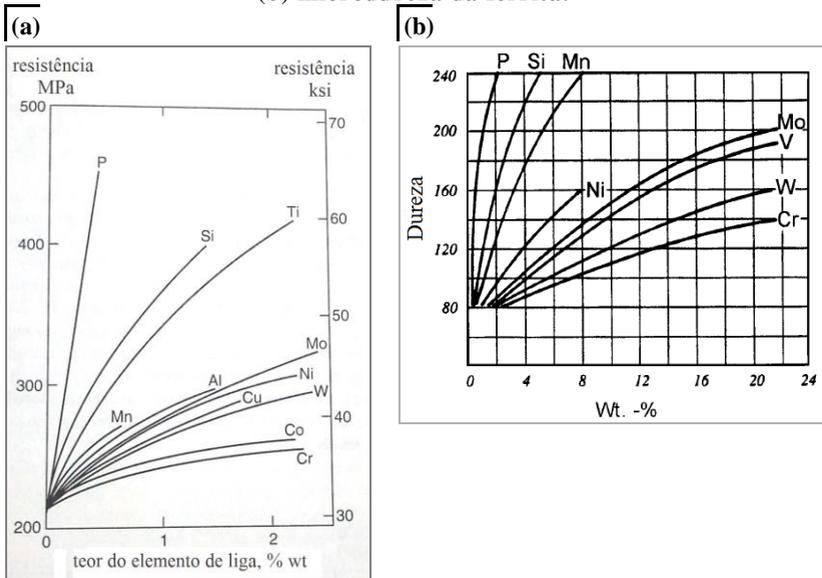


Fonte: próprio autor.

A tensão máxima (Figura 55) também é alterada pela adição do MoS_2 . É possível verificar que o valor máximo é atingido com 3% em volume de MoS_2 . O que se esperaria de um material contendo apenas ferro com Mo difundido na matriz é que a resistência aumentasse linearmente com o aumento do teor de Mo (vide Figura 54). Porém, neste caso, há um efeito misto do aumento da resistência propiciada pela

difusão do molibdênio na matriz ferrosa e da presença de uma segunda fase, no caso o sulfeto de ferro formado pela reação do MoS_2 com a matriz ferrosa após sinterização em $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Este efeito também possui influência na ductilidade das ligas (Figura 56). Na Figura 57 é possível verificar o caráter sinérgico que alguns parâmetros, relativos à dispersão de segunda fase, possuem na ductilidade do material.

Figura 54: Efeitos dos elementos de liga na (a) resistência a tração e (b) microdureza da ferrita.



Fonte: (GERMAN, 1998) e (HÖGÄNAS CORPORATION, ?)

Para o valor de 1% MoS_2 existe a melhor combinação entre resistência e ductilidade. Neste caso a liga se beneficia do efeito da difusão do molibdênio na matriz ferrosa e a presença da segunda fase, podendo ser benéfica no aumento de resistência, porém por estar em pequeno teor, não influi diretamente nos valores de resistência e ductilidade. Neste caso estes valores são ditados pela presença dos poros, os quais, conforme análise de imagens, possuem características similares a amostra de ferro puro, por isso a pouca alteração na ductilidade.

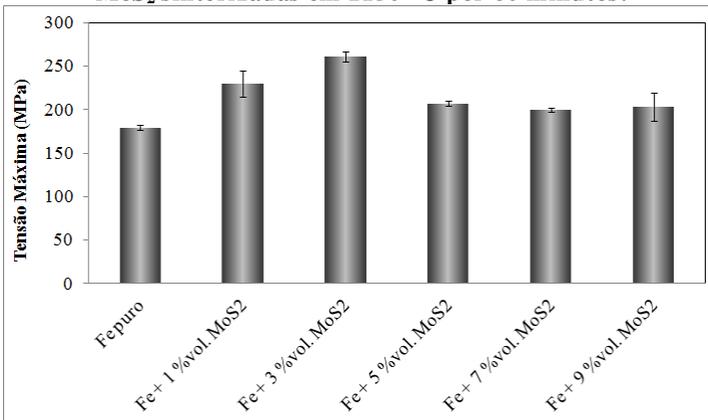
Os valores de resistência à tração apresentam-se menores para teores superiores a 5% em volume de MoS_2 . Neste caso, o percentual de segunda fase torna-se grande o suficiente para que influa diretamente no

valor de resistência e ductilidade, desta forma a resistência da liga passa a ser governada pela presença da segunda fase, a ruptura ocorrendo devido à propagação de trincas concentradas na ponta dos defeitos.

De acordo com Richerson (2006), a severidade na redução da resistência é basicamente afetada pelos seguintes fatores: formato do poro, presença de trincas ou cantos de contornos de grão adjacentes a um poro, distância entre poros e superfície, tamanho e forma de uma inclusão e diferenças entre o modo elástico e coeficientes de expansão térmica da inclusão e matriz.

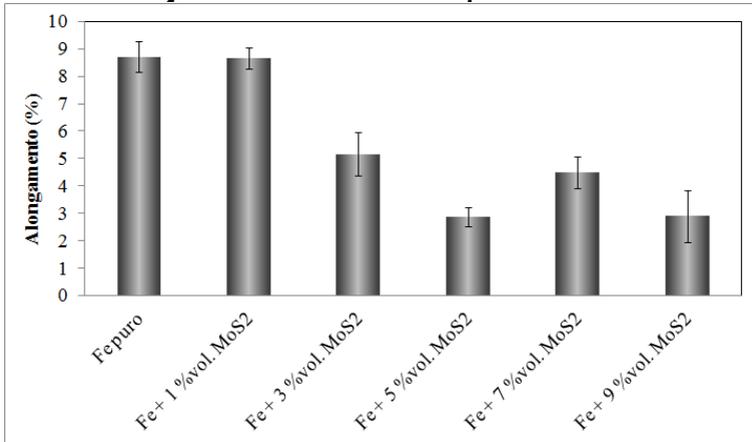
Conforme exibido no tópico de análise de imagens, a partir do teor de 5% aumenta o número de ocorrências de diâmetros superiores a 20 μm , conjuntamente com um aumento na ocorrência de valores de alongamento maiores do que 10. Isto indica a presença de partículas de segunda fase mais alongadas e mais finas, propiciando assim um aumento na concentração de tensões. O leve aumento da ductilidade nas amostras de 7% vol. de MoS_2 é provavelmente devido à diferença existente no formato dos poros e sulfetos destas amostras, que se tornam mais “esféricos” (deslocamento do histograma de fator de forma para a direita, mais próximos do valor 1).

Figura 55: Tensão máxima para as amostras contendo 1 a 9% vol. de MoS_2 sinterizadas em 1150 °C por 60 minutos.



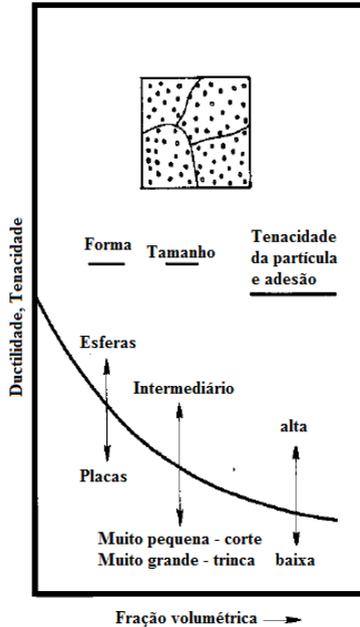
Fonte: próprio autor.

Figura 56: Alongamento para as amostras contendo 1 a 9% vol. de MoS₂ sinterizadas em 1150 °C por 60 minutos.



Fonte: próprio autor.

Figura 57: Ilustração do efeito da fração volumétrica e do design de forma, tamanho e propriedades da segunda fase na ductilidade de matrizes dúcteis contendo uma segunda fase dispersa.

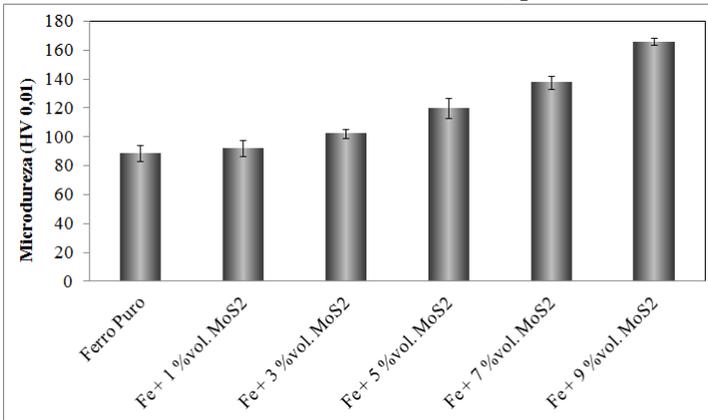


Fonte: Adaptado de (DECKER, 1973).

5.4.2. Microdureza

A adição de MoS_2 promove um aumento da microdureza da matriz devido a difusão do molibdênio (Figura 58), em mecanismo similar ao do aumento de resistência, ilustrado na figura 54-b. Neste caso o aumento da microdureza ocorre de forma linear com o aumento do teor de molibdênio, pois, ao contrário da resistência a tração, a medida de microdureza é feita na matriz ferrosa e não sofre influência da presença de porosidade ou do sulfeto (segunda fase).

Figura 58: Microdureza Vickers (região da matriz) para as ligas contendo 1 a 9% vol. de MoS_2 .



Fonte: próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Propriedades tecnológicas da mistura

A adição de MoS_2 melhora a compressibilidade das mistura, mantendo sua função lubrificante até mesmo em pressões mais altas. No entanto, a adição de MoS_2 diminui os valores de escoabilidade e, devido a sua menor densidade intrínseca, diminui também a densidade aparente, sendo que para o teor de 3% vol. já apresenta um aumento de 21% no tempo para escoar e uma redução de 7% na densidade aparente em relação à amostra de Ferro.

Estabilidade do elemento lubrificante

Na análise do núcleo, para o bissulfeto tipo I e II, com $d_{50} = 1,5$ e $20 \mu\text{m}$ respectivamente, verificou-se a formação de sulfetos mistos de Fe e Mo a partir da temperatura de 750°C . O sulfeto de ferro se forma a partir de 900°C , preferencialmente nas bordas dos reservatórios onde se encontrava o MoS_2 . Nas temperaturas de 1050 e 1150°C encontram-se apenas sulfetos de ferro, sendo que o percentual dos elementos ($\sim 68\%$ wt Fe e 32% wt S) indica provavelmente a formação da fase FeS.

Para as temperaturas de 750 a 950°C os resultados apresentaram-se similares em todos os teores de MoS_2 , o que indica não haver influência do teor do MoS_2 na reação deste com a matriz ferrosa. Para as amostras de 1 e 3% em volume, nas temperaturas superiores a formação de fase líquida, 1050 e 1150°C , não se encontram sulfetos de ferro, mas sim, sulfetos mistos de Fe e Mn. Estes sulfetos também foram encontrados nas análises de maiores teores, conjuntamente com os sulfetos de ferro.

A análise de superfície revelou diferenças entre os bissulfetos de diferente tamanho de partícula. Neste caso, para as amostras do bissulfeto mais fino, a presença de sulfeto de ferro já existe na temperatura de 850°C , contrastando com os resultados da seção transversal lixada e polida, que mostrava a presença do sulfeto apenas na temperatura de 900°C . Estas formações de sulfeto de ferro apresentam uma morfologia peculiar, pois não se formam apenas na borda dos reservatórios de MoS_2 , mas no meio da partícula de ferro. Situação similar é encontrada no bissulfeto de maior tamanho de partícula, entretanto apenas em 950°C .

A presença destas formações no meio da partícula de ferro, pode indicar a difusão do enxofre na matriz ferrosa, ao contrário do que se imaginava, que apenas o ferro difundia-se nas inclusões de MoS_2 formando sulfetos de ferro na borda destes e, com o passar do tempo na

temperatura de sinterização, consumindo toda a massa da inclusão MoS_2 .

Na análise da fratura é possível encontrar MoS_2 apenas para a amostra de bissulfeto de maior tamanho de partícula e na temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Estas amostras também apresentavam regiões na superfície com diferentes teores de molibdênio, indicando que 60 minutos de patamar de sinterização não foram suficientes para homogeneização do molibdênio em toda a extensão da matriz ferrosa.

Resumindo, pode se dizer que o bissulfeto começa sua reação com o ferro a partir de $850\text{ }^\circ\text{C}$ formando um sulfeto misto de ferro e molibdênio e forma sulfeto de ferro entre 900 e $950\text{ }^\circ\text{C}$. As formações encontradas na superfície indicam a difusão do enxofre para a matriz ferrosa conjuntamente com o molibdênio, ao mesmo tempo em que o ferro difunde para dentro das inclusões de MoS_2 . Em termos de ocorrência de reação não há influência do teor de MoS_2 e uma influência no tamanho de partícula é notada apenas no que diz respeito a temperatura para qual ele foi totalmente consumido, mas não aos produtos de reação em si ou da ocorrência desta.

Evolução microestrutural

A presença do MoS_2 intensifica a sinterização tanto nas etapas iniciais, provavelmente pela ativação do mecanismo de transporte de massa, quanto nas etapas finais, através da formação de fase líquida.

Uma contribuição significativa para densificação é percebida apenas para teores maiores do que 7% em volume de MoS_2 .

A morfologia das fases formadas, fator de forma, alongamento e diâmetro médio de Feret, é modificada com o teor de MoS_2 , apresentando comportamentos distintos para cada teor.

Propriedades das peças sinterizadas

As propriedades mecânicas (resistência à tração e ductilidade) são diretamente influenciadas pela morfologia dos poros e da segunda fase (sulfetos), sendo que o efeito benéfico da difusão do Mo na matriz ferrosa é superado pelo efeito negativo da concentração de tensões e da presença da segunda fase como elemento de menor resistência na microestrutura. A melhor relação entre resistência à tração e ductilidade é encontrada para o teor de 1% vol. de MoS_2 e a microdureza da matriz aumenta linearmente com o aumento do teor de MoS_2 devido a difusão do elemento Mo na matriz ferrosa.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Avaliar a estabilidade térmica do composto MoS_2 puro em diferentes atmosferas, através de análises térmicas;
- II. Estudar a influência de diferentes atmosferas nas reações existentes entre MoS_2 e a matriz ferrosa;
- III. Estudar a influência da pressão do forno na estabilidade do composto e nos sulfetos formados (processamento em forno tubular resistivo e forno PADS ou forno à vácuo);
- IV. Avaliar quais os sulfetos formados nas diferentes temperaturas de sinterização (via Raios-X e espectroscopia Raman);
- V. Estudar sistematicamente a possibilidade de tentar evitar a reação do MoS_2 com a matriz através de “blindagem” deste durante a mistura com elementos que não reajam com o MoS_2 ;
- VI. Estudar sistematicamente a possibilidade de tentar evitar a reação do MoS_2 com a matriz através da mudança nos parâmetros de sinterização e do pó de ferro utilizado;
- VII. Ajustar a rota de processamento para as ligas blindadas em V e VI de acordo com os dados obtidos de I a III;
- VIII. Avaliar as propriedades tribológicas das ligas obtidas em VII em comparação com ferro puro e com liga autolubrificante conhecida.

REFERÊNCIAS

ADAMIAN, R. e ALMENDRA, E. **Físico química: uma aplicação aos materiais**. Rio de Janeiro: COPPE / UFRJ, 2002. 640 p.

AGEEVA, V. S., PUGINA, L. I. e PADERNO, V. N. Structure formation in sulfidized iron-graphite materials. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, v.23, n.1, p.30-33, 1984/01/01 1984.

ASM I.H.C. **Alloy phase diagrams**. 3rd ed. Materials Park (OH): American Society for Metals, 1992 (ASM handbook 3)

BINDER, C. **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**. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2010.

BRADLEY, R. e AHMAD, S. Failure of a Transfer Line on an Ethane Cracking Furnace Due to Sulfidation. **Practical Failure Analysis**. v.3, n.2, Apr 2003.

BUSCH, C. Solid Lubrication. Em: **Lubricants and Lubrication**. Ed. 2nd. Weinheim: Wiley-Vch, 2007.

CALLISTER, W. D. (Ed.). **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 5th ed. John Wiley & Sons, 2007

CAMBRIDGE, U. O. Disponível em: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php. Acesso em: 27/10/2012.

CHANDRASEKARAN, M. e SINGH, P. Sintered iron-based antifriction materials with added beta-SiC. **Wear**. Wear, v.206, n.1-2, p.1-7, May 1997.

_____. Sintered iron-copper-tin-lead antifriction materials - effect of temperature. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v.292, n.1, p.26-33, Nov 2000.

CHEN, F. Y., FENG, Y., SHAO, H., ZHANG, X. B., CHEN, J. e CHEN, N. N. Friction and Wear Behaviors of Ag/MoS₂/G Composite in Different Atmospheres and at Different Temperatures. **Tribology Letters**. Tribology Letters, v.47, n.1, p.139-148, Jul 2012.

DECKER, R. F. Alloy design, using second phases. **Metallurgical Transactions**. Metallurgical Transactions, v.4, n.11, p.2495-2518, 1973/11/01 1973.

DHANASEKARAN, S. e GNANAMOORTHY, R. Dry sliding friction and wear characteristics of Fe-C-Cu alloy containing molybdenum di sulphide. **Materials & Design**. v.28, n.4, p.1135-1141 2007a.

_____. Microstructure, strength and tribological behavior of Fe-C-Cu-Ni sintered steels prepared with MOS₂ addition. **Journal of Materials Science**. Journal of Materials Science, v.42, n.12, p.4659-4666, Jun 2007b.

EPMA. European Powder Metallurgy Association. Economic Advantages of Powder Metallurgy. Disponível em: http://www.epma.com/New_non_members/economic_advantages.htm. Acesso em: 08/03/2013.

ERDEMIR, A. Solid Lubricants and Self-Lubricating Films. Em: **Modern Tribology Handbook, v. 2 - Materials, Coating, and Industrial Applications**. Ed. 2nd. Florida: CRC Press, 2001.

EVANS, D. C. e SENIOR, G. S. Self-lubricating materials for plain-bearings **Tribology International**. v.15, n.5, p.243-248, 1982 1982.

FARR, J. P. G. Molybdenum disulphide in lubrication. A review. **Wear**. v.35, n.1, p.1-22 1975.

GALE, W. F. e TOTEMEIER, T. C. (Ed.). **Smithells Metals Reference Book** 8th. Elsevier, 2004

GALLIOTO, A. **Estudo da sinterabilidade de materiais ferrosos contendo elevados teores de sulfetos como aditivos**. (MSc. Thesis). EMC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

GERMAN, R. M. **Powder metallurgy science**. Metal powder industries federation (MPIF), 1984

GERMAN, R. M. **Particle packing characteristics**. Princeton, New Jersey: MPIF, 1989

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. XV, 550 p.

_____. **Powder metallurgy of iron and steel**. New York: John Wiley & Sons, 1998. XVIII, 496 p.

GERMAN, R. M. e ANGELO, K. A. D. Enhanced Sintering Treatments For Ferrous Powders. **International Materials Reviews**. v.29, n.4 1984.

GUILLERMET, A. F. A. The Fe–Mo (Iron–Molybdenum) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, v.3, n.3, p.359-367, 1982/12/01 1982.

HÖGÄNAS CORPORATION (Ed.). **Högånas Handbook Collection - Production of Sintered Components**. ?

HOLMBERG, K., ANDERSSON, P. e ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**. v.47, n.0, p.221-234 2012.

HOWARD, S. Ellingham Diagrams. Disponível em: http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/_Directory_EllinghamDiagrams.htm. Acesso em: 27/10/2012.

JEOL. A guide to scanning microscope observation. Disponível em: <http://www.jeol.co.jp/en/applications/detail/844.html>. Acesso em: 02/02/2013.

KAINER, K. U. Basics of Metal Matrix Composites (capítulo 1). Em: **Metal matrix composites: Custom-made materials for automotive and aerospace engineering**. Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

KATO, H., TAKAMA, M., IWAI, Y., WASHIDA, K. e SASAKI, Y. Wear and mechanical properties of sintered copper-tin composites containing graphite or molybdenum disulfide. **Wear**. p.573-578 2003.

KLEIN, A. N. **Material da disciplina de materiais sinterizados**. Florianópolis, 2004

KONONYUK, I. F. Diffusion of sulfur in iron (k voprosu o diffuzii sery v zheleze). **Fiz. Metal. I Metalloved. (USSR, Translated version at NASA library)**. v.19, p.311-313 1965.

LANSDOWN, A. R. Molybdenum disulphide lubrication. Em: **Tribology Series, 35**. Ed. UK: Elsevier, 1999.

LI, H. e SELVADURAY., G. Disponível em: http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/ellingham_tool_p1.php. Acesso em: 27/10/2012.

LI, J. L. e XIONG, D. S. Tribological properties of nickel-based self-lubricating composite at elevated temperature and counterface material selection. **Wear**. v.265, n.3-4, p.533-539, Jul 2008.

LI, J. L., XIONG, D. S. e HUO, M. F. Friction and wear properties of Ni-Cr-W-Al-Ti-MoS₂ at elevated temperatures and self-consumption phenomena. **Wear**. v.265, n.3-4, p.566-575, Jul 2008.

MADAN, D. S. e GERMAN, R. M. Quantitative Assessment of Enhanced Sintering Concepts. **Powder Metallurgy**. v.33, n.1, p.45-52 1990.

MIYOSHI, K. **Solid Lubrication Fundamentals and Applications**. Taylor & Francis, 2001. 416 p.

MURAL, V. V. e FOKIN, A. P. Diffusion of sulfur in gamma iron. **Metal Science and Heat Treatment**. Metal Science and Heat Treatment, v.20, n.6, p.501-504, 1978/06/01 1978.

PALLINI, M. **Metalurgia do Pó - Módulo 2 - Metaldyne**. Recompó 2009

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**. 146f. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PETERSON, D. T., BAKER, H. H. e VERHOEVEN, J. D. Damascus steel, characterization of one Damascus steel sword. **Materials Characterization**. v.24, n.4, p.355-374 1990.

RAADNUI, S., MAHATHANABODEE, S. e TONGSRI, R. Tribological behaviour of sintered 316L stainless steel impregnated with MoS₂ plain bearing. **Wear**. v.265, n.3-4, p.546-553, Jul 2008.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. Taylor & Francis, 2006

ROBERTSON, I. M. e SCHAFFER, G. B. Swelling during liquid phase sintering of Ti-Ni alloys. **Powder Metallurgy**. v.52, n.3, p.213-224 2009.

SÄLAK, A. **Ferrous powder metallurgy**. Cambridge International Science Publishing, 1995

SANTHANAM, A. T., TIERNEY, P. e HUNT, J. L. Cemented carbides. Em: **ASM Handbook: Properties and selection nonferrous alloys and special-purpose materials**. Ed. 10th. Materials Park (OH): American Society for Metals, 1990. p.951-977.

SCHATT, W. **Sintervorgänge**. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1992

SEAH, M. P. e HONDROS, E. D. Grain Boundary Segregation. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**. v.335, n.1601, p.191-212, October 30, 1973 1973.

SLINEY, H. E. Solid lubricants. Em: **Friction, Lubrication, and Wear Technology - Metals Handbook**. Ed. Metals Park, Ohio: ASM, 1993. v.18,

SUSTARSIC, B., KOSEC, L., DOLINSEK, S. e PODGORNIK, B. The characteristics of vacuum sintered M3/2 type HSSs with MoS₂ addition. **J. Mater. Process. Technol.**, p.98-104 2003.

UPADHYAYA, A. e UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy: Science, Technology and Materials**. Universities Press, 2011

WIŚNIEWSKA-WEINERT, H. Experimental study and modelling of mixed particulate lubrication with MoS₂ powder solid lubricant. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. v.49/2, p.467-476, 2011 2011.

WU, Y. X., WANG, F. X., CHENG, Y. Q. e CHEN, N. P. A study of the optimization mechanism of solid lubricant concentration in Ni/MoS₂ self-lubricating composite. **Wear**. v.205, n.1-2, p.64-70, Apr 1997.

XUE, M. Q. High temperature oxidation and wear behaviour of powder metallurgically developed Ni-Cr-W-Al-Ti-MoS₂ composite. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**. Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, v.16, n.2, p.111-115, Apr 2009.

YEN, F.-C. e HWANG, K.-S. Shape memory characteristics and mechanical properties of high-density powder metal TiNi with post-sintering heat treatment. **Materials Science and Engineering: A**. v.528, n.15, p.5296-5305 2011.