

KALINE PAGNAN FURLAN

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO AUTOLUBRIFICANTE
DE MATRIZ FERROSA CONTENDO MoS₂

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

Orientador: Aloisio Nelmo Klein

FLORIANÓPOLIS
2016

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

Furlan, Kaline Pagnan

Desenvolvimento de Compósito Autolubrificante de Matriz
Ferrosa Contendo MoS₂ / Kaline Pagnan Furlan ; orientador,
Aloisio Nelmo Klein - Florianópolis, SC, 2016.
236 p.

Tese (doutorado) - 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. sinterização. 5. materiais
autolubrificantes. I. Klein, Aloisio Nelmo. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO AUTOLUBRIFICANTE
DE MATRIZ FERROSA CONTENDO MoS₂

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

Florianópolis, 5 de julho de 2016.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador do Curso

Prof. Aloisio Nelmo Klein
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Cesar Edil da Costa
UDESC

Prof. Adriano Michael Bernardin
UNESC

Prof. Dachamir Hotza
UFSC

Prof. João Batista Rodrigues Neto
UFSC

Prof. Henrique Cezar Pavanati
IFSC

*Dedicada a todos os maravilhosos
mestres(as), da universidade e da vida,
que compartilharam seus conhecimentos
comigo e principalmente aqueles
que me encorajaram a voar...*

AGRADECIMENTOS

Acredito profundamente que quanto mais agradecemos àquilo que temos em nossas vidas, mais felizes somos. Agradeço todos os dias por ter tido sempre pessoas maravilhosas que cruzaram caminhos comigo nessa existência e me ajudaram a crescer como pessoa, a evoluir constantemente.

A Deus e todos os mentores espirituais que me acompanham desde sempre, me suprimdo de intuições para a vida e também para esta tese.

Àquele que sempre me incentivou a refletir, aprender e alçar voos cada vez mais altos. Que acredita nos alunos, sempre desejando o melhor e dedicado a nos ajudar. Obrigada, Professor Klein.

Ao meu ‘pai de coração’, por todas as inúmeras vezes em que me ajudou, aconselhou e partilhou comigo sua energia e alegria de viver. Professor Berend, você será sempre um exemplo para mim.

Àquele professor que sempre me aconselhou sob um olhar mais humano e preocupado não apenas com a formação, mas com a vida.

Aos melhores bolsistas do sul do mundo. Esse trabalho não teria sido o mesmo sem a participação de vocês.

Às parceiras pesquisadoras por todas as conversas, ideias e por ‘botarem a mão na massa’ efetivamente ajudando no desenvolvimento desta tese.

À minha família ‘complicada e perfeitinha’ que mesmo pequena me supre de infinito amor, compreensão e amizade.

Àquela que foi minha enfermeira no congresso internacional em 2014. Pelo coração gigante, alma entusiasmada, risada gostosa e por compartilhar comigo ideais e valores. ‘*We can shape the world, girl*’

À minha primeira orientanda de mestrado por me ensinar que escolher amor pode ser a melhor escolha da vida.

Àquela que mesmo estando longe e tomando água de coco a R\$ 2, e me fazendo morrer de inveja por isso, consegue ser uma amiga presente.

Àquela que era um oásis de energia boa e vibrações positivas no meio da competição sem sentido e ganância. Por todas as valorosas conversas e principalmente por me fazer sentir ‘normal’ quando outros achavam que éramos ‘malucas’. “Tá falando sozinha?”.

Àquela que me deu caronas para a fisioterapia do atropelamento e foi a melhor vizinha de mesa que eu poderia ter tido. Por me ensinar que um véu de calmaria pode ocultar uma alma interessante e efusiva.

Àquele que compartilhou comigo inúmeras risadas e emoções. Por sempre estar disposto a ajudar e ser uma alma vibrante de amor.

Àquela que propiciou o meu primeiro contato com o mundo da apometria e terapia. Por toda a boa energia partilhada e expandida.

À melhor ‘roomie evah’. Por me ensinar que é possível escrever uma ótima dissertação e se divertir ao mesmo tempo.

Ao meu time de esportes favoritos por todas as páfias.

Ao melhor namorado do mundo, porque ‘nem sob encomenda’ eu encontraria alguém tão parceiro e maravilhoso.

Àquela que veio me mostrar que a vida é mais do que trabalho, que não vale a pena se preocupar com pequenisses e que uma lambida e um abraço peludo fazem o dia mais feliz.

Aos amigos do laboratório por me ensinarem que ser sensível, amorosa e carinhosa pode sim, combinar com a engenharia.

A todos aqueles relacionamentos bons, por me fazerem refletir, aprender e crescer. Aos ruins por me mostrarem o tipo de pessoa que eu não quero nunca me tornar ou ter ao meu lado.

À amnésia adquirida pós-acidente. Pois se levou lembranças boas e algum conhecimento junto, também levou as ruins. Ao acidente em si por me mostrar quem e o quê é realmente importante na minha vida.

Aos colegas do laboratório pela ajuda em experimentos.

À Högãnas do Brasil por todas as doações de pós utilizados neste trabalho e extraordinária prestatividade. Em especial àquele que salvou o cronograma final da tese, me enviando amostras de pó em uma semana, Eng. Eduardo. Também à Marili Santos e Sandra Dantas.

A todos aqueles que torceram por mim, me apoiaram e incentivaram.

Aos companheiros do Centro Espírita Luz e Caridade por me darem a oportunidade de realizar um voluntariado que mudou minha vida.

A todos aqueles que vibram no amor e tornam esse mundo um lugar melhor. Que possamos, a cada dia mais, sermos a mudança que queremos ver no mundo.

"Há escolas que são gaiolas. Há escolas que são asas.

Escolas que são gaiolas existem para que os pássaros desaprendam a arte do voo. Pássaros engaiolados são pássaros sob controle. Engaiolados, o seu dono pode levá-los para onde quiser. Pássaros engaiolados sempre têm um dono. Deixaram de ser pássaros. Porque a essência dos pássaros é o voo.

Escolas que são asas não amam pássaros engaiolados. O que elas amam são pássaros em voo. Existem para dar aos pássaros coragem para voar. Ensinar o voo, isso elas não podem fazer, porque o voo já nasce dentro dos pássaros. O voo não pode ser ensinado. Só pode ser encorajado."

*Por uma educação romântica, Rubem Alves
(editora Papyrus, 7ª edição, 2002)*

RESUMO

Esta tese visou o desenvolvimento de um material autolubrificante volumétrico de matriz ferrosa contendo MoS_2 como elemento lubrificante majoritário. Estudos demonstram a dificuldade em se produzir este tipo de compósito, devido a reação do MoS_2 com a matriz ferrosa durante a sinterização. Desta forma, a pesquisa desenvolvida nesta tese buscou soluções para evitar ou reduzir esta reação, avaliando a influência de parâmetros da matéria-prima da matriz e da fase lubrificante (tamanho de partícula, adição de outros elementos e teor de lubrificantes), bem como parâmetros de processamento (taxa de aquecimento, temperatura, formação de fase líquida, tempo de patamar e atmosfera de sinterização). Os resultados mostraram que a temperatura influenciou de forma preponderante na reação, mas não a taxa de aquecimento e que o uso de um pó de Fe de menor tamanho de partícula acelera-a; o melhor desempenho está associado ao MoS_2 de maior tamanho de partícula ($d_{50}=32\mu\text{m}$) e 9% em volume é o teor limite; a adição de grafite ou h-BN retarda a reação, porém apenas compósitos com MoS_2 +grafite apresentaram coeficiente de atrito abaixo de 0,2 associado a um baixo desgaste. A adição de elementos de liga modificou a forma como o MoS_2 reagiu com a matriz ferrosa e o desempenho tribológico do compósito, sendo que alguns apresentaram resultados similares ao Fe puro (Ni misturado e P pré-misturado), outros possuem caráter deletério (Cr e Mo misturados e Mo pré-ligado) e alguns apresentaram caráter benéfico (C e P misturados e Cr pré-ligado). É viável sinterização de amostras em temperaturas entre 800 e 850 °C, porém as abordagens visando a intensificação da densificação e propriedades mecânicas não foram bem sucedidas. Através da definição e controle da matéria prima inicial (nomeadamente tamanho de partícula da matriz e do MoS_2), composição do compósito e parâmetros de processamento (temperatura, tempo e atmosfera de sinterização) foi possível a produção de materiais autolubrificantes de matriz ferrosa contendo MoS_2 como elemento lubrificante majoritário que apresentam baixo coeficiente de atrito a seco (0,06-0,08) associado a uma baixa taxa de desgaste ($2,0\text{-}3,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

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

ABSTRACT

This thesis aimed the development of a self-lubricating composite containing MoS₂ dispersed in an iron matrix produced by powder metallurgy. Previous studies demonstrate that MoS₂ reacts with iron matrices during sintering, making the production of Fe-MoS₂ composites rather difficult. Therefore the research developed within this thesis focused on the possible solutions to avoid or reduce this reaction, evaluating the influence of raw material (particle size, amount and type of lubricants) and processing (heating rate, temperature, dwell time, liquid phase formation and atmosphere) parameters. The results have shown that temperature has a major influence on the reaction, but not the heating rate; the use of a small Fe particle size accelerates the reaction; better performance was achieved by using the d₅₀=32μm MoS₂ and 9% in volume is the limit amount; the addition of graphite or h-BN slows the reaction, but only MoS₂+graphite composites presents friction coefficient below 0,2 associated with low wear rate. The addition of alloying elements modified how MoS₂ interacts with the iron matrix and the composite friction coefficient, some of which had a beneficial effect (admixed C and P, and pre-alloyed Cr alloy), while others (admixed Cr and Mo, and pre-alloyed Mo alloy) are harmful. It is possible to produce iron samples by low temperature sintering (800-850 °C), however the approaches to improve densification and mechanical properties were not successful. By means of defining and adequate control of the raw material (namely particle size of matrix and lubricants), composition and processing parameters (sintering temperature, time and atmosphere) it was possible to produce self-lubricating iron based composites containing MoS₂, which presented low dry friction coefficient (0,06-0,08) and low wear rate (2,0-3,5 x 10⁻⁶ mm³.N⁻¹.m⁻¹).

Keywords: solid lubricants, MoS₂, sintering, self-lubricating materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Faixas de aplicabilidade de lubrificantes em (a) alto vácuo, (b) alta temperatura, (c) temperaturas criogênicas e (d) ambientes radioativos.....	26
Figura 2: Desenho esquemático do processo de metalurgia do pó.....	29
Figura 3: Ilustração esquemática da estrutura cristalina lamelar do MoS ₂	34
Figura 4: Esquema do mecanismo de lubrificação de sólidos lamelares.	35
Figura 10: Análise térmica diferencial de uma mistura de pós contendo 9% em volume de MoS ₂ em comparação com um pó de Fe puro.....	75
Figura 11: Densidade das amostras de acordo com a temperatura de sinterização para misturas contendo Fe + 9% MoS ₂	76
Figura 12: Evolução da microdureza da matriz das amostras de acordo com a temperatura de sinterização para misturas contendo Fe + 9% MoS ₂ em comparação com Fe puro.	77
Figura 13: Microestruturas da composição Fe+9% MoS ₂ sinterizada em diferentes temperaturas.	77
Figura 14: Análise via DRX de amostras de Fe+9%MoS ₂ sinterizadas em diferentes temperaturas.	78
Figura 15: Comportamento tribológico das amostras de Fe + 9% MoS ₂ de acordo com a temperatura de sinterização.....	79
Figura 16: Durabilidade das amostras de Fe + 9% MoS ₂ de acordo com a temperatura de sinterização.....	80
Figura 17: Visão de topo e mapeamento de contagens da análise química da pista de desgaste em diferentes momentos do ensaio (A) $\mu \approx 0,07$ (B) $\mu \approx 0,30$ e (C) $\mu > 0,45$	81
Figura 18: Densidade das amostras de acordo com a taxa de aquecimento para misturas contendo Fe + 9% MoS ₂	83
Figura 19: Análise via DRX das amostras sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento.	83
Figura 20: Desenho esquemático do contato entre partículas de pó de diferentes tamanhos. (A) maior tamanho de partícula (B) menor tamanho de partícula. Os círculos pontilhados representam os pontos de contato.....	85
Figura 21: Sinterização realizada em dilatômetro (1150 °C – 60 minutos) com pós de Fe de diferentes tamanhos de partícula.	86
Figura 22: Sinterização realizada em dilatômetro (800 °C – 60 minutos) com pós de Fe de diferentes tamanhos de partícula.	86

Figura 23: Densidade das amostras de acordo com o tamanho de partícula do pó de Fe para misturas contendo Fe + 9% MoS ₂	87
Figura 24: Esquema da diferença de densificação entre um pó fino (1-10 μm) e um pó grosso (50-200 μm) em função da temperatura.....	88
Figura 25: Microestruturas da composição Fe+9% MoS ₂ com diferentes tamanhos de partícula do pó de Fe da matriz.	88
Figura 26: Desenho esquemático de modelos microestruturais com diferentes tamanhos de partícula do pó da matriz (m-cinza) e dos aditivos (a-preto). (A) Tamanhos similares (B) m>>a (C) a>>m.....	89
Figura 27: Microestruturas de Fe+9% MoS ₂ com diferentes pós de Fe da matriz e sinterizadas em diferentes temperaturas.....	90
Figura 28: Análise via DRX das amostras sinterizadas produzidas com o Fe de menor tamanho de partícula (d ₉₀ =4-8 μm).	91
Figura 29: Difratoograma e quantificação relativa dos sulfetos em amostras com diferentes tamanhos de partícula do Fe.	92
Figura 30: (A) Parâmetros de entrada e respostas esperadas (B) Fluxograma básico da abordagem 'Influência de outros lubrificantes I'	94
Figura 31: Microestruturas da composição Fe + 9% MoS ₂ e desta com adição de 5,0 e 7,5% em volume de grafite ou h-BN (sinterizada em 850 °C).	95
Figura 32: Microestruturas da composição Fe+9% MoS ₂ e desta com adição de 5,0% de grafite ou h-BN (sinterizada em 1150 °C).	96
Figura 33: Microestrutura da amostra Fe+9%MoS ₂ +7,5%h-BN sinterizada em (a) 825 °C, (b) 1150 °C (c) mesmo que 'b', detalhe da localização do h-BN.....	97
Figura 34: Aspecto dos grãos após ataque com Nital na amostra Fe+9%MoS ₂ +7,5%h-BN sinterizada em 1150 °C.	97
Figura 35: Fase encontrada na amostra Fe + 9% h-BN sinterizada em 1150 °C resultante da reação do h-BN com a matriz ferrosa.	98
Figura 36: Microdureza da matriz de amostras sinterizadas e da fase oriunda da reação* – comparação entre Fe puro, Fe + 9% MoS ₂ e Fe + 9% h-BN.	99
Figura 37: Difratoograma da amostra Fe+16,5% h-BN sinterizada em 1150 °C.	99
Figura 38: Análise química via EDS na amostra de Fe + 9% h-BN sinterizada em 1150 °C. MEV-SE.	100
Figura 39: Mapeamento de contagens da análise química via EDS da fase formada na reação da matriz ferrosa com o h-BN.	100

Figura 40: Difratoograma das amostras Fe + 9% MoS ₂ e desta composição com a adição de 5,0 ou 7,5% de grafite ou h-BN sinterizadas em (A) 825 °C (B) 850 °C e (C) 1150 °C.....	101
Figura 41: Partículas dos diferentes tipos de MoS ₂ estudados (A) JetLube (B) Chemetall (C) Molykote. MEV-SE.	104
Figura 42: Densidade das amostras de Fe + 9% MoS ₂ produzidas com diferentes tipos de MoS ₂	105
Figura 43: Microestruturas das amostras de Fe + 9% MoS ₂ produzidas com diferentes tipos de MoS ₂ sinterizadas em 800 °C.	106
Figura 44: Microdureza da matriz das amostras de Fe + 9% MoS ₂ produzidas com diferentes tipos de MoS ₂	107
Figura 45: Durabilidade das amostras de Fe + 9% MoS ₂ produzidas com diferentes tipos de MoS ₂ sinterizadas em 775 °C.	107
Figura 46: (A) Coeficiente de atrito e (B) taxa de desgaste das amostras de Fe + 9% MoS ₂ produzidas com diferentes tipos de MoS ₂	108
Figura 47: Resistência à tração e alongamento das amostras de Fe + 9% MoS ₂ produzidas com diferentes tipos de MoS ₂	108
Figura 48: Energia livre de Gibbs de formação do MoS ₂ e difusão do Mo (linhas sólidas) e o somatório da energia livre (linhas pontilhadas) de acordo com a temperatura e atividade do elemento Mo.....	110
Figura 49: (A) parâmetros de entrada e respostas esperadas (B) Fluxograma básico da abordagem ‘Influência da composição química da matriz’	111
Figura 50: Densidade das amostras com adições de diferentes elementos de liga de acordo com a temperatura de sinterização.	112
Figura 51: Exemplos de microestruturas sinterizadas em 800 °C mostrando a não alteração na morfologia dos reservatórios de MoS ₂	112
Figura 52: Exemplo de microestruturas sinterizadas em 900 °C demonstrando a reação do MoS ₂ que origina outros sulfetos.....	113
Figura 53: Microestruturas das amostras +Ni, +C e +Mo(pl) sinterizadas em 900 °C.....	114
Figura 54: Exemplo de microestruturas nas quais o elemento adicionado permanece isolado após a sinterização em 800 °C.....	114
Figura 55: Microestruturas das amostras com diferentes elementos de liga sinterizadas em 1150 °C.....	115
Figura 56: Análise via DRX das amostras com adições de diferentes elementos de liga sinterizadas em 775, 800 e 825 °C.	117
Intensidade (u.a.).....	117
Figura 57: Análise via DRX das amostras com adições de diferentes elementos de liga sinterizadas em 900 e 1150 °C.	119
Intensidade (u.a.).....	119

20	119
Figura 58: Diagrama de energia de formação dos compostos para diferentes sulfetos.	120
Figura 59: Microdureza da matriz das amostras com adições de diferentes elementos de liga de acordo com a temperatura de sinterização.....	122
Figura 60: Aumento médio de microdureza da matriz para a amostra padrão (Fe+9%MoS ₂) sinterizada em diferentes temperaturas.	123
Figura 61: Aumento médio de microdureza para as amostras com adição de diferentes elementos de liga sinterizadas em diferentes temperaturas.....	123
Figura 62: Dureza de amostras com adição de diferentes elementos de liga sinterizadas em 800 °C.....	124
Figura 63: Durabilidade das amostras com adição de diferentes elementos de liga sinterizadas em 800 °C.....	125
Figura 64: Mapeamento de contagens da análise química do núcleo das amostras contendo P sinterizadas em 800 °C.....	127
Figura 65: Durabilidade das amostras +C, +Mo(pl), +Cr(pl) e +P sinterizadas em diferentes temperaturas.	128
Figura 66: Fotografia das amostras +C e +P (visão de topo) após o ensaio de durabilidade (sinterizadas em 800 °C).	129
Figura 67: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras +C, +Mo(pl), +Cr(pl) e +P sinterizadas em diferentes temperaturas.....	129
Figura 68: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras autolubrificantes com adições de diferentes elementos de liga.....	130
Figura 69: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras que apresentaram-se autolubrificantes durante o teste tribológico de carga constante.	131
Figura 70: Taxa de desgaste das amostras +C, +Cr(pl) e +P e do contra corpo (esferas).....	132
Figura 71: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras +P testadas sob variados parâmetros.	133
Figura 72: Mapeamento de contagens da análise química via EDS da amostra +P sinterizada em 800 °C.	135
Figura 73: Análise química via EDS da amostra +P sinterizada em 800 °C.	136
Figura 74: Desenho esquemático da medição de microdureza na região próxima ao reservatório de MoS ₂ e em zonas afastadas da amostra +P sinterizada em 800 °C.	136
Figura 75: Evolução do coeficiente de atrito nos ensaios de durabilidade das amostras Fe+9%MoS ₂ (testadas em N ₂) e +C (testadas em N ₂ e ao ar).....	137

Figura 76: Análise via DRX de amostras amostras contendo adições de C com diferentes tamanhos de partícula.....	138
Figura 77: Densidade das amostras de acordo com o teor de MoS ₂	140
Figura 78: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras com diferentes teores de MoS ₂	140
Figura 79: (A) Densidade e (B) microdureza da matriz das amostras contendo MoS ₂ + h-BN sinterizadas em baixa temperatura.....	142
Figura 80: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras contendo MoS ₂ ou h-BN sinterizadas em alta temperatura (1150 °C).....	143
Figura 81: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras contendo MoS ₂ mais h-BN sinterizadas em baixa temperatura (825 e 850 °C).	144
Figura 82: Fotografia exemplificando o desgaste excessivo das amostras contendo h-BN (A), em comparação com uma amostra padrão +P (B) da abordagem ‘Influência da composição química da matriz’	146
Figura 83: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste da amostra Fe +9 % MoS ₂ + 7,5% h-BN sinterizada em diferentes temperaturas.	145
Figura 84: Densidade das amostras contendo MoS ₂ mais Grafite sinterizadas em baixa temperatura.	147
Figura 85: Microestruturas das amostras de Fe + 9% C com diferentes tamanhos de partícula do grafite (A) 0,8µm (B) 5,9µm sinterizadas em 825 °C.	147
Figura 86: Microestruturas das amostras de Fe + 9% MoS ₂ + 7,5% C com diferentes tamanhos de partícula do grafite (A) 5,9µm (B) 32µm sinterizadas em 850 °C.....	148
Figura 87: Microestrutura de amostras com Fe + 9% MoS ₂ + 2,5% Grafite com diferentes tamanhos de partícula (A) 0,8µm (B) 32µm sinterizadas em 1150 °C.....	149
Figura 88: Microdureza da matriz das amostras contendo MoS ₂ mais C sinterizadas em baixa temperatura.	149
Figura 89: Difractogramas das amostras Fe + 9% MoS ₂ e desta composição com a adição de 5,0 de grafite com diferentes tamanhos de partícula sinterizadas em 825 °C e 850 °C.....	151
Figura 90: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras contendo MoS ₂ mais grafite sinterizadas em baixa temperatura (825 e 850 °C).	152
Figura 91: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras contendo MoS ₂ mais grafite sinterizadas em 825 e 850 °C.....	154
Figura 92: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras contendo MoS ₂ mais grafite sinterizadas em 825 e 850 °C – zoom na região de interesse*.....	155

Figura 93: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras contendo MoS ₂ mais grafite testadas sob atmosfera de nitrogênio e ao ar – zoom na região de interesse.	156
Figura 94: Taxa de difusão de átomos de Ni no Fe de acordo com a temperatura (calculado).	158
Figura 95: Gráfico esquemático da evolução das propriedades do sinterizado de acordo com a densidade.	159
Figura 96: Propriedades experimentais de amostras de Fe* de acordo com o tempo e temperatura de sinterização.	160
Figura 97: (A) Resistência à tração e (B) Dureza aparente de amostras de Fe puro e Fe+9%MoS ₂ sinterizadas em alta (1150 °C) e baixa (800 °C) temperatura.	161
Figura 98: Resistência à tração de acordo com a temperatura de sinterização e teor de lubrificante sólido para amostras de Fe+16%wt Al+25%wt Cu.	162
Figura 99: Resistência à tração de amostras sinterizadas em 800 °C – efeito da adição do MoS ₂ nas amostras contendo P.	163
Figura 100: Resistência à tração de amostras de Fe+MoS ₂ e Fe+MoS ₂ +P sinterizadas em 775 e 800 °C.	164
Figura 101: (A) Resistência a tração e (B) dureza aparente de amostras de Fe puro, Fe+MoS ₂ e Fe+MoS ₂ +P sinterizadas em 800 °C.	164
Figura 102: Análise térmica diferencial do pó de Cu ₃ P puro.	168
Figura 103: (A) Densidade e (B) microdureza da matriz de amostras de Fe+MoS ₂ e Fe+MoS ₂ +Cu ₃ P sinterizadas em 800 °C.	168
Figura 104: Microestrutura das amostras de Fe+MoS ₂ +Cu ₃ P sinterizadas em 800°C.	169
Figura 105: Análise via microscopia eletrônica de varredura e química por espectroscopia de energia dispersiva* da amostra Fe+9%MoS ₂ +5%Cu ₃ P sinterizada em 800°C.	169
Figura 106: Desenho esquemático da fusão da partícula de Cu ₃ P (cinza escuro) e difusão do Cu e P deixando vazios na matriz.	170
Figura 107: Difratoograma das amostras de Fe+MoS ₂ e Fe+MoS ₂ +Cu ₃ P sinterizadas em 800 °C.	171
Figura 108: (A) Coeficiente de atrito e (B) taxa de desgaste de amostras de Fe+MoS ₂ e Fe+MoS ₂ +Cu ₃ P sinterizadas em 800 °C.	172
Figura 109: (A) parâmetros de entrada e respostas esperadas (B) Fluxograma básico da abordagem ‘Teor total de lubrificantes’	173
Figura 110: Densidade dos compósitos* contendo MoS ₂ e grafite.	173
Figura 111: Microdureza da matriz dos compósitos* contendo MoS ₂ e grafite.	174

Figura 112: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste dos compósitos* contendo MoS ₂ e grafite testados em 7N.	174
Figura 113: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste dos compósitos* contendo MoS ₂ e grafite testados em 15 N.	175
Figura 114: Microestrutura das amostras Fe+0,6%P+9%MoS ₂ +2,5%C sinterizadas em 825 °C com diferentes tamanhos de partícula do grafite.	176
Figura 115: Efeito da adição do P no coeficiente de atrito e taxa de desgaste dos compósitos* contendo MoS ₂ e grafite testados em 15 N.	177
Figura 116: Taxa de desgaste do contra corpo (esferas) sob diferentes cargas (7 e 15 N).	177
Figura 117: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste dos compósitos* contendo MoS ₂ e grafite testados sob diferentes cargas (7 e 15 N). ...	178
Figura 118: Resistência à tração e alongamento de amostras** sinterizadas de Fe+9%MoS ₂ , Fe+0,6%P+9%MoS ₂ e Fe+0,6%P+9%MoS ₂ +2,5%C.	179
Figura 119: (A) Densidade e (B) microdureza da matriz das amostras de acordo com o tempo de patamar de sinterização.	180
Figura 120: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras testadas em 7N de acordo com o tempo de sinterização.	181
Figura 121: Análise via DRX de amostras com diferentes patamares de sinterização.	182
Figura 122: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras testadas em 15 N com diferentes patamares de sinterização.	183
Figura 123: (A) Densidade, (B) microdureza da matriz e (C) dureza dos compósitos* de acordo com a atmosfera de sinterização.	185
Figura 124: Desenho esquemático da microdureza na região da borda em comparação com o centro da amostra de Fe+0,6%P+9%MoS ₂ +2,5%C sinterizada sob atmosfera de N ₂	186
Figura 125: Análise via DRX de amostras processadas sob diferentes atmosferas de sinterização.	186
Figura 126: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de acordo com a atmosfera de sinterização para amostras* testadas em 7N.	187
Figura 127: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de acordo com a atmosfera de sinterização para amostras* testadas em 15 N.	188
Figura 128: Evolução na durabilidade dos compósitos de acordo com a composição, atmosfera de sinterização e atmosfera de teste.	188
Figura 129: Evolução do coeficiente de atrito em função da atmosfera de teste (ao ar e em N ₂) para a amostra +P sinterizada em 800 °C.	190

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de lubrificantes sólidos de acordo com sua composição química.....	27
Tabela 2: Resumo da revisão bibliográfica acerca de compósitos contendo MoS ₂ (continua na próxima página).	36
Tabela 3: (continuação).....	37
Tabela 4: Matérias primas utilizadas.....	59
Tabela 5: Proporções de mistura de pós utilizadas na fase I.	60
Tabela 6: Proporções de mistura de pós utilizados na fase II.....	61
Tabela 7: Proporções de mistura de pós utilizados na fase III.	62
Tabela 8: Taxa de aquecimento, temperatura e tempo de patamar praticados de acordo com cada abordagem.	64
Tabela 10: Parâmetros e informações sobre o processamento das amostras realizado via metalurgia do pó.	71
Tabela 11: Parâmetros e informações sobre a caracterização das amostras (continua na próxima página).....	72
Tabela 9: Parâmetros e informações sobre a caracterização das amostras (continuação).....	73
Tabela 12: Identificação de fases de acordo com a temperatura de sinterização para amostras contendo Fe+9%MoS ₂	78
Tabela 13: Identificação de fases de acordo com a temperatura de sinterização para amostras produzidas com pós de diferentes tamanhos de partícula.	92
Tabela 14: Identificação de fases nas amostras Fe + 9% MoS ₂ e desta composição com a adição de 5,0 ou 7,5% de grafite ou h-BN sinterizadas em 825 °C, 850 °C e 1150 °C.....	102
Tabela 15: Raio atômico dos elementos utilizados na abordagem ‘Influência da composição química da matriz’.	118
Tabela 16: Identificação de fases de acordo com a temperatura de sinterização e diferentes elementos de liga.	121
Tabela 17: Estimativa de custo por quilograma dos pós da matriz para as ligas +Cr(pl) e +P.....	133
Tabela 18: Identificação de fases nas amostras Fe + 9% MoS ₂ e desta composição com a adição de 5,0 de grafite com diferentes tamanhos de partícula sinterizadas em 825 °C e 850 °C.....	151
Tabela 19: Propriedades mecânicas de materiais autolubrificantes produzidos via metalurgia do pó.	165
Tabela 20: Valores de perda de massa e variação no diâmetro e altura para amostras sinterizadas em 800 °C.....	168

Tabela 21: Identificação de fases de acordo com a temperatura de sinterização para amostras contendo Fe+MoS ₂ , Fe+MoS ₂ +P e Fe+MoS ₂ +Cu ₃ P.....	171
Tabela 22: Identificação de fases de acordo com o tempo de patamar de sinterização.	182
Tabela 23: Identificação de fases de acordo com a atmosfera de sinterização.	187

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

μ	Coeficiente de atrito
γ	Austenita, ferro gama
α	Ferrita, ferro alfa
σ_t	Resistência à tração
ε	Alongamento
BSE	Configuração de elétrons retro espalhados (MEV)
DIL	Dilatometria
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
HV	Dureza Vickers
HB	Dureza Brinell
HRC	Dureza Rockwell C
MP	Metalurgia do Pó
MO	Microscopia Ótica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pl	Pó pré-ligado
pm	Pó pré-misturado
PV	Relação pressão x velocidade no teste tribológico
SE	Configuração de elétrons secundários (MEV)
TG	Análise termogravimétrica
UR	Umidade relativa do ar
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1. Introdução	21
2. Objetivos	23
2.1. Objetivo geral	23
2.2. Objetivos específicos	23
3. Revisão de Literatura	25
3.1. Lubrificação sólida	25
3.2. Processamento via Metalurgia do Pó	28
3.3. Materiais autolubrificantes produzidos via Metalurgia do Pó	31
3.4. O bissulfeto de molibdênio	33
3.5. Materiais autolubrificantes contendo MoS ₂	35
5. Metodologia e Procedimento Experimental	55
7. Resultados e Discussão	75
7.1. Fase I: Sinterização e reatividade do composto MoS ₂	75
7.1.1. Influência da temperatura	75
7.1.2. Influência da taxa de aquecimento	82
7.1.3. Influência do tamanho de partícula da matriz	84
7.1.4. Influência de outros lubrificantes I	93
7.3. Fase II: Compósito autolubrificante contendo MoS ₂	104
7.3.1. Influência do tipo de MoS ₂	104
7.3.2. Influência da composição química da matriz	109
7.3.3. Teor mínimo de MoS ₂	139
7.3.4. Influência de outros lubrificantes II	141
7.3.4.1. Nitreto hexagonal de boro	141
7.3.4.2. Grafite	146
7.5. Fase III: Processamento e propriedades do compósito	158
7.5.1. Sinterização em baixa temperatura	158
7.5.2. Sinterização via fase líquida	166
7.5.3. Teor total de lubrificantes	172
7.5.4. Tempo de patamar de sinterização	179
7.5.5. Atmosfera de sinterização	183
7.5.6. Evolução das propriedades tribológicas	188
8. Conclusões	191
9. Sugestões para Trabalhos Futuros	193
10. Publicações	195
Referências	197
Apêndice	212

1. INTRODUÇÃO

Atrito entre partes mecânicas móveis é um problema para a engenharia que consome mundialmente quantias exorbitantes de recursos financeiros. Segundo Holmberg (2012)¹, 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 208 bilhões de litros de combustível desperdiçados apenas em 2009 para carros de passeio.

Um campo de pesquisa e desenvolvimento que busca a redução destas perdas por atrito é o de materiais que sejam capazes de apresentar um baixo coeficiente de atrito sem a necessidade de lubrificação externa do componente de engenharia na aplicação, ou seja, materiais autolubrificantes a seco. O seu uso é justificado quando as condições de serviço não permitem o uso de lubrificantes líquidos (óleos ou graxas) ou a lubrificação provida por estes últimos se torna ineficiente.

Estes materiais podem conter o lubrificante sólido 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.

Pelas técnicas da Metalurgia do Pó, é possível produzir compósitos contendo o(s) lubrificante(s) sólido incorporado(s) ao volume. O(s) lubrificante(s) e o material da matriz são completamente misturados e moldados para obter o formato desejado e então sinterizados.

O tema estudado nesta tese faz parte de um conjunto de temas agrupados em uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Materiais (LabMat-UFSC) que tem como um dos objetivos o desenvolvimento de materiais metálicos autolubrificantes volumétricos contendo partículas de lubrificante sólido, produzidos através das técnicas de metalurgia do pó.

A revisão de literatura realizada (vide '3.5. Materiais autolubrificantes contendo MoS₂') demonstra a dificuldade em se produzir compósitos de matriz ferrosa contendo MoS₂ via Metalurgia do Pó sem que haja a reação deste composto com a matriz.

Desta forma, a pesquisa desenvolvida nesta tese busca soluções para evitar, ou pelo menos reduzir, a reação das partículas do lubrificante sólido MoS₂ com a matriz ferrosa avaliando qual a influência de parâmetros da matéria-prima da matriz e da fase lubrificante (tamanho de partícula, adição de elementos de liga na matriz, adição concomitante de outros lubrificantes sólidos e teor de lubrificantes), bem como parâmetros

de processamento (taxa de aquecimento, temperatura, formação de fase líquida, tempo de patamar e atmosfera de sinterização). Entende-se que para produzir um compósito de matriz ferrosa contendo MoS_2 é necessário primeiramente compreender a reação do MoS_2 com a matriz ferrosa, em qual temperatura exatamente ela ocorre, se é influenciada pela taxa de aquecimento, teor ou tamanho de partícula de MoS_2 ou da matriz, pela adição de outros elementos de liga ou lubrificantes e também quais as propriedades microestruturais (especialmente as fases após a sinterização) e tribológica dos compósitos produzidos.

Sob este âmbito os estudos e discussões expostos 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 metalúrgica (microestrutura, difusão química de elementos e caracterização cristalográfica) de modo a caracterizar as fases formadas durante a sinterização; avaliação das propriedades tribológicas e determinação das propriedades mecânicas dos compósitos sinterizados.

É importante frisar que o foco desta tese não é a caracterização tribológica dos compósitos produzidos, mas sim o estudo visando evitar a reação do MoS_2 com a matriz e parâmetros de matéria-prima e processamento que podem influenciá-la. Desta forma, a caracterização tribológica dos compósitos é efetuada de forma a verificar se estes apresentam-se autolubrificantes, auxiliando na compreensão da reação do MoS_2 com a matriz e servindo como uma forma de comparação entre os compósitos produzidos.

No Capítulo 2, são apresentados os objetivos desta pesquisa. Um breve resumo da revisão bibliográfica efetuada é apresentado no Capítulo 3. O Capítulo 4 descreve a metodologia de desenvolvimento deste trabalho e também as técnicas de processamento e de caracterização. A apresentação e discussão dos resultados é realizada no Capítulo 5.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver um material autolubrificante de matriz ferrosa contendo MoS_2 como fase lubrificante sólido majoritária.

2.2. Objetivos específicos

É sabido que o bissulfeto estudado no presente trabalho reage com matrizes essencialmente ferrosas durante o processo de sinterização^{2,3}. A pesquisa aqui exposta tem seu foco na busca de soluções para evitar, ou pelo menos reduzir, esta reação das partículas do lubrificante MoS_2 com a matriz ferrosa, possuindo como objetivos específicos:

- I. Definir a temperatura de reação entre o MoS_2 e a matriz ferrosa;
- II. Investigar a influência de parâmetros de processamento, como por exemplo taxa de aquecimento e tempo de patamar, e da matéria prima inicial, como por exemplo, tamanho de partícula do MoS_2 e do Fe, nesta reação;
- III. Investigar os fenômenos (reação, formação de fases, dissociação de compostos) durante a sinterização dos compósitos contendo elementos de liga (mistura de pós de MoS_2 , Fe e elementos de liga) e/ou outros lubrificantes sólidos;
- IV. Estudar a evolução microestrutural dos compósitos sinterizados em II e III com ênfase na caracterização via difração de raios X;
- V. Analisar a eficácia da blindagem do lubrificante sólido. Estudo da relação entre o tipo e teor de aditivos (elementos de liga e/ou outros lubrificantes sólidos) em relação às fases formadas na sinterização e propriedades do sinterizado, como resistência mecânica;
- VI. Realizar a caracterização tribológica dos compósitos sinterizados contendo MoS_2 não reagido.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Lubrificação sólida

Segundo Miyoshi⁴, lubrificantes sólidos podem ser definidos como “materiais que provem lubrificação, sob condições essencialmente secas, a duas superfícies em movimento relativo”. Busch⁵ completa essa definição ao descrever que esses materiais são utilizados para obter-se um baixo valor de coeficiente de atrito ou reduzir o desgaste das superfícies em atrito, ou ambos.

Assim como os lubrificantes usuais, a função de um lubrificante sólido é a de construir um filme contínuo e aderente entre as superfícies expostas ao atrito, provendo um baixo coeficiente de atrito e evitando que estas entrem em contato direto e desgastem ou venham a falhar. O uso de lubrificantes sólidos é indicado e justificado quando as condições de operação/serviço do material tornam-se severas e os lubrificantes usuais, como óleos e graxas, já não provêm a função de lubrificação adequada. Entre as condições de serviço consideradas severas citam-se: temperaturas muito altas ou criogênicas, vácuo, presença de radiação, extrema pressão de contato, entre outros⁵⁻¹⁰. A Figura 1 ilustra as faixas de aplicação de lubrificantes sólidos para ambientes sob vácuo, altas e baixas temperaturas e ambientes radioativos.

Existem inúmeros lubrificantes sólidos, sendo que estes podem ser agrupados de diversas maneiras, seja de acordo com sua estrutura cristalina, por suas características e propriedades ou ainda por sua funcionalidade. A Tabela 1 apresenta uma classificação de acordo com a composição do material lubrificante sólido e sua dureza (característica do material).

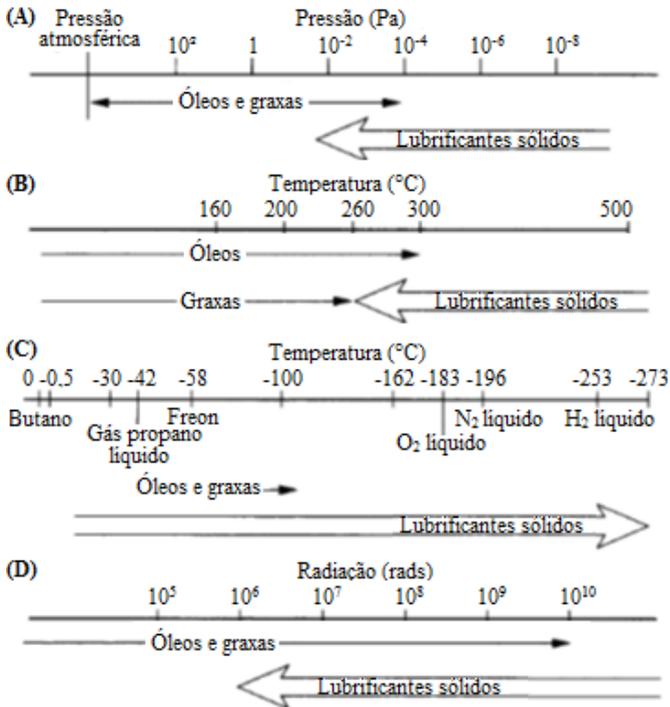
Lubrificantes sólidos foram utilizados pela humanidade desde os tempos mais remotos. Historiadores relatam o uso de sulfato de cálcio hidratado (gipsita) pelos egípcios no terceiro milênio antes de Cristo, para facilitar o movimento e assentamento de grandes blocos de pedra. O grafite por sua vez é utilizado desde a idade média, tendo seu auge na revolução industrial para lubrificação de maquinário pesado⁴.

O grande desenvolvimento no campo dos lubrificantes sólidos ocorreu na década de 50, quando foi desenvolvido o motor a jato na indústria aeronáutica. Iniciaram-se então diversos estudos sistemáticos em diferentes laboratórios ao redor do mundo sobre o uso dos lubrificantes sólidos nesse ambiente⁴. Entre as vantagens do uso de materiais lubrificantes sólidos encontravam-se: a estabilidade em alta

temperatura, alta capacidade de carregamento, liberdade de projeto com a eliminação das bombas de óleo e a ausência do acúmulo de sujeira oriunda do motor¹¹.

Na década de 60 a pesquisa acerca de lubrificantes sólidos apresentou grande avanço devido à corrida espacial entre russos e americanos^{4,11}. O ambiente de alto vácuo, temperaturas criogênicas e/ou altas temperaturas limitava o tipo de lubrificação que podia ser utilizada. Um acidente derivado de um incêndio devido ao uso de grafite como lubrificante sólido incentivou as agências espaciais a buscarem lubrificantes sólidos alternativos.

Figura 1: Faixas de aplicabilidade de lubrificantes em (a) alto vácuo, (b) alta temperatura, (c) temperaturas criogênicas e (d) ambientes radioativos.



Fonte: Miyoshi (2001)⁴.

Tabela 1: Classificação de lubrificantes sólidos de acordo com sua composição química.

Lubrificantes sólidos duros (Dureza maior do que 10 GPa)	Lubrificantes sólidos moles (Dureza menor do que 10 GPa)
Nitretos, Carbetos e Boretos TiN, CrN, ZrN, BN, TiC, WC, CrC, TiB ₂	Metais Ag, Pb, Au, In, Sn, Cr, Ni, Cu
Óxidos Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZnO, CdO, Cs ₂ O, PbO, Re ₂ O ₇	Sólidos lamelares Grafite, H ₃ BO ₃ , h-BN, GaS, GaSe
DLC e Diamante a-C, ta-C, a-C:H, ta-C:H, CN _x a-C:X(:H), diamante nanocristalino	Haletos, sulfatos, sulfetos, selenetos de Dicalcogênios CaF ₂ , BaF ₂ , PbS, CaSO ₄ , BaSO ₄ , MoS ₂ , WS ₂ .
	Polímeros PTFE, PE, Poliamida

DLC = *diamond-like carbon*; a= amorfo; ta = amorfo tetraédrico; X = metal; nc = nano cristalino; PTFE = politetrafluoretileno; PE = polietileno.

Fonte: Adaptado de Donnet (2004)¹².

A forma de aplicação dos lubrificantes sólidos aos componentes mecânicos é variada. As mais simples incluem pulverização, pintura, polimento (*burnish*) e fricção (*rubbing*). Entre as técnicas mais recentes encontram-se as de formação/deposição de filmes finos através de, por exemplo, *sputtering* e revestimento iônico em vácuo (*ion-beam-assisted deposition*)⁵.

Recentemente, grande atenção tem sido dedicada a pesquisas acerca de revestimentos lubrificantes sólidos a base de carbono, filmes DLC (*diamond like carbon*). Estes filmes apresentam uma estrutura similar ao diamante; entretanto, sem os ângulos de ligação da estrutura tetraédrica, sendo geralmente amorfos e contendo de 1 a 50% de hidrogênio em sua composição. Devido à variada gama de composições estes filmes variam muito em termos de propriedades e comportamento tribológico, podendo apresentar coeficientes de atrito extremamente baixos (< 0,1 sob vácuo) ou até valores como 0,6 ou ainda mais altos^{12,13}.

No campo dos desenvolvimentos recentes, podem-se citar também os pós nanométricos de lubrificantes sólidos, que têm demonstrado possuir excelentes capacidades de lubrificação, até mesmo em temperaturas extremas. O uso de nanocristais de MoS₂ para lubrificação, por exemplo, pode gerar um regime de lubrificação que está sendo chamado de “superlubricidade” (coeficiente de atrito, $\mu < 0,01$)¹⁴. Uma explicação proposta para este mecanismo de lubrificação proporcionado, por exemplo, por estruturas de fulerenos¹⁵ e nanotubos de MoS₂, é a de que estas nanoestruturas atuam como se fossem troncos de árvores, sendo

então pequenos rolamentos no contato tribológico, o que ajudaria a diminuir drasticamente o coeficiente de atrito^{16,17}.

O uso de lubrificantes sólidos na forma de filmes/revestimentos é apropriado principalmente para superfícies planas e superfícies externas facilmente acessíveis. Entretanto, o revestimento torna-se difícil ou até mesmo impossível quando há a necessidade de recobrimento de superfícies internas de componentes como mancais cilíndricos de tamanho reduzido, guias de válvulas e buchas. Além disso, o tempo de vida do elemento lubrificante é definido pela espessura do filme depositado que é finito.

Para aumentar a vida útil do elemento lubrificante, e consequentemente dos componentes lubrificadas, é necessário a implantação de um mecanismo de reabastecimento de material^{6,8}. Mediante este cenário, o processo de fabricação através da metalurgia do pó mostra-se promissor. Através desta tecnologia, os lubrificantes e o material da matriz podem ser completamente misturados, moldados para obter o formato desejado e então sinterizados. Neste caso, é possível trabalhar com uma variedade de lubrificantes sólidos dispersos em diversas matrizes que podem ser cerâmicas, metálicas, poliméricas ou ainda uma combinação entre materiais⁶.

3.2. Processamento via Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó consiste em um processo de obtenção de componentes através do uso de pós como matérias primas que após moldados sofrem um tratamento térmico para agregar propriedades físicas e mecânicas ao componente.

No século XX, apresentou elevada expansão devido à produção de filamentos de tungstênio para lâmpadas, contatores elétricos e metais refratários. Nos dias atuais, estima-se que a indústria automobilística seja a maior consumidora de peças produzidas via metalurgia do pó¹⁸.

A grande vantagem da metalurgia do pó em comparação a outros processos produtivos é o baixo valor de energia consumida e a perda mínima de matéria prima no processamento. Para peças produzidas sem operações secundárias, o aproveitamento final de matéria prima é maximizado, chegando a atingir até 97%¹⁸.

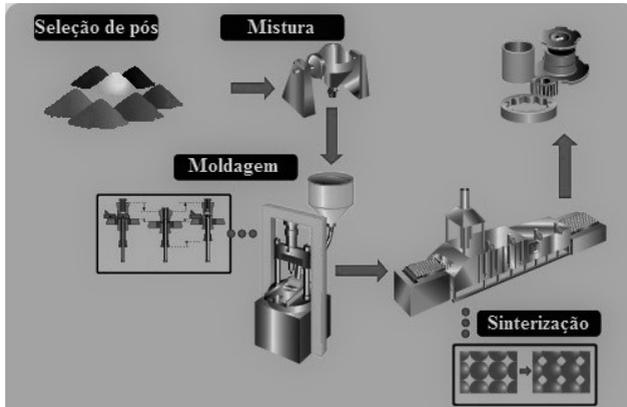
O processo exibe ainda outras vantagens como o controle da composição química, bom acabamento superficial, precisão dimensional, flexibilidade de composição química e controle microestrutural¹⁹. As

limitações da técnica estão relacionadas ao alto custo do ferramental de moldagem, da matéria prima na forma de pó e dos equipamentos.

O processamento via metalurgia do pó somente se torna competitivo com outros processos quando há a necessidade de produção de peças em grande quantidade ou quando este é a única possibilidade de processo (produção de pastilhas de usinagem de WC+Co por exemplo).

Como etapas básicas deste processamento, citam-se a seleção e mistura dos pós, moldagem da mistura e sinterização dos componentes moldados. Após o tratamento térmico de sinterização, é possível efetuar operações secundárias como tratamento térmico, impregnação de óleo, tamboreamento, entre outras. A Figura 2 apresenta um fluxograma esquemático da metalurgia do pó.

Figura 2: Desenho esquemático do processo de metalurgia do pó.



Fonte: www.ames-powder-metal.com

A seleção de matérias-primas é uma etapa muito importante do processo, havendo, para uma mesma composição, diversas possibilidades de pós com variados formatos, tamanho de partícula e pureza. O controle microestrutural já se inicia nesta etapa e é refinado através do controle de parâmetros de processamento.

Laminação, extrusão, aspersão, compactação e injeção são algumas das possibilidades de moldagem do componente. As mais utilizadas industrialmente são a compactação simples e moldagem de pós por injeção²⁰.

Após a moldagem, o processo térmico de sinterização irá, usualmente, definir as propriedades mecânicas e físicas do componente.

Em função das transformações microestruturais, ocorre o aumento significativo da dureza e resistência mecânica, bem como alteração na ductilidade, condutividade térmica e elétrica, permeabilidade magnética, entre outros²¹.

Segundo German²², esta etapa “permite a produção de materiais sólidos 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”. A sinterização transforma um sistema disperso, caracterizado por uma alta energia livre, para um estado mais estável, isto é, com uma energia livre menor, sendo sua força motriz a redução da energia livre do sistema, representada pelo decréscimo das curvaturas nas superfícies das partículas de pó, e redução da superfície específica livre.

Neste caso, a força motriz pode ser vista como gradiente de potencial termodinâmico a ser eliminado e difere dos mecanismos de sinterização. Estes últimos estão associados às formas de transporte de massa²³, definindo a cinética de sinterização. 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.

Apesar de ser um processo contínuo, a sinterização no estado sólido é usualmente dividida em três estágios principais²²: formação dos contatos entre as partículas (*necks*); crescimento dos *necks* e perda gradativa da identidade das partículas ocorrendo grande parte da retração dimensional; isolamento e arredondamento dos poros.

A etapa de sinterização possui como parâmetros, basicamente, as taxas de aquecimento e resfriamento, a temperatura e tempo de patamar e a atmosfera de sinterização. A definição destes parâmetros irá depender da relação entre propriedades almejadas vs. custo produtivo e, ainda, do material inicial (matérias primas utilizadas).

Maiores temperaturas e tempos de patamar resultam em um maior custo, mas usualmente há uma melhoria significativa nas propriedades dos componentes. Entretanto, um excesso de temperatura pode levar a distorções no componente, decomposição térmica de algumas fases, crescimento de grão, entre outros.

Taxas elevadas de aquecimento e resfriamento resultam em menores custos (devido ao menor tempo de processamento), porém pode haver falha do componente quando as tensões térmicas excedem a resistência deste²².

Durante a etapa de sinterização diversos fenômenos ocorrem simultaneamente, havendo alta interação física e química entre os pós presentes no componente. Enquanto a energia livre de superfície é geralmente da ordem de J/mol, a energia envolvida em uma reação química pode ser milhares de vezes maior²². A possibilidade dos pós presentes no componente reagirem, entre si ou com a atmosfera de sinterização, depende tanto de fatores físicos (formato e tamanho das partículas, composição química local, homogeneidade e densidade a verde) quanto de fatores químicos, como a estabilidade de determinados compostos^{19,24-26}. Existe ainda a possibilidade de formação de eutéticos entre os elementos, originando a formação de fase líquida, transiente ou permanente.

No estudo destes fenômenos, é necessário avaliar quais elementos ou compostos encontram-se presentes no compactado, a temperatura de sinterização, atmosfera de sinterização, pressão parcial de gases, entre outros. É necessário salientar, entretanto, que um compactado ao ser sinterizado representa um sistema termodinâmico fora do equilíbrio, desta forma não basta apenas analisar a força motriz ou a energia associada as possíveis reações (dados relativos aos elementos ou compostos iniciais), mas também fatores físicos como o tamanho de partícula ou a densidade a verde, que influem no número de pontos de contato entre as partículas de pós e, portanto, poderão influenciar na cinética dos fenômenos.

No caso da presente tese, deseja-se que o composto lubrificante sólido adicionado à mistura permaneça estável, mas existem situações onde as reações e formações de novas fases são desejadas. Em ambos os casos há a busca por propriedades específicas para determinada aplicação, diretamente ligada ao controle microestrutural citado anteriormente que é uma das grandes características e vantagens da metalurgia do pó.

3.3. Materiais autolubrificantes produzidos via Metalurgia do Pó

A necessidade de lubrificação de um componente apresenta-se em praticamente todo sistema mecânico que esteja sujeito à movimentação. Neste casos, a lubrificação pode ser realizada através do uso de materiais autolubrificantes na forma de buchas, bielas, luvas, mancais, anéis de pistão, acoplamentos, entre outros²⁷.

Componentes autolubrificantes produzidos via metalurgia do pó são utilizados em diversos desses sistemas incluindo aplicações em^{28,29}:

- a) Automóveis: motores das palhetas, das janelas, das antenas, de ajuste dos bancos, ar condicionado;
- b) Equipamentos portáteis: furadeiras, serras, lixadeiras;
- c) Eletrodomésticos: lavadoras, secadoras, refrigeradores, batedeiras, ventiladores, relógios;
- d) Eletrônicos: aparelhos de som e de vídeo;
- e) Equipamentos de escritório: computadores e impressoras;
- f) Equipamentos agrícolas e de jardinagem: tratores, motosserras, cortadores de grama.

Segundo a definição de Evans e Senior (1982)³⁰, um material autolubrificante é

“aquele que é capaz de deslizar contra um contra corpo (geralmente aço) sob cargas e velocidades eficientes e, na ausência de um fluido lubrificante, não sofre os danos (como solda fria, cavitação e adesão) que usualmente ocorrem quando dois metais deslizam sob movimento relativo na ausência de lubrificação”

Estes materiais são comumente utilizados em mancais a seco ou pouco lubrificadas, apresentando grande benefício sob situações de elevado carregamento/baixa velocidade ou em situações de movimento oscilatório³⁰. Podem também ser utilizados sob condições mais extremas, como por exemplo indústrias químicas, aplicações aeroespaciais, turbinas, criogenia ou ambientes com radiação²⁸.

No desenvolvimento de novos materiais autolubrificantes, existe um grande desafio oriundo da falta de correlação absoluta entre as propriedades físicas, mecânicas e estruturais (tanto do lubrificante sólido quando da matriz) e as propriedades tribológicas resultantes da combinação de determinados materiais. O coeficiente de atrito e desgaste exibidos por um par tribológico são definidos pela natureza e propriedades dos tribofilmes formados nas superfícies dos materiais em contato durante o movimento relativo destes^{5,6,27}, ou seja, eles são intrínsecos ao sistema tribológico em questão.

Isto é extremamente importante pois significa que um material produzido via metalurgia do pó contendo lubrificantes sólidos em sua composição pode apresentar-se autolubrificante sob determinadas condições de carga, velocidade, atmosfera, etc. e possuir péssimo desempenho quando um ou mais destes parâmetros é alterado. Desta forma, a seleção de determinados lubrificantes sólidos (grafite, sulfetos, fluoretos, óxidos, etc.) a serem combinados com matrizes (metálicas, cerâmicas e poliméricas) é usualmente realizado de forma experimental²⁷.

Compósitos metálicos autolubrificantes produzidos via metalurgia do pó são materiais consolidados comercialmente há muitas décadas. Eles possuem usualmente matrizes de bronze, Cu ou Fe, utilizando como fase lubrificante grafite, fluoretos, sulfetos ou PTFE. As cargas permitidas de carregamento dependem, basicamente, da porosidade do componente, do teor de lubrificantes sólidos e da velocidade de deslizamento²⁷.

Como exemplos, citam-se os diversos materiais com matrizes de bronze, ligadas com Sn, Pb, P ou Bi, sendo cada combinação designada para determinada condição de carregamento e operação²⁸. Já os materiais contendo Cu e grafite são amplamente utilizados em contadores elétricos, onde o Cu provê a condutividade elétrica e o grafite melhora a resistência ao desgaste e facilita o controle da resistência elétrica de contato. Compósitos de matriz ferrosa geralmente possuem alta porosidade e são impregnados com óleo ou ligados com Cu e P como forma de aumentar a resistência e faixa de aplicação²⁷. Desenvolvimentos mais recentes tratam de pesquisas acerca de materiais com matrizes mais nobres, e com custo mais elevado, como Ni, Co e Al^{27,28,30}.

Materiais compostos por matrizes puramente cerâmicas possuem alto custo associado e são geralmente designados para aplicações altamente específicas²⁸. Já adições de fases cerâmicas, como carbetos, carboboretos e boretos, são geralmente utilizadas em matrizes ferrosas, como forma de aumento de resistência à abrasão²⁷.

Entre as matrizes poliméricas, o politetrafluoretileno (PTFE) é um dos materiais mais utilizados. Entretanto, este material apresenta elevado desgaste, que pode ser reduzido com a adição de fibras e cargas. Outros polímeros como por exemplo poliacetal, poliimida, nylon ou ainda resinas fenólicas também são comumente utilizados, porém estes materiais não são lubrificantes sólidos como o PTFE de forma que é necessário a adição de outros materiais (como grafite, MoS₂ ou até mesmo PTFE) para atuarem como a fase lubrificante³⁰.

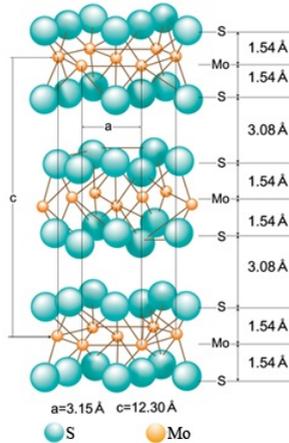
3.4. O bissulfeto de molibdênio

O MoS₂ encontra-se, juntamente com o grafite, entre um dos lubrificantes sólidos mais utilizados^{4,5} da atualidade. Ele ocorre de forma natural na crosta terrestre e é conhecido como o mineral Molibdenita (ou Molibdenite), apresentando um brilho metálico e coloração azul escura⁴.

Seu efeito lubrificante é baseado na sua estrutura cristalina em camadas (Figura 3), onde as camadas de S são ligadas apenas por forças

fracas (do tipo *van der Waals*) o que facilita o deslizamento destas⁷. Por outro lado a ligação iônica existente entre os átomos de Mo e S provê às lamelas uma alta resistência à penetração de asperezas⁵.

Figura 3: Ilustração esquemática da estrutura cristalina lamelar do MoS₂.

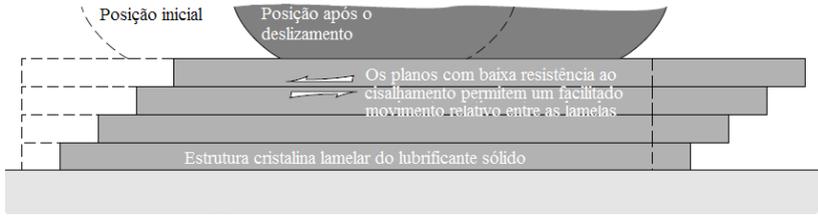


Fonte: Adaptado de ³¹.

Quando em uma superfície deslizante, as camadas cristalinas do MoS₂ deslizam-se facilmente e se orientam paralelamente à direção do movimento relativo (conforme esquema da Figura 4), conferindo o efeito lubrificante ao material. O MoS₂ é ainda muito estável quimicamente, resistente à maioria dos ácidos e insensível à radiação. Quando suficientemente puro é ainda semicondutor e diamagnético⁹.

O MoS₂ pode ser encontrado na forma de pó, placas, suspensões, misturado em graxas, na forma de filmes ou ainda como aditivo em compósitos com diferentes matrizes.

Dentre as principais aplicações deste composto estão a conformação de metais (sob alta tensão e/ou temperatura), indústria aeroespacial (vácuo e temperaturas extremas) e indústria automotiva³². Recentemente, tem sido também usado em componentes eletrônicos³³, cátodos para baterias de lítio, filtros e catalisadores (geralmente nanoestruturados)³⁴.

Figura 4: Esquema do mecanismo de lubrificação de sólidos lamelares.

Fonte: Adaptado de ¹⁰.

3.5. Materiais autolubrificantes contendo MoS₂

Conforme descrito no tópico ‘Revisão de Literatura - Lubrificação sólida’ existem duas possibilidades de inserção de um lubrificante sólido em um material autolubrificante: através da deposição/geração de filmes ou incorporação no volume do material.

Existem diversos trabalhos realizados acerca de filmes de MoS₂³⁵⁻⁴³ ou contendo MoS₂⁴⁴⁻⁵¹, produzidos pelos mais diversos métodos: deposição física de vapor^{36,37,39-41,44,47,48,50}, eletrodeposição^{45,46,49}, pintura^{35,42}, deposição química de vapor + difusão térmica³⁸, entre outros^{43,51}. Entretanto, como o enfoque deste trabalho são compósitos autolubrificantes produzidos via metalurgia do pó, maior atenção será dada a este tipo de material.

Dentre as pesquisas realizadas sobre materiais autolubrificantes produzidos via metalurgia do pó contendo MoS₂, é possível encontrar compósitos de matrizes poliméricas⁵²⁻⁷³, metálicas^{42,74-112} e também cerâmicas¹¹³⁻¹¹⁶ produzidos com variados tipos e teores de MoS₂. Uma revisão detalhada de compósitos contendo MoS₂ em matrizes metálicas é apresentada a seguir. Um resumo desta revisão pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2: Resumo da revisão bibliográfica acerca de compósitos contendo MoS₂ (continua na próxima página).

Autor (Ano)	Matriz(es)		MoS ₂ (% m, exceto ^{98,102,106})	Outros lubs	Menor COF**
	Base	Composição (% m)			
Watanabe (1992) ⁷⁴	Cu+Nb	30%Cu +30%Nb	20	20 WS ₂	0,12
*Tsuya <i>et al.</i> (1972) ¹¹³	Cu	Cu Cu+10%Sn	5 a 90	5 a 90 WS ₂	0,18
*Chen <i>et al.</i> (2008) ¹¹⁷	Cu	Cu	9 a 24	-	-
*Volocho e Rumyantseva (1992) ¹¹⁰	Al	Al	4	Cu ₂ S ZnS	0,01 ^s
Chandrasekaran e Singh (1997) ⁷⁵	Fe	Fe+4,5%Cu +1,75%Sn	1	7,5 Pb 0 a 2 β-SiC	0,35
Chandrasekaran e Singh (2000) ⁸⁰	Fe	Fe+4,5%Cu +1,75%Sn	1	0 a 12,5 Pb	0,08
Wu <i>et al.</i> (1997) ⁷⁶	Ni	Ni	20 a 80		0,10
*Maslyuk e Napara-Volgina (1999) ⁷⁷	Fe	Fe+18%Cr +15%Ni	2 a 8	10 a 30 Cr ₃ C ₂	0,40
*Maslyuk <i>et al.</i> (2000) ⁷⁹	Fe	Fe+18%Cr +15%Ni	5	10 a 30 Cr ₃ C ₂	-
*Slys' <i>et al.</i> (1973) ¹¹⁸	Fe	Fe+23%Cr +18%Ni	10 a 50	-	-
*Sustarsic <i>et al.</i> (2001) ⁸⁰	Fe	Aços rápidos (AISI M3/2 e M35)	3	-	-
*Sustarsic <i>et al.</i> (2003) ⁸⁵ e (2006) ⁸⁶	Fe	Aços rápidos (AISI M3/2 e M35)	0,5; 1,5 e 3	-	0,50
*Kato <i>et al.</i> (2003) ⁸²	Cu	Cu+10%Sn	5 a 40	5 a 40 grafite	0,40
*Dhanasekaran e Gnanamoorthy (2007) ⁸⁵	Fe	Fe+0,6%C+2,5%Cu+3%Ni	3 a 5	-	0,30
Dhanasekaran e Gnanamoorthy (2007) ⁸⁶	Fe	Fe+0,6%C+2,5%Cu	3 a 5	-	0,30

Tabela 2: (continuação)

Dhanasekaran e Gnanamoorthy (2007) ⁸⁷	Fe	Fe+0,6%C+2,5%Cu Fe+0,6%C+2,5%Cu+3%Ni	3 a 5	-	-
*Xiong (2001) ⁸¹	Ni	Ni+20%Cr+Mo+Al+Ti+B	0 a 20	-	0,21
*Li e Xiong (2008) ⁸⁹	Ni	Ni+20%Cr+W+Fe	5, 10 e 15	3 grafite	0,20
Li <i>et al.</i> (2008) ⁹⁰	Ni	Ni+Cr+W+Al+Ti	12	-	0,20
Xue (2009) ⁹⁴	Ni	Ni+Cr+W+Al+Ti	12	-	0,15
Raadnuu <i>et al.</i> (2008) ⁹¹	Fe	AISI 316L	0 a 15	-	0,50
Teisanu e Gheorghe (2011) ⁹⁶	Fe	Fe+5%Cu +1 a 2,5%Sn	1	2,5 a 7,5 Pb	0,18
Shu <i>et al.</i> (2009) ⁹³	Ag	Ag	15		0,30
Chen <i>et al.</i> (2012) ⁹⁸	Ag	Ag	15	5 grafite	0,14
Chen <i>et al.</i> (2013) ¹⁰²	Ag	Ag	0 a 20	0 a 20 grafite	0,12
Kostornov <i>et al.</i> (2011) ⁹⁵	Cu	Cu+9%Sn	5	7,5 CuWO ₄	0,27
*Kostornov <i>et al.</i> (2014) ¹¹⁹	Cu	Cu+9%Sn +1,5%P	5 a 15	-	-
*Kovalchenko <i>et al.</i> (2012) ⁹⁹	Cu	Cu	1 a 15	1 a 15 MoSe ₂	0,20
*Huang <i>et al.</i> (2012) ¹¹²	Cu	Cu	0 a 30	0 a 30 grafite	0,30
Juszczuk <i>et al.</i> (2014) ¹⁰⁵	Cu	Cu+10%Sn	5 a 20	5 a 20 C ou WS ₂	0,20
*Mahathanabodee <i>et al.</i> (2014) ¹⁰⁶	Fe	AISI 316L	10 a 20	10 a 20 h-BN	0,80
Shi <i>et al.</i> (2014) ^{107,108}	Ni	Ni+Al+Mo+Nb+B	3 a 7	5 Ti ₃ SiC ₂	0,12
Xu <i>et al.</i> (2014) ¹⁰⁹	Ti-Al	48%Ti+47%Al +2%B+2%Nb+1%Cr	5%	5 h-BN ou Ti ₃ SiC ₂	0,32

*citam e caracterização a reação do MoS₂ com a matriz **para o compósito contendo MoS₂ †testes realizados com presença de óleo. Fonte: tabela elaborada pela autora. Dados obtidos das referências indicadas na primeira coluna.

O estudo de Watanabe⁷⁴ foca em aplicações para contatores elétricos e estuda a influência de variáveis no teste tribológico tipo pino-disco (carga e número de rotações) e na corrente elétrica de contato para uma composição fixa do compósito (30% Cu+30% Nb+20% WS₂+20% MoS₂ - % em massa), sobre o qual ele não provê mais informações. O disco (que se movimenta a uma velocidade de $3,8 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$) é feito de carbono e o estudo compara os resultados obtidos no deslizamento do compósito contra carbono e contra Cu em testes realizados ao ar (18-24 °C UR 46-65%). A aplicação de corrente elétrica influenciou na resistência de contato que é alta em 0,1 A, diminui em 0,5 A e se mantém constante para altas correntes (5 e 10 A). O coeficiente de atrito mantém-se baixo para baixas correntes, mas aumenta para altas correntes devido ao aquecimento via efeito Joule que favorece a criação de um filme óxido no contato e rompimento dos tribofilmes mais lubrificantes. O aumento da carga gera uma diminuição na resistência de contato associada à remoção mecânica dos tribofilmes. A menor resistência de contato (70 mΩ) é obtida para altas cargas (5 e 10 A) e o coeficiente de atrito associado (0,12 a 0,19) é inferior ao obtido no sistema compósito-Cu. Ele conclui que é possível a utilização deste compósito em combinação com o contra corpo de carbono para aplicação em contatores elétricos, sendo uma vantagem deste possuir um coeficiente de atrito cerca de 30% inferior do que o sistema compósito-Cu.

Aplicações em contatores elétricos foi também o foco de Tsuya *et al.*¹¹³ que estudaram matrizes simples compactadas (588 MPa) e sinterizadas (forno à vácuo, 780 °C, 180min) a base de Cu (Cu e Cu+10% Sn) contendo adições de WS₂ ou MoS₂ variando desde 5 até 90% em massa. Os autores realizaram testes tribológicos em três configurações: pino-plano e plano-plano ao ar em temperatura ambiente e pino-disco sob vácuo em temperaturas ambiente e elevada. Os detalhes acerca das geometrias das amostras e demais parâmetros dos testes podem ser encontrados no artigo. Para os compósitos contendo WS₂ o coeficiente de atrito diminui conforme aumenta-se o teor de WS₂ e é muito menor (0,11 e 0,12) do que os valores exibidos pelas matrizes base (0,85 Cu-Sn e 1,45 Cu). Já a taxa de desgaste apresenta um valor mínimo entre 15 e 25% de WS₂, aumentando com o excesso de lubrificante, e possui comportamento diferente de acordo com cada matriz. A resistência de contato aumenta rapidamente acima de 20% e 40%, para a matriz de Cu-Sn e de Cu, respectivamente. A atmosfera (variação entre ar e vácuo) apresenta grande diferença para os compósitos contendo WS₂, sendo inferior em vácuo para todas as composições, o que não é o caso para os compósitos

contendo MoS₂ que apresentam altos valores quando testados em ar e para algumas composições também em vácuo. O aumento da temperatura (testes em vácuo) causa um aumento do coeficiente de atrito para a maioria das composições testadas, tanto com WS₂ como MoS₂. O péssimo desempenho do MoS₂ é associado à reação do mesmo com a matriz, não sendo localizado o pico referente ao MoS₂ nas análises por DRX. Os autores citam a reação, mas não a discutem em detalhes.

A reação do MoS₂ com Cu é reportada em detalhes e extensamente caracterizada no artigo publicado por Chen *et al.*¹¹⁷. Nele, as amostras foram preparadas via dupla compactação (300 e 500 MPa) e sinterização (H₂, 900 °C, 60 min), contendo de 9 a 24% em massa de MoS₂. As análises de DRX das amostras sinterizadas mostraram a formação de diversos sulfetos de Cu e Cu-Mo, sendo que o tipo de sulfeto formado varia com a quantidade inicial de MoS₂ na mistura. Os autores também realizaram a análise da possível reação do MoS₂ com a atmosfera, sinterizando compactados apenas deste material, mas foi verificado que é improvável a ocorrência desta reação (análises de perda de massa e DRX). O aumento no teor de MoS₂ influenciou, ainda, na resistência à flexão, que diminuiu, e resistividade, que aumentou. Não foram realizados ensaios tribológicos.

Volochko e Rumyantseva¹¹⁰ analisaram a estabilidade térmica de compostos como Cu₂S, MoS₂ e ZnS (adições de 4% em massa) em matrizes de Al produzidas via extrusão à quente. Enquanto os sulfetos de Cu e Zn mantiveram-se estáveis durante o processamento, o MoS₂ reagiu com o Al em 520-530 °C, formando Al₂S₃, que também possui estrutura hexagonal (análises via DRX e DTA). Apesar da reação, o compósito apresentou baixo coeficiente de atrito (<0,01) na presença de limitada quantidade de óleo sob pressão de 10-15 MPa (os autores não fornecem maiores detalhes sobre os testes).

Compósitos de matriz ferrosa (Fe+4,5%Cu+1,75%Sn+7,5%Pb - % em massa) com 1% em massa de MoS₂ foram estudados por Chandrasekaran e Singh⁷⁵. Eles avaliaram a influência da adição de uma fase cerâmica (β-SiC de 0 a 2% em massa) e da temperatura de sinterização (800, 850 e 900 °C por 30 min) nas propriedades do compósito (simples compactado à 500MPa e sinterizado em forno tubular sob H₂). As amostras sinterizadas foram testadas sob a configuração pino-disco com velocidade de 6,16 m.s⁻¹ e valores de PV (pressão x velocidade) de 0,58, 0,76 e 2,68 MPa.m.s⁻¹. O coeficiente de atrito reportado varia com a temperatura de sinterização e é mais alto para 900 °C, quando não é adicionado SiC. A adição de SiC elevou o coeficiente de atrito para

valores entre 0,35 e 0,50 e reduziu a resistência à compressão dos compósitos. A taxa de desgaste variou entre $0,02 \times 10^{-10}$ (0%SiC-800°C-0,58 MPa.m.s⁻¹) e $7,99 \times 10^{-10}$ mm³.N⁻¹.m⁻¹ (1%SiC-800°C-0,58 MPa.m.s⁻¹), mas esta foi medida através de diferença de massa, o que não é indicado em materiais porosos. A modificação da relação PV no teste tribológico resultou em diferentes propriedades, mas não foi observada uma tendência (resultados variados). Através da análise por DRX apresentada é possível verificar a ausência da fase MoS₂ e o surgimento de sulfetos mistos de Cu-Fe e de Cu-Fe-Si e fases contendo Mo e Fe indicando a reação do composto lubrificante com a matriz, o que não é discutido pelos autores.

Em outro estudo datado de 2000⁸⁰, Chandrasekaran e Singh utilizam a mesma matriz e quantidade de MoS₂ (Fe+4,5% Cu+1,75% Sn+x% Pb+1% MoS₂ - % em massa), mas variam o teor de Pb (0 a 12,5% em massa), avaliando a influência nas propriedades mecânicas e tribológicas. As condições de processamento e teste tribológico das amostras foram as mesmas do estudo reportado em 1997. Neste estudo eles indicam que o contra corpo é o disco (aço AISI 4340) e todo o diâmetro da amostra do compósito (pino fixo de 10 mm de diâmetro) encontra-se em contato com este. A análise microestrutural e por DRX não apresentou a presença de MoS₂ em nenhuma das amostras independente do teor de Pb ou temperatura de sinterização, o que novamente indica a reação deste composto com a matriz. As fases identificadas, possivelmente resultantes da reação, são intermetálicos de Fe e Mo e sulfetos mistos de Sn e Pb, Cu e Fe, Cu, Fe e Sn e Sn e Pb. Esta reação é ignorada pelos autores. Nas amostras sem adição de Pb os autores reportaram alto coeficiente de atrito (0,2 a 0,45), independente da velocidade de teste. Este foi reduzido com a adição de Pb, possivelmente devido ao fato de o Pb também ser um lubrificante sólido. As baixas taxas de desgaste (da ordem de 10^{-9} mm³.N⁻¹.m⁻¹) estão possivelmente associadas ao modo de medição (por diferença de massa). Como o material possui poros é muito provável que os detritos do ensaio se acumulem nos poros^{120,121}, mascarando a real perda de massa do compósito.

Já Wu *et al.*⁷⁶ estudaram a variação do teor de MoS₂ (20 a 80 % em massa) em compósitos com matriz de Ni compactados a quente (820 a 940 °C – 18 MPa). Os testes tribológicos foram realizados ao ar em um tribômetro do tipo SRV¹²² na configuração esfera-disco (contra corpo 52100 10mm móvel-compósito) com variação de temperatura (ambiente e 250 °C) sob força aplicada de 5 N e velocidade de 0,05 m.s⁻¹ (1 mm a 25 Hz). Apesar de os autores afirmarem que o MoS₂ se manteve estável,

os resultados de alto coeficiente de atrito ($\sim 0,4$) e alta taxa de desgaste ($> 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) obtidos nos testes, em ambas as temperaturas para o compósito com 20% de MoS_2 , indicam a provável reação deste composto com a matriz, não discutida pelos autores. Para maiores concentrações foi possível atingir coeficientes de atrito menores do que 0,1 e taxas de desgaste da ordem de $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, o que leva a crer que, nestes casos, devido a altíssima concentração de MoS_2 , seja possível que parte dele ainda não esteja reagido. Os autores indicaram como teor ótimo a composição contendo 60% MoS_2 sendo que para maiores teores o compósito praticamente não possui resistência mecânica (valores de dureza HV10 ~ 25).

Matrizes de aço inoxidável (18%Cr-15%Ni) com adições de Cr_3C_2 (10 a 30% em massa) e MoS_2 (2 a 8% em massa) foram estudadas por Maslyuk e Napara-Volgina⁷⁷. Os compósitos foram testados em uma configuração cilindro-disco (contra corpo móvel-compósito) sob velocidade, carga e duração de $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 100 N e 50 s, respectivamente. Os autores reportaram a reação de ambos os aditivos durante a sinterização e enquanto o carbetos de Cr reagiu para temperaturas acima de $1220 \text{ }^\circ\text{C}$, a reação com o MoS_2 ocorreu já em baixas temperaturas ($800 \text{ }^\circ\text{C}$). Estas reações causam a difusão de Cr, C e Mo para a matriz (com consequente aumento de dureza) e formação de carbetos complexos de Fe-Cr e sulfetos de Cr. Isto causou uma transformação da microestrutura, que deveria ser majoritariamente austenítica, para austenítica contendo ilhas de perlita, sulfetos e carbetos secundários. Este tipo de microestrutura proveu um alto coeficiente de atrito (entre 0,40 e 0,52), porém menor desgaste (2 a 9 mm contra 11 do aço inoxidável sem adições). Os autores reportaram o uso deste tipo de material desenvolvido (resistente ao desgaste) em moldes para compactação.

A dureza, resistência à corrosão e à flexão destes compósitos foram reportadas em 2000 por Maslyuk *et al.*⁷⁹ e maiores detalhes acerca da compactação (800 a 900 MPa) e sinterização (forno a vácuo, $1240 \text{ }^\circ\text{C}$, 120 min) foram fornecidos. A adição de MoS_2 foi mantida fixa em 5% em massa e a de Cr_3C_2 foi variada entre 10 e 30%. O aumento do teor de carbetos de Cr diminui a resistência a flexão dos compósitos, mas aumenta a dureza em até 20%, diminuindo após este valor. Esta redução foi associada a formação de carbetos secundários e ao baixo valor de densidade alcançado por estes compósitos. A resistência à corrosão foi testada através da exposição em solução contendo 20% HNO_3 a temperatura ambiente durante 264 horas e ela é menor quanto maior é o teor de carbetos. Ao comparar-se os resultados do compósito contendo

MoS₂ com uma matriz contendo apenas os carbetos, verifica-se que a resistência é menor para os compósitos contendo o lubrificante sólido e isto foi associado ao fato de que a reação do MoS₂ com a matriz gera sulfetos de Cr, o que acaba por reduzir o teor total de Cr em solução sólida, reduzindo a resistência à corrosão.

A reação também é reportada por Slys' *et al.*¹¹⁸ quando são produzidos compósitos de outro tipo de aço inoxidável (23%Cr-18%Ni) contendo adições de 10 a 50% em massa de MoS₂ produzidas via sinterização (Ar, 1170 °C, 90 min) e compactação à quente (1170 °C, 30 min). A análise das microestruturas produzidas sob ambos os processos exibiu a reação do composto com a matriz, gerando sulfetos de Fe e de Cr e um eutético dispersos em uma matriz austenítica (análises via microscopia, ataque químico e dureza das fases). A reação foi confirmada via análises de DRX e para as amostras sinterizadas foram identificadas as fases Fe_{1-x}S, Cr_{0,83-0,87}S, Fe₃Mo e FeCrMo, não sendo detectada a fase MoS₂. Já para a amostra compactada a quente foram identificadas as fases MoS₂, Mo₂C e FeCrMo. Entretanto, este bissulfeto identificado difere do adicionado na mistura, apresentando dureza 20 vezes maior. Os autores concluem que este composto na verdade seja um carbo-sulfeto complexo. Não são realizadas análises de tribologia.

Sustarsic *et al.*⁸⁰ avaliaram o impacto da adição de 3% em massa de MoS₂ em aços rápidos (AISI M3/2 e M35) produzidos via simples compactação e sinterização (600 MPa, forno a vácuo 1160 a 1300 °C, 2-15 min). Os autores apresentaram possuir conhecimento da reação do MoS₂ com a matriz e utilizaram a reação, que gera a formação de fase líquida em menor temperatura, para facilitar a sinterização e aumentar a densificação dos aços rápidos estudados. Eles identificam a difusão de Mo para matriz e a formação de um sulfeto complexo de Cr-V-Fe como resultantes da reação do MoS₂ com a matriz.

As propriedades de compressibilidade, usinabilidade e tribológicas dos compósitos foram expostas por Sustarsic *et al.* em outros dois artigos de 2003⁸⁵ e 2006⁸⁶. Nestes casos, as matrizes (AISI M3/2 e M35) e o processo de fabricação permaneceram os mesmos, sendo a adição de MoS₂ variada em 0,5, 1,5 e 3,0% em massa. Os autores mostraram que a compressibilidade das misturas aumenta conforme aumenta-se o teor de MoS₂ e nestes casos não é necessário o uso de um lubrificante de compactação, possuindo como vantagem a eliminação da etapa de remoção de ligantes no ciclo de sinterização. O aumento significativo de densificação após a sinterização foi observado (e exibido) apenas para o maior teor de MoS₂ (3%). Os autores apresentaram ainda cálculos da

energia livre de Gibbs para formação dos sulfetos, mostrando que os sulfetos de Fe, Cr e V são mais estáveis que o MoS_2 nas temperaturas praticadas. A dureza aparente dos compósitos (Rockwell C) contendo MoS_2 é maior do que a da liga base para temperaturas de sinterização superiores à $1240\text{ }^\circ\text{C}$. Os testes tribológicos ($0,1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 10 N , 15 min) realizados a $20\text{ }^\circ\text{C}$ na configuração esfera-disco (contra corpo aço ferramenta $\text{Ø}10\text{ mm}$ -compósito) mostraram que apesar do coeficiente de atrito ser alto ($>0,5$) ele é menor do que na liga base durante toda a distância de deslizamento ($13,6\text{ m}$). A usinabilidade (avaliada pela força de corte em N) foi reduzida em 10 a 15% com a adição do MoS_2 , que devido a reação com a matriz forma uma dispersão de pequenos sulfetos complexos (produtos da reação).

Compósitos simples compactados (400 MPa) e sinterizados ($820\text{ }^\circ\text{C}$, 60 min , N_2) com matriz de Cu-10\%Sn e adições de 5, 10, 20 e 40% em volume de MoS_2 ou grafite foram estudados por Kato *et al.*⁸². Os autores avaliaram qual o efeito do recobrimento via eletrodeposição (anterior à mistura) das partículas dos lubrificantes (MoS_2 ou grafite) com Cu nas propriedades finais do compósito sinterizado. A reação do MoS_2 com a matriz é reportada e os autores identificaram como produto o sulfeto misto CuMo_2S_3 (análise via DRX). A dureza e resistência à flexão dos compósitos foi prejudicada pela adição dos lubrificantes, apresentando em sua maioria valores menores do que a liga base, sendo que os compósitos com partículas recobertas se apresentaram ligeiramente melhores. Os testes tribológicos ao ar ($15\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$, UR55-70\%) foram realizados em uma configuração cilindro-disco (contra corpo móvel AISI 1045-compósito) com carga de 125 N , velocidade de $0,3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e distância de deslizamento de até 1100 m ou falha do compósito. Os autores verificaram que, independente do teor de lubrificante sólido adicionado, os compósitos contendo grafite apresentaram taxas de desgaste inferiores (da ordem de $\sim 10^{-6}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) à liga base ($\sim 10^{-5}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), enquanto os compósitos contendo MoS_2 apresentam alta taxa de desgaste ($>10^{-4}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$). Sob este âmbito, os compósitos com partículas recobertas apresentam desempenho claramente superior aos com partículas sem recobrimento. O coeficiente de atrito mostrou-se alto ($0,4$ e superior) para os compósitos contendo MoS_2 , porém inferior a liga base ($0,7$). Estes resultados ruins foram associados a reação e consumo do MoS_2 . Já os compósitos contendo grafite apresentaram valores inferiores a liga base e, para o compósito contendo 40% em volume, valores de $0,15$ foram atingidos.

Matrizes de base ferrosa com adições de carbono, Cu e Ni (Fe-0,6%C-2,5%Cu-3%Ni - % em massa) contendo 3 ou 5% em massa de MoS₂ foram estudadas por Dhanasekaran e Gnanamoorthy⁸⁵. Os compósitos foram simples compactados (500 MPa), sinterizados (90%N₂+10%H₂, 1120 °C, 30 min) e testados em configuração pino-disco (compósito-contra corpo aço AISI 52100) a uma velocidade de 0,3 m.s⁻¹, carga entre 5 e 20 N, para uma distância de deslizamento de até 4000 m. A dureza (HV5) e resistência à compressão aumentaram com o aumento do teor de MoS₂, porém ocorre fratura no compósito contendo 5%. A reação do MoS₂ com a matriz foi reportada brevemente e análises de EDS indicaram a formação de um sulfeto misto contendo Cu e Mo. Os altos coeficientes de atrito reportados confirmam a reação, porém os compósitos contendo MoS₂ apresentaram coeficientes de atrito (0,3 a 0,4) ligeiramente menores do que a matriz base (0,4 a 0,5) e menores valores de taxa de desgaste (da ordem de 10⁻⁵ mm³.N⁻¹.m⁻¹). Estes últimos são associados a maior dureza e menor porosidade das amostras contendo MoS₂.

Compósitos similares, porém sem adição de Ni, foram reportados no mesmo ano⁸⁶, pelos mesmos autores. O processamento das amostras ocorreu de forma similar ao primeiro artigo e as mesmas quantidades de MoS₂ foram adicionadas. A dureza e resistência a compressão aumentaram para a adição de 3% porém foram reduzidos para 5%. Os valores de coeficiente de atrito novamente apresentaram-se elevados, mas são inferiores à liga base. De forma análoga, mas inversa a dureza, o coeficiente de atrito e taxa de desgaste foram menores para a liga contendo 3% e aumentaram para a liga contendo 5%. Isto é associado a presença de fases frágeis neste compósito, o que acaba por reduzir a resistência e ductilidade da matriz. Nesta publicação os autores não comentam sobre a reação do lubrificante sólido.

A caracterização da resistência à abrasão dos compósitos acima citados^{85,86} é também realizada pelos autores⁸⁷. Para estes testes, também foi utilizada a configuração pino-disco e a mesma velocidade, porém neste caso o contra corpo de AISI 52100 foi substituído por uma lixa de SiC com grãos médios de 89 µm (#150) e a distância reduzida de 4000 para 400 m. A resistência à abrasão aumentou quando da adição de MoS₂, em comparação com a liga base testada sob as mesmas condições, porém o coeficiente de atrito foi ligeiramente superior. O desgaste neste caso diminuiu com o aumento da dureza e resistência à flexão dos compósitos.

Em 2008, os autores ainda realizaram um estudo⁸⁸ visando elaborar uma metodologia para estimar o desgaste dos dentes em engrenagens,

levando-se em conta o tipo de material utilizado, buscando validar o uso dos compósitos anteriormente estudados.

Matrizes a base de Ni foram pesquisadas por Xiong⁸¹, Li e Xiong⁸⁹, Li *et al.*⁹⁰ e Xue⁹⁴. No primeiro estudo⁸¹ Xiong descreveu as propriedades de compósitos (Ni-20%Cr-Mo-Al-Ti-B-MoS₂) contendo de 0 a 20% em massa de MoS₂ produzidos via compactação a quente (a vácuo, 8,5MPa, 1250 °C, 20 min) testados em diferentes temperaturas (20-600 °C) sob configuração pino-disco (compósito-contra corpo móvel AISI T1, 2,5 m.s⁻¹, 98 e 196 N, distância 2500 m). A composição completa da matriz não foi fornecida pelo autor. Os resultados mostraram que quanto maior o teor de MoS₂ adicionado maior foi o decréscimo na densidade e resistência à flexão dos compósitos. A dureza (Rockwell C) apresentou valores inferiores a liga sem adição de lubrificante, mas não foi possível determinar uma tendência. Já o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste (da ordem de 10⁻⁶ mm³.N⁻¹.m⁻¹) testados com 96 N de carga diminuíram com a adição do MoS₂ em ambas as temperaturas de teste (ambiente e 600 °C), exceto a composição contendo 20% MoS₂ testada à 600 °C que apresentou um aumento da taxa de desgaste. Entretanto os valores obtidos de coeficiente de atrito médio são consideravelmente altos (0,21 a 0,36), o que indica a reação do composto com a matriz. Esta reação foi confirmada na análise via DRX do compósito com 10% de MoS₂, sendo que o produto da reação é identificado como sendo um sulfeto de Cr, mas o autor não fornece detalhes sobre a mesma. O autor identificou também a fase MoS₂, porém o pico principal desta encontra-se ausente. De qualquer forma, a melhor combinação entre propriedades tribológicas e mecânicas foi associada à composição contendo 10% MoS₂.

No trabalho de Li *et al.*⁹⁰, foi reportada a caracterização microestrutural mais completa de compósitos com composição aparentemente idêntica (Ni-Cr-W-Al-Ti-MoS₂) ao artigo de Xiong (2001), produzidos também via compactação à quente (à vácuo, 16 MPa, 1240 °C). A reação do MoS₂ com a matriz foi discutida em detalhes, incluindo análises metalográficas, sendo os produtos desta Cr₃S₄ e TiS, caracterizados via DRX. Consequentemente ocorreu a difusão do Mo (oriundo da reação) para a matriz de Ni, o que melhorou as propriedades mecânicas (dureza Brinell e resistência à flexão e tração). O compósito contendo 12% de MoS₂ apresentou as melhores propriedades tribológicas, sendo que o coeficiente de atrito foi reduzido quando se aumentou a temperatura de teste, a carga e a velocidade. Para os testes realizados contra o contra corpo de Al₂O₃ foi possível atingir coeficientes de atrito de 0,2 em 600 °C, porém, em altas temperaturas ocorre a transformação

do sulfeto de Cr em óxidos, o que aumentou a taxa de desgaste dos compósitos.

Em 2009, Xue publicou um artigo⁹⁴ acerca da caracterização destes compósitos após tratamento de oxidação controlada. Os testes tribológicos (0,8 m.s⁻¹, 100 N, 1500 m) são realizados contra um disco de alumina ao ar em 200, 400 e 600 °C nos compósitos não oxidados. O autor verificou que os óxidos formados no tratamento são majoritariamente Cr₂O₃ e NiCr₂O₄. Novamente observou-se que o coeficiente de atrito diminui com a temperatura de teste, porém a taxa de desgaste aumenta consideravelmente em 600 °C. Este aumento foi associado à formação de óxidos (que consomem o sulfeto de Cr) e também de um eutético entre o sulfeto de Cr e a liga base (Ni-Cr), que possivelmente se funde entre 600 a 900 °C causando severa deformação plástica do compósito.

Na parceria realizada com Li em 2008⁸⁹, Xiong utilizou a mesma matriz base (Ni-20%Cr), mas diferentes elementos de liga (W e Fe), além da adição conjunta dos lubrificantes grafite (3%) e MoS₂ (5, 10 e 15%). Os compósitos também foram compactados a quente (a vácuo, 16 MPa, 1200 °C, 30 min), mas as condições dos testes tribológicos são diversas (0,8 m.s⁻¹, 50 N, 240 a 720 m) e os testes são realizados ao ar. Neste estudo foram testadas diversas configurações: pino-disco (compósito-contra corpo Si₃N₄; compósito-compósito; aço rápido-compósito) e esfera-disco (alumina Ø12,7 mm-compósito). Os autores reportaram a reação do MoS₂ com a matriz sendo os produtos identificados como sulfetos de Fe e de Cr (análises por DRX). Além disso ocorreu a reação do grafite com o Mo (oriundo do MoS₂) formando Mo₂C e com o W (da liga) formando WC. O aumento no teor de MoS₂ causou um aumento na dureza do compósito (Rockwell C) associada a difusão do Mo nesta (oriundo da reação). Para os testes com o contra corpo de Si₃N₄ a composição contendo 3%C e 5% MoS₂ apresentou coeficiente de atrito ~0,2 tanto na temperatura ambiente quanto em 600 °C e a taxa de desgaste também é reduzida (da ordem de 10⁻⁶ mm³.N⁻¹.m⁻¹). Ficou claro neste caso o efeito sinérgico já que as composições contendo apenas C ou MoS₂ apresentaram altos coeficientes (>0,8 e >0,6, respectivamente). Já os testes realizados contra a esfera de Al₂O₃ e um compósito (Ni-Cr-W-Al-Ti-C) avaliaram a influência do teor de MoS₂. Neste caso a influência é pequena para os testes em temperatura ambiente e para a temperatura de 600 °C, quanto maior o teor menor o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste associados, sendo que este efeito de lubrificação em alta temperatura foi associado à presença do sulfeto de Cr (produto da reação do MoS₂ com a matriz).

Experimentos visando a produção de compósitos com matriz de aço inoxidável 316L + (0 a 15% em massa) MoS₂ foram realizados por Raadnui *et al.*⁹¹. A sinterização foi realizada sob H₂ em 1300 °C durante 45 min e os testes tribológicos foram realizados sob uma configuração específica da aplicação do compósito como bucha em um mancal de deslizamento (contra corpo: eixo de aço alto carbono). As microestruturas exibidas pelos autores e as análises de EDS mostrando Mo na matriz, sugerem a reação do MoS₂, mas ela não é sequer constatada ou comentada. Foi reportado ainda o aumento da dureza e resistência à tração (até 5% de MoS₂), com queda no alongamento. Os coeficientes de atrito reportados encontram-se acima de 0,5 o que reforça a ocorrência da reação, mas ainda assim cerca de 20-25% abaixo do valor da matriz base. Os autores concluíram que a composição contendo 10% em massa de MoS₂ apresentou o melhor desempenho em relação ao coeficiente de atrito e resistência ao desgaste.

Teisanu e Gheorghe⁹⁶ estudaram compósitos de base ferrosa, contendo diversos elementos de liga e adição de 1% em massa de MoS₂ (Fe-5Cu-1 a 2,5Sn-2,5 a 7,5 Pb-1MoS₂) simples compactados (500 MPa) e sinterizados sob H₂ em diferentes temperaturas (800, 850 e 900 °C) e tempos (20, 35, 50 minutos). Os testes tribológicos foram realizados ao ar na configuração pino-disco (compósito-contra corpo móvel aço AISI 1045) com velocidade de 0,75 m.s⁻¹, pressão de 3,72 MPa e distância de 1360 m. A densidade dos compósitos sinterizados diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização, sendo isto associado ao inchamento causado pela formação de fases líquidas. A resistência à tração e a dureza (HV5) aumentaram conforme aumentou-se o teor de Sn e a temperatura de sinterização. A resistência ao impacto foi praticamente a mesma para todas as ligas, aumentando com a temperatura de processamento. O coeficiente de atrito apresentou valores abaixo de 0,18 para todas as ligas e diminuiu com o aumento do teor de Sn. A mesma tendência foi observada para o desgaste linear dos compósitos (da ordem de 10⁻⁵mm.m⁻¹). Este bom comportamento foi associado a presença de fases de baixa dureza como Cu-Pb e Fe-Cu-S. Em nenhum momento os autores comentam sobre a possível reação do MoS₂ com a matriz, mas esta associação com uma fase contendo Fe-Cu-S indica que muito possivelmente o MoS₂ reagiu com a matriz formando um sulfeto misto de Fe-Cu.

Shu *et al.*⁹³ estudaram compósitos duplo compactados (300 MPa por 3 min, 500 MPa) e sinterizados (H₂, 700 °C, 60 min) com matriz de Ag contendo 15% em massa de MoS₂. A configuração dos testes tribológicos

realizados ao ar foi pino-cilindro (compósito-contra corpo móvel de Cu-5% Ag) com velocidade e carga de 5 m.s^{-1} e 24 N, durante 10 horas. Através de análises por DRX os autores confirmaram a presença de MoS_2 após a sinterização (exibindo o pico de maior intensidade no gráfico), ou seja, não ocorreu reação com a matriz de Ag. A análise da superfície desgastada do compósito via XPS mostrou a presença de MoS_2 , Cu_2S , além de óxidos diversos de Mo e de Cu. A formação do sulfeto de Cu foi associada a reação do Cu com o gás H_2S oriundo da reação do MoS_2 com o O_2 existente na atmosfera. Uma análise complementar via EDS mostrou ainda a presença de Ag. Os valores de coeficiente de atrito encontrados estão abaixo de 0,3, diminuindo no decorrer do ensaio. Os filmes formados no contato compósito-Cu são finos e permitem a condução de corrente elétrica no sistema, permitindo sua aplicação em contatores elétricos.

Matrizes de Ag também foram o foco do estudo de Chen *et al.*⁹⁸, mas neste caso além do MoS_2 (15% em volume) adicionou-se grafite (5% em volume). Os compósitos foram duplo compactados (300 MPa-90 s, 500 MPa-90 s) e sinterizados sob H_2 em 700 °C durante 60 min. Testes foram realizados sob a configuração anel-disco (contra corpo-compósito móvel) ao ar e em vácuo da temperatura ambiente até 600 °C com dois diferentes contra corpos: aço AISI 1045 e latão. A velocidade, carga e tempo de deslizamento foram $0,2 \text{ m.s}^{-1}$, 80 N e 30 min. O coeficiente de atrito e a taxa de desgaste apresentaram-se menores quando o contra corpo utilizado foi aço (em comparação com o latão), para ambas as atmosferas de teste (ao ar e vácuo), sendo ligeiramente superiores ao ar devido a oxidação parcial do MoS_2 , mas ainda assim abaixo de 0,14 e $6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. A influência da atmosfera (teor de O_2 e N_2) foi claramente exibida, sendo que tanto o coeficiente de atrito quanto a taxa de desgaste aumentam com o aumento do teor de O_2 , havendo modificações na superfície desgastada e também no tribofilme transferido ao contra corpo. O aumento da temperatura (testes ao ar) causou um aumento linear na taxa de desgaste, mas o coeficiente de atrito se comporta de forma não linear diminuindo em 200 °C (0,07), aumentando em 400 °C (0,25) e diminuindo novamente em 600 °C (0,10). Atribuiu-se o bom comportamento em 200 °C a alta difusão da Ag na região de contato, participando ativamente da lubrificação juntamente com o MoS_2 e o grafite. Em 400 °C ocorreu uma oxidação massiva, não sendo encontrado mais grafite no contato, além da adesão causada pelo amolecimento da Ag. A 600 °C o material do contra corpo (AISI 1045) foi transferido para

o compósito, além da formação de óxidos mistos de Ag e Mo que são lubrificantes em alta temperatura.

Em 2013, o autor principal publicou um outro estudo¹⁰² acerca da mesma matriz, com processamento e caracterizações feitas com os mesmos parâmetros, porém com adições de diferentes teores (5, 10 e 15% em volume) de grafite e MoS₂ e de 20% em volume de grafite ou MoS₂. Através de difração de raios X os autores mostraram que os lubrificantes permaneceram estáveis após a sinterização. Neste caso, não ocorreu alteração na dureza do material, pois não houve difusão de espécies para a matriz de Ag. O efeito da atmosfera dos testes tribológicos (ar ou vácuo) fica clara quando são testados os compósitos contendo apenas grafite ou MoS₂, sendo que o primeiro possui ótimo desempenho ao ar ($\mu \approx 0,07$) e péssimo em vácuo ($\mu \approx 0,7$), enquanto o sulfeto apresenta valores de $\mu \approx 0,16$ e 0,12. Para os compósitos contendo ambos os lubrificantes testados em vácuo, quanto maior o teor MoS₂ maior foi a diminuição do coeficiente de atrito (de 0,4 para 0,13) e da taxa de desgaste (da ordem de $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Ao ar o coeficiente de atrito se eleva de 0,09 para 0,14 e a taxa de desgaste aumenta, mas ainda assim apresenta valor bem menor do que o apresentado pelo compósito contendo apenas MoS₂ (0,7). Este efeito foi associado a presença do grafite que reduziu a oxidação do MoS₂. Os autores concluem que o compósito Ag-15%MoS₂-5%C (% em volume) foi o que apresentou melhores propriedades tanto ao ar quanto sob vácuo.

Compósitos a base de Cu (Cu-9Sn-7,5CuWO₄-5MoS₂) também foram estudados por Kostornov *et al.*⁹⁵. Estes foram simples compactados e sinterizados em H₂ a 750 °C por 120 min. As propriedades tribológicas foram avaliadas em uma configuração eixo-bucha (contra corpo aço AISI 1045-compósito) específica da aplicação em ensaios ao ar com e sem óleo e diferentes parâmetros de pressão e velocidade, 1,25 a 12,5 MPa e 0,5 a 1,5 m.s⁻¹, respectivamente para uma distância de 4000 m. Para os testes realizados com óleo, as melhores propriedades foram atingidas em 12,5 MPa de pressão e velocidade de 1 m.s⁻¹. O aumento da pressão no teste levou a uma diminuição no coeficiente de atrito, porém aumento da taxa de desgaste, especialmente na velocidade de 1,5 m.s⁻¹. Os altos valores de coeficiente de atrito obtidos para pressão de 1,25 MPa foram associados a baixa temperatura no contato e consequente alta viscosidade do óleo adicionado. Nos testes realizados sem óleo (a seco) o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste aumentaram conforme aumentou-se a pressão de teste, atingindo altíssimos valores acima de 10 MPa (os autores citam que o material não é passível de uso em altas pressões). Os valores de

coeficiente de atrito obtidos encontram-se entre 0,27 a 0,33. Uma tabela com o percentual de fases no compósito foi apresentada, porém os gráficos de DRX não se encontram presentes e os autores não comentam sobre a provável reação.

Já o artigo publicado em 2014¹¹⁹ (pelo mesmo grupo de pesquisa) apresenta uma discussão acerca da reação com caracterização realizada via DRX em compósitos de Cu-9Sn-1,5P com 5 a 15% em massa de MoS₂. Esta reação do MoS₂ com o Cu ocorre em baixa temperatura (sinterização realizada em H₂, 780 °C, 120 min), havendo também reação da matriz e do Mo com o P, formando Cu₂S, Cu₃P e MoP, respectivamente. Os autores assumiram que a primeira reação a ocorrer seria do MoS₂ com a atmosfera, o que difere do exposto por Chen *et al.*¹¹⁷. Foi realizada ainda uma caracterização acerca da porosidade e inchamento durante a sinterização, mas nenhum teste tribológico foi exposto.

Matrizes de Cu puro simples compactadas e sinterizadas (H₂, 780 °C, 120 min) contendo 1 a 15% em massa de MoS₂ e MoSe₂ foram estudadas por Kovalchenko *et al.*⁹⁹. Testes foram realizados ao ar em configuração pino-disco (compósito-contra corpo móvel Cu C182) sob velocidade de 0,15 m.s⁻¹ e carga entre 10 e 80 N durante 3600 s. Devido à alta porosidade após a sinterização, as amostras contendo MoS₂ sofreram uma re-compactação e re-sinterização em 600 °C durante 60 min. Os autores reportaram a reação entre a matriz de Cu e ambos os lubrificantes, com a conseqüente formação de Cu₂S e Cu₄Se₃ e consumo do lubrificante, porém em baixa quantidade (análises via DRX e microscopia). Os resultados de coeficiente de atrito e desgaste mostraram dependência do teor de lubrificante adicionado, bem como da carga de teste. Para as duas menores cargas (10 e 20 N) o material se manteve autolubrificante ($\mu \leq 0,2$) durante o ensaio quando o teor de lubrificante adicionado foi igual ou maior que 5%. Para as maiores cargas (40 e 80 N) nenhum dos compósitos foi capaz de se manter autolubrificante durante todo o ensaio (3600 s), ocorrendo alto desgaste e transferência de material dos pinos (compósitos) para a pista (no disco). Não foi possível identificar diferenças entre os dois tipos de lubrificantes.

Ainda em 2012, Huang *et al.*¹¹² publicaram um estudo acerca de matrizes de Cu contendo adições de 30% em volume de grafite e MoS₂ (combinados e separadamente) compactados à quente (Ar, 750 °C, 40 MPa, 60 min). Os testes foram realizados em uma configuração anel-disco (contra corpo AISI 1045-compósito) com 80 N e 0,2 m.s⁻¹ durante 30 min. Diferentemente dos estudos anteriores, a reação foi impedida e

os autores exibem análises de DRX onde o pico principal do MoS₂ encontra-se presente. Entretanto, o aumento de dureza reportado pelos autores pode indicar a reação parcial do composto. Os resultados dos testes (realizados ao ar e em vácuo) mostram a superioridade dos compósitos contendo grafite ao ar e os contendo MoS₂ em vácuo. Neste caso o desempenho do grafite em vácuo é ainda pior ($\mu \approx 1,0$) do que o do MoS₂ ao ar ($\mu \approx 0,30$), com desgaste muito elevado (sequer medido). Para as composições contendo ambos os lubrificantes ocorre um efeito sinérgico e tanto o coeficiente de atrito quanto a taxa de desgaste são reduzidos.

Juszczuk *et al.*¹⁰⁵ também publicaram resultados acerca da pesquisa realizada com matrizes de Cu (Cu-10Sn) duplo compactadas (400 e 700 MPa) e duplo sinterizadas (H₂, 750-800 e 800 °C, 60 min) em comparação com a introdução de lubrificantes (5 a 20% em massa de grafite ou MoS₂ ou WS₂ ou carbono vítreo) via processo de fusão por atrito (*stir casting*). Os ensaios tribológicos foram realizados na configuração esfera-disco (contra corpo Ø6 mm AISI 52100-compósito) com força de 10 N, velocidade 0,9 m.s⁻¹ por 2160 m. Foi possível atingir valores de coeficiente de atrito abaixo de 0,2 para as composições contendo grafite e WS₂ produzidas por ambos os métodos. Os compósitos contendo MoS₂ apresentaram coeficiente de atrito irregular e o mais alto desgaste (maior do que a liga base). Acredita-se que o MoS₂ reagiu com a matriz, porém os autores não comentam a reação, nem realizaram análise via DRX.

Em 2014, Mahathanabodee *et al.*¹⁰⁶ apresentaram um estudo em compósitos simples compactados (570 MPa) e sinterizados (H₂, 1200 °C, 60 min) contendo MoS₂ e/ou h-BN (10 a 20% em volume) em matriz de aço inoxidável AISI 316L. Ensaios foram realizados na configuração esfera-disco (contra corpo Ø7 mm AISI 52100-compósito) sob força de 3 N e velocidade de 0,1 e 0,2 m.s⁻¹ para uma distância de 100 m. Logo no início do artigo, os autores apresentaram ter conhecimento acerca da reação do MoS₂ com a matriz e conseqüente formação de sulfeto de Cr. Posteriormente eles reportaram também a reação do h-BN com a matriz, realizando uma completa caracterização microestrutural. A dureza dos compósitos (HB 5/31,25/30) diminuiu (em relação a liga base) quando foi usado apenas h-BN e aumentou para os compósitos contendo MoS₂, devido a reação que libera Mo para a matriz. O coeficiente de atrito dos compósitos contendo h-BN apresentou-se menor (0,5-0,7) do que a liga base (0,9) para teores acima de 15% e velocidade de 0,1 m.s⁻¹, porém associados a um alto desgaste (maior do que a liga base e na ordem de 10⁻⁴ mm³.N⁻¹.m⁻¹). Enquanto que os compósitos contendo MoS₂+h-BN e

MoS₂ apresentaram alto coeficiente de atrito (0,8-1,0) porém menor desgaste.

Compósitos com matrizes de Ni e Al (Ni-Al-Mo-Nb-B) e adições de 5% Ti₃SiC₂ e 3 a 7 % MoS₂ (em massa) foram reportados em dois artigos publicados por Shi *et al.*^{107,108}. Estes foram produzidos via *Spark Plasma Sintering* (SPS) a 1100 °C sob 35 MPa durante 5 min em atmosfera de Argônio e cadinho de grafite. Os testes tribológicos foram realizados ao ar em temperatura ambiente e até 800 °C com uma configuração esfera-disco (contra corpo Si₃N₄ Ø6 mm-compósito) sob 0,2 m.s⁻¹ e 10 N durante 1000 m. Os autores apresentaram análises de DRX com a fase MoS₂ identificada, porém o pico principal dela fase encontra-se ausente, o que pode indicar a reação com a matriz. Entretanto, os autores não a comentaram. Os coeficientes de atrito e taxa de desgaste (da ordem de 10⁻⁵ mm³.N.⁻¹m⁻¹) encontrados nos ensaios foram menores do que os da liga base (sem adição de Ti₃SiC₂ e MoS₂), exceto para o compósito contendo 3% MoS₂ (em relação ao coeficiente de atrito) e para os compósitos contendo MoS₂ testados em 400 °C. Os autores concluíram que a lubrificação é fornecida pelo MoS₂ até 400 °C enquanto o Ti₃SiC₂ age acima desta temperatura e que o melhor compósito foi o que continha 7% de MoS₂ (μ 0,12-0,29 e taxa de desgaste 4,1-6,0 10⁻⁵ mm³.N.⁻¹m⁻¹).

No segundo estudo¹⁰⁸, os autores adicionaram ainda PbO ou WS₂ (5% em massa) aos compósitos. Os parâmetros de processamento e caracterização foram iguais ao artigo acima. Todos os compósitos com adições de lubrificantes apresentaram melhor comportamento (menor coeficiente de atrito e taxa de desgaste) do que a matriz base. As conclusões acerca do compósito contendo Ti₃SiC₂ e MoS₂ foram as mesmas do artigo precedente.

O mesmo grupo de pesquisadores apresentou em 2014 (Xu *et al.*¹⁰⁹) um estudo com matrizes de TiAl (48Ti-47Al-2B-2Nb-1Cr) contendo adições de MoS₂+h-BN+Ti₃SiC₂ em teores de 5, 10 e 15% em massa com o mesmo tipo de processamento e caracterizações utilizados nos dois artigos precedentes, exceto detalhes do teste tribológico (ao ar em temperatura ambiente, contra corpo esfera aço AISI 52100 Ø6 mm, 0,2-0,8 m.s⁻¹, 6-12 N, 80 min). Os autores apresentam uma análise de difração de raios X porém o pico mais intenso relativo à fase MoS₂ novamente encontra-se ausente. Todos os compósitos apresentaram valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste (da ordem de 10⁻⁴ mm³.N.⁻¹m⁻¹) menores do que a liga base. O aumento da velocidade dos testes implicou na diminuição dos valores destas propriedades. Isto foi associado a uma maior compactação da superfície de contato e temperatura, o que

aumentou a área de cobertura dos tribofilmes formados. Já o aumento de carga diminuiu os valores até 10 N, ocorrendo ligeiro aumento em 12 N. Este aumento foi explicado pelo fato de que os tribofilmes ficaram mais espessos e então acaba por ocorrer o deslocamento dos mesmos e obstrução de alguma das regiões do contato. Independentemente das condições de teste, o aumento no teor total de lubrificantes gerou uma melhoria das propriedades tribológicas.

5. METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Conforme elucidado na Introdução, o tema descrito na presente tese faz parte de uma linha de pesquisa do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (LabMat-UFSC) que possui como objetivo o desenvolvimento de materiais autolubrificantes a seco.

No desenvolvimento de compósitos autolubrificantes via Metalurgia do Pó, ou seja, com lubrificantes sólidos dispersos no volume, é necessário garantir que o lubrificante sólido permaneça estável sem reagir com a matriz durante todo o processamento.

Estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa do LabMat-UFSC demonstram que o elemento sólido MoS_2 adicionado em determinado teor é capaz de formar uma fase dispersa e descontínua quando em uma matriz ferrosa³. Entretanto, este elemento acaba por reagir com a matriz ferrosa durante as temperaturas usualmente praticadas na sinterização ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$)^{2,3}. Esta reação também é reportada por outros autores^{77,79-85,89,90,99,106,110,111,117,119}.

Uma possível solução para este problema seria substituir a matriz por outro elemento, como Cu ou Ni. No primeiro caso, porém, o compósito já é comercialmente desenvolvido e patenteado e no segundo caso há um custo maior associado. Além disso, em um estudo realizado por Parucker em 2008¹²³, é demonstrado que o Ni também reage com o 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. Neste caso, o efeito de blindagem pode ser físico, com a partícula do pó adicionado permanecendo entre as partículas de MoS_2 e de Fe impedindo o contato físico, bem como podem ocorrer a formação de novos compostos na interface, frente de difusão, alteração do potencial químico local, criando então uma barreira física e química ao mesmo tempo.

Este trabalho foca nesta segunda abordagem e através do desenvolvimento dela procurou-se gerar um compósito autolubrificante de matriz ferrosa contendo MoS_2 como lubrificante sólido no qual buscou-se dificultar/retardar a reação das partículas de MoS_2 com a matriz ferrosa. Como forma de atingir este objetivo principal, a pesquisa exposta nesta tese foi dividida em três fases principais.

A primeira (I) possui como foco a compreensão da reação do MoS_2 com a matriz ferrosa: em qual temperatura ela ocorre e como ela é influenciada pela taxa de aquecimento, pelo tamanho de partícula da matriz e pela adição de outras fases de lubrificantes sólidos. Nesta fase, o enfoque principal foram as propriedades microestruturais, especialmente as fases formadas após a sinterização, ou seja, na reação em si e seus produtos.

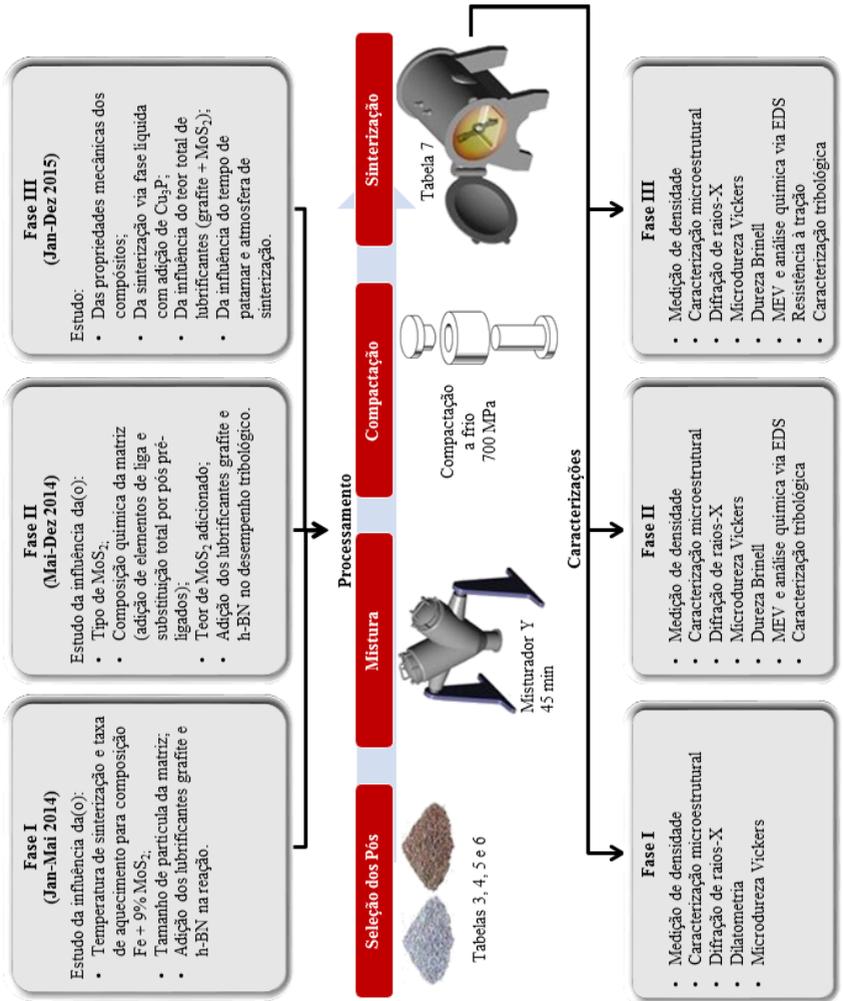
A fase intermediária (II) tem como foco o estudo da influência de determinadas condições iniciais de matéria-prima (teor e tipo de MoS_2 , composição química da matriz e adição de outros lubrificantes) nas propriedades microestruturais (nomeadamente fases formadas após a sinterização), e comparação entre as propriedades tribológicas e mecânicas dos compósitos, levando-se em conta os parâmetros de processamento estudados na fase I.

A terceira fase (III) apresenta os esforços para obtenção de um compósito de matriz ferrosa contendo MoS_2 como lubrificante sólido majoritário sinterizado em baixa temperatura e a influência do teor total de lubrificantes, tempo de patamar e atmosfera de sinterização em composições específicas definidas na fase II. O enfoque nesta última fase é a comparação entre as propriedades dos compósitos produzidos.

A Figura 5 apresenta um desenho esquemático desta divisão entre fases e as diferentes abordagens estudadas em cada uma delas, além de um fluxograma de processamento e principais caracterizações efetuadas.

É importante ressaltar que o foco desta tese não é a caracterização tribológica dos compósitos produzidos, mas sim estudar como reduzir ou evitar a reação do MoS_2 com a matriz, bem como, as condições iniciais e de contorno para que isto fosse possível. Por condições de contorno se entendem aqui os parâmetros de processamento como temperatura, tempo, taxa de aquecimento e atmosfera de sinterização. E por condições iniciais se entendem a composição química da matriz e dos aditivos, ou seja, composição da mistura de pós em termos de fases constituintes e o tamanho de partícula dos componentes misturados na forma de pós. Desta forma, a caracterização tribológica dos compósitos é efetuada de forma a verificar apenas se estes apresentam-se autolubrificantes, auxiliando na compreensão da reação do MoS_2 com a matriz e servindo como uma forma de comparação entre os compósitos produzidos.

Figura 5: Desenho esquemático e fluxograma de processamento e caracterização das amostras de acordo com as fases de desenvolvimento.



Fonte: Proprio autor.

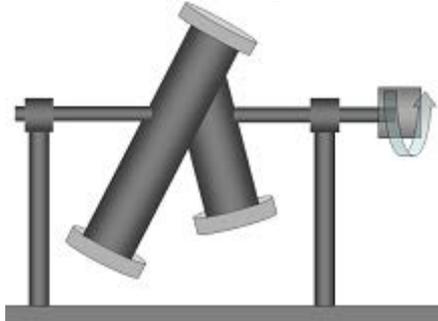
Todas as amostras foram produzidas através do processo de metalurgia do pó, sendo os parâmetros de processamento e caracterização descritos nos tópicos a seguir.

5.1. Processamento via metalurgia do pó

5.1.1. Mistura de pós

Para a mistura dos pós utilizou-se um misturador tubular de aço inoxidável em forma de Y (Figura 6), com eixo de rotação passando pela união dos segmentos. O tempo de mistura foi de 45 minutos e não foi utilizado amida (lubrificante usualmente utilizado para auxiliar na etapa de compactação), pois o próprio bissulfeto atua como lubrificante também na etapa de compactação².

Figura 6: Desenho esquemático do misturador utilizado na preparação das misturas de pó.



Fonte: I.C.M. Mocellin [124].

As matérias primas utilizadas encontram-se resumidas na Tabela 3 e as proporções de misturas são apresentadas na Tabela 4 e Tabela 5. O teor ótimo de 9% em volume de lubrificante sólido MoS_2 foi definido em um estudo anterior². Esta proporção em volume definirá, conjuntamente com o tamanho de partícula, o livre caminho médio entre as partículas de lubrificante sólido, quando distribuídas homogeneamente na matriz. A área que será lubrificada por cada partícula é diretamente influenciada por essa relação, havendo um valor ótimo para cada combinação de tamanho de partícula do lubrificante e seu teor em volume.

Tabela 3: Matérias primas utilizadas.

Composição (% em massa)	Fornecedor	Designação comercial	Tamanho de partícula d_{50}/d_{90} (μm)
Fe	Höganas	AHC 100.29	90 / 165 *
Fe	Sintez	Grade BM	** / 4 – 8
MoS ₂	JetLube	Superfine	1,5 / **
MoS ₂ ^b	Chemetall	Tribotecc® MOS 20	20 / 47
MoS ₂	DowCorning	Molykote Z	32 / 78
C ^b	Nacional de grafite	99501	0,8 / 1,5
C ^b	Höganas	UF4	5,9 / 12
C	Nacional de grafite	99545	32 / 72
h-BN	Momentive	6004	12 – 13 / **
Ni	Atmix	PF-10F	6 / **
Mo	H.C.Starck	MIMP- MMP	5,5 / 13
Cu ₃ P ^b	William Rowland	-350#	30 / **
Fe ₃ P ^b	Höganas	Fe ₃ P	8,6 / 15,3
Fe+0,6% P ^c	Höganas	PASC 60	93% < 150 27% < 45
Fe+1,5% Mo ^{b,d}	Höganas	Astaloy Mo	85% < 150 20% < 45
Fe+52% Cr ^e	Sandvik Osprey	420 MA	8,2 / 15,9
Fe+1,5% Cr ^{d,f}	Höganas	Astaloy CrL	92% < 150 18% < 45

* medido em granulômetro a laser (Cilas 190L) ** sem informação na *datasheet*

^bPós oriundos de doações do fornecedor ^cmateriais pré-misturados(pm) ^dmateriais pré-ligados(pl) ^e*master-alloy*: +0,6C+4Si+4Mn ^f+0,2Mo

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4: Proporções de mistura de pós utilizadas na fase I.

Abordagem	Nome da mistura e pós utilizados		Composição		
			MoS ₂	C ou h-BN	Fe
			(% em vol.)		
Influência da temperatura e taxa de aquecimento	Fe1	Fe* + MoS ₂	9,0	-	Bal.
		Molykote			
Influência do tamanho de partícula	Fe1	Fe* + MoS ₂		-	
		Molykote			
	Fe1i	Fe Sintez + MoS ₂ Molykote		-	
Influência de outros lubrificantes I	L_h0a	Fe + h-BN 6004	-	9,0	Bal.
	L_h0b			16,5	
	L_h2	5,0			
	L_h3	+ MoS ₂ Molykote		7,5	
	L_C2	Fe + C (32 µm)		5,0	
	L_C3	+ MoS ₂ Molykote		9,0	

Fonte: Próprio autor. *Fe=Pó de Fe AHC 100.29 fabricante Höganas.

Tabela 5: Proporções de mistura de pós utilizados na fase II.

Abordagem	Nome da mistura e Pós utilizados		Composição								
			MoS ₂	C ou h-BN	P	Cu	Sn	Ni	Cr	Mo	Fe
		(% vol)	(% m)								
Influência do tipo de MoS ₂	Fe1	Fe AHC + MoS ₂ Molykote	9,0	-	-	-	-	-	-	-	Bal.
	Fe1c	Fe AHC + MoS ₂ JetLube	9,0	-	-	-	-	-	-	-	Bal.
	Fe1j	Fe AHC + MoS ₂ Chemetall	9,0	-	-	-	-	-	-	-	Bal.
Influência da composição química da matriz	Ni	Fe AHC, Ni Atmix, Mo H.C.Starck	9,0	-	-	-	-	1,9	-	0,5	Bal.
	C	Fe AHC, Carbono UF4	9,0	3,3	-	-	-	-	-	-	Bal.
	Cr(pl)	Astaloy CrL	9,0	-	-	-	-	-	1,5	-	Bal.
	Cr*	420 MA	9,0	-	-	-	-	-	1,5	-	Bal.
	Mo(pl)	Astaloy Mo	9,0	-	-	-	-	-	-	1,5	Bal.
	Mo	Fe AHC, Mo	9,0	-	-	-	-	-	-	1,5	Bal.
	P	Fe AHC, Fe ₃ P	9,0	-	0,6	-	-	-	-	-	Bal.
	P(pm)	PASC 60	9,0	-	0,6	-	-	-	-	-	Bal.
Teor mínimo de MoS ₂	P		9,0	-	0,6	-	-	-	-	-	Bal.
	P7	Fe AHC, Fe ₃ P	7,0	-	0,6	-	-	-	-	-	Bal.
	P5		5,0	-	0,6	-	-	-	-	-	Bal.
Influência de outros lubrificantes II	L_h0a	Fe + h-BN 6004	-	9,0	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_h0b		-	16,5	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_h1	Fe + h-BN 6004	9,0	2,5	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_h2	+ MoS ₂	9,0	5,0	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_h3	Molykote	9,0	7,5	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C1a	Fe + C (0,8 μm)	9,0	2,5	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C2a	+ MoS ₂	9,0	5,0	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C3a	Molykote	9,0	7,5	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C1b	Fe + C (5,9 μm)	9,0	2,5	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C2b	+ MoS ₂	9,0	5,0	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C3b	Molykote	9,0	7,5	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C1c	Fe + C (32 μm)	9,0	2,5	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C2c	+ MoS ₂	9,0	5,0	-	-	-	-	-	-	Bal.
	L_C3c	Molykote	9,0	7,5	-	-	-	-	-	-	Bal.

*+0,02% de C e 0,1% de Si e Mn. Fonte: Próprio autor.

Tabela 6: Proporções de mistura de pós utilizados na fase III.

Abordagem	Nome da mistura e Pós utilizados		Composição				
			MoS ₂	C	P	Cu	Fe
		(% vol)		(% m)			
Sinterização em baixa temperatura	Fe puro	Fe AHC	-	-	-	-	100
	Fe1	Fe AHC, MoS ₂ Molykote	9,0	-	-	-	Bal.
	P	Fe AHC, Fe ₃ P	9,0	-	0,6	-	Bal.
Sinterização via fase líquida	L8	Fe AHC Cu ₃ P	9,0	-	0,35	4,6	Bal.
Teor total de lubrificantes	Compo 1	Fe AHC, Carbono 99545	9,0	2,5	0,6	-	Bal.
	Compo 2	Fe AHC, Carbono 99545	6,5	2,5	0,6	-	Bal.
	Compo 3	Fe AHC, Carbono UF4	9,0	2,5	0,6	-	Bal.
	Compo 4	Fe AHC, Carbono UF4	6,5	2,5	0,6	-	Bal.
Tempo e atmosfera de sinterização	Compo 1	Fe AHC, Carbono 99545	9,0	2,5	0,6	-	Bal.

*+0,02% m de C e 0,1% m massa de Si e Mn. Fonte: Próprio autor.

5.1.2. Moldagem dos componentes

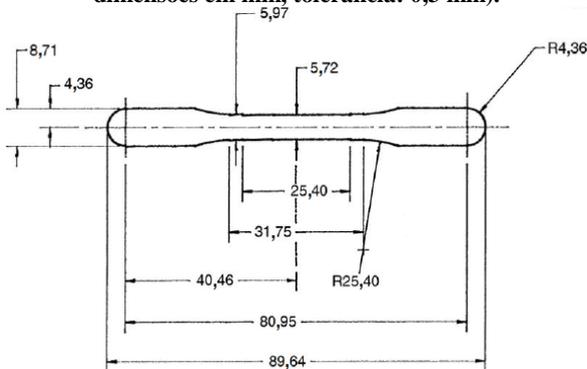
A moldagem dos componentes foi realizada através de compactação a frio (temperatura ambiente) em matrizes do tipo flutuante aplicando-se uma força uniaxial calculada de acordo com a área da cavidade de cada matriz, equivalendo a uma pressão de 700 MPa.

Para produção de amostras para dilatometria utilizou-se uma prensa manual (*Skay product code: 1663*) compactando-se 3,6 gramas de cada mistura de pó, originando amostras de 10 mm de diâmetro por 6,3±0,2 mm de altura.

Uma prensa semi automática (*Gabrielli*) foi utilizada para a produção de amostras para as outras caracterizações. Foram compactadas amostras cilíndricas com 20 mm de diâmetro por 6 mm de altura (10 g de pó misturado) e também corpos de prova para ensaios de tração com dimensões de acordo com a Figura 7, conforme norma MPIF 10 e MPIF 60 (2012)¹²⁵. A altura dos corpos de prova para tração (média de ambas as cabeças) foi de 5,8±0,1 mm (26,0±1,5 g de pó misturado), sendo que a norma indica uma altura variável entre 3,56 e 6,35 com uma variação

máxima de 0,125 mm entre as cabeças do corpo de prova (para um mesmo corpo), o que foi seguido (corpos que não atingiram o padrão estabelecido pela norma foram descartados). Para este tipo de amostra utilizou-se uma lubrificação auxiliar, aplicando-se na parede da cavidade da matriz uma solução de amida e álcool 98%.

Figura 7: Dimensões do corpo de prova para ensaios de tração (todas as dimensões em mm, tolerância: 0,3 mm).



Fonte: MPIF (2012)¹²⁵.

5.1.3. Sinterização

As amostras foram sinterizadas em forno tubular com aquecimento resistivo (Fortelab – FT1200H/3z) ou em dilatômetro (Netzsch 402 C), sob atmosfera controlada de 5% de hidrogênio e 95% de argônio (mistura padrão, pureza 99,995%), exceto para a abordagem ‘atmosfera de sinterização’ na qual alterou-se este gás para nitrogênio puro a partir de 700 °C. Para as amostras sinterizadas no forno e no dilatômetro o fluxo de gás foi mantido constante em aproximadamente 6,6 e 1,6 cm³.s⁻¹, respectivamente.

No forno tubular, a temperatura das amostras foi medida com um termopar tipo K, posicionado na parte superior central da bandeja onde se encontravam as amostras e o controle da temperatura foi efetuado ajustando-se a potência diretamente nas 3 zonas do forno. Durante o ciclo térmico, utilizou-se taxa de aquecimento de 10°C por minuto até as temperaturas de sinterização praticadas em cada abordagem, durante um tempo de patamar definido, de acordo com a Tabela 7. O resfriamento ocorreu de forma natural tanto no forno quanto no dilatômetro, não sendo

controlada neste trabalho (ocorre apenas o desligamento das resistências após o final do patamar). Para cada combinação de abordagem e temperatura foram sinterizadas um mínimo de 3 peças. Para as abordagens contendo ensaios de tração foram sinterizados no mínimo 5 corpos de prova.

Tabela 7: Taxa de aquecimento, temperatura e tempo de patamar praticados de acordo com cada abordagem.

Fase	Abordagem	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
I	Influência da temperatura		750, 775, 800,	
	Influência do tamanho de partícula	10	825, 850, 875, 900	60
	Influência da taxa de aquecimento	10, 20, 30, 40	850	1
	Influência de outros lubrificantes I	10	825, 850, 1150	60
II	Influência do tipo de MoS ₂		775, 800	
	Influência da composição química da matriz	10	775, 800, 825, 900, 1150	60
	Teor mínimo de MoS ₂		800	
	Influência de outros lubrificantes II		825, 850	
III	Sinterização em baixa temperatura	5 até 10	500 775, 800, 1150	30 60
	Sinterização via fase líquida	10	730, 800	60
	Teor total de lubrificantes		825, 850	60
	Tempo de patamar de sinterização	10	800, 825*	120, 180
	Atmosfera de sinterização		800, 825*	60

*Temperatura própria para cada liga, descrição detalhada no tópico apropriado.
Fonte: Próprio autor.

5.2. Caracterizações

5.2.1. Ensaios de sinterização em dilatômetro diferencial

Os ensaios 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). A taxa de aquecimento, temperatura e tempo de sinterização empregados seguem o exposto na Tabela 7. A atmosfera utilizada foi uma mistura de gás contendo 5% de hidrogênio e 95% de argônio.

5.2.2. Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A análise térmica diferencial, combinada com a termogravimetria (TG+DTA – Netzsch Júpiter F3) foi realizada em atmosfera gasosa contendo 5% de hidrogênio e 95% de argônio. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até 900 °C e resfriamento monitorado até 600 °C.

5.2.3. Retração dimensional e densidade

A densidade dos componentes cilíndricos compactados e sinterizados e a retração dimensional foram determinadas através do método geométrico, sendo a massa (g) mensurada em uma balança de precisão com resolução de 0,01 mg (Metler Toledo XS205) e as dimensões (diâmetro e altura – mm) em um micrômetro com 0,001 mm de resolução (Mitutoyo). A altura foi medida uma vez por amostra, posicionando o micrômetro no centro das faces circulares paralelas, enquanto o diâmetro foi medido três vezes por amostra, posicionando o micrometro longitudinalmente e girando a amostra em 45 ° entre as medidas.

Para os corpos de prova de tração, mensurou-se a altura (nas duas cabeças) e a espessura. O volume foi calculado então através da multiplicação da média de altura pelo valor da área (645 mm²).

5.2.4. Caracterização microestrutural

Para a análise microestrutural, as amostras foram cortadas longitudinalmente com serra e embutidas em baquelite. O lixamento foi executado em lixa com granulometria de 80 a 1200. O polimento foi realizado com pasta de diamante de 1,0 μm , solução de alumina com 1,0 μm e 0,3 μm respectivamente. Cada etapa do polimento foi executada com rotação de 300 RPM durante 105 segundos, de forma a minimizar o arrancamento e arraste de lubrificante sólido pela amostra. Após o lixamento e o polimento, as amostras foram imersas em álcool P.A. e limpas no ultrassom durante 300 segundos. A análise das amostras se deu com e sem ataque químico. O ataque químico foi realizado com solução de Nital 5% (5% vol. NH_3 + álcool 98%), com tempo variável de acordo com a liga, variando entre 90 e 180 segundos, seguido de limpeza em álcool no ultrassom durante 600 segundos.

Estas amostras foram analisadas em microscópio óptico (Olympus BX60 e Leica DM4000 M/DFC450), utilizando-se aumentos de 200, 500 e 1000 vezes. Os parâmetros de luz e cor foram ajustados para melhor destacar o contraste entre as diferentes fases do material (coloração amarelada, focando nos sulfetos).

Para algumas ligas selecionadas, foram realizadas análises também em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV) com sonda para análise química via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada. Durante as análises químicas via EDS os parâmetros utilizados foram fixos em: voltagem de aceleração de 15 kV e *spot size* entre 50 e 65 para uma distância de trabalho fixa de 15 mm.

5.2.5. Difração de raios X

As análises de DRX foram realizadas através dos difratogramas obtidos por um aparelho da Philips X'Pert (LCM – UFSC) que utiliza radiação de Cu com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$). A identificação e quantificação das fases cristalinas foi realizada através da análise dos perfis de difração com auxílio do programa X'Pert Highscore Plus 2.0 e do banco de dados ICDD PDF-2 2004.

A quantificação das fases foi realizada através do método de Rietveld, criado por Hugo Rietveld em 1964 e inicialmente utilizado em difrações de nêutrons para refinar estruturas cristalinas. Posteriormente, seu uso foi ampliado e englobou análises de raios X em amostras de pó¹²⁶.

Neste método, o difratograma completo é simulado e comparado com o obtido experimentalmente pelo método dos mínimos quadrados. O processo permite refinar diversas variáveis (parâmetros) que alteram os perfis de difração de amostras, que por sua vez são utilizados na obtenção de informações do material, como o valor dos parâmetros de rede e percentual de fases cristalinas presentes.

5.2.6. Ensaio de tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados de acordo com a norma 10 da MPIF (2012)¹²⁵ e a norma ASTM E8¹²⁷ em uma máquina universal de ensaios mecânicos (MTS 810 – TestStar 2s). Foram utilizados 5 a 8 corpos de prova para cada liga. As propriedades avaliadas foram resistência à ruptura e alongamento. A velocidade de travessa utilizada foi de 0,1 mm/min. Para algumas ligas selecionadas acoplou-se durante os ensaios um extensômetro (MTS 632.11c-20) de forma a obter uma informação mais precisa sobre o alongamento destas.

5.2.7. Microdureza

O equipamento utilizado foi um microdurômetro LECO AMH 43 e as amostras preparadas metalograficamente foram utilizadas neste processo. A carga de aplicação utilizada foi de 50 g para medições na matriz das amostras e 10 g para medição de fases de reduzido tamanho, sendo estas aplicadas durante 13 segundos. A escala de dureza utilizada foi Vickers e os ensaios foram feitos segundo a norma MPIF 51 (2012)¹²⁸.

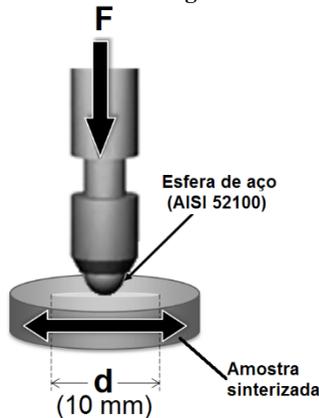
5.2.8. Ensaio de deslizamento alternado

A caracterização tribológica foi realizada através de um ensaio de deslizamento alternado sem lubrificação externa (CETR UMT 4), esquematizado na Figura 8. O potencial de contato e a força de atrito são continuamente adquiridos através de um computador acoplado. Neste ensaio uma esfera de aço ferramenta (AISI 52100) é presa a um eixo, sendo apoiada na amostra sob uma linha (10 mm), frequência (2 Hz) e força normal constante ou incremental.

No presente trabalho, os testes iniciais foram realizados com carga incremental (7 N de 10 em 10 minutos) com esfera de 5 mm de diâmetro como contra corpo, de forma a realizar uma classificação rápida das ligas estudadas. Após esta primeira seleção, as ligas foram então testadas com carga constante (7 N) durante 60 minutos com esfera de 10 mm de diâmetro como contra corpo visando avaliar a taxa de desgaste destas. Para cada amostra foram realizados, no mínimo, três testes.

Antes de cada teste, as amostras e as esferas foram devidamente limpas com álcool etílico, seguido de acetona sob um aparelho de limpeza via ultra som e então secas em ar quente. Todos os testes foram conduzidos na mesma sala (com umidade e temperatura controlada) e no mesmo aparelho.

Figura 8: Ilustração do teste tribológico de deslizamento alternado.



Fonte: próprio autor.

5.2.9. Medição do desgaste

Para a caracterização do desgaste das amostras foi utilizada a técnica de interferometria óptica de luz branca, com um interferômetro Zygo Newview 7300. A área amostral das análises foi de 640x480 pontos, com resolução lateral de 0,28 μm /ponto e resolução vertical de 0,1nm.

Os parâmetros de medição utilizados para a digitalização das superfícies encontram-se descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros de medição utilizados para medir o desgaste das amostras via interferometria.

Objetiva	5 x
Aumento da imagem	0,5 x
Min Mod	1 a 5%
Tamanho mínimo da área	7
Modo da câmera	640 x 480 210 Hz
Tipo de varredura	Bipolar
Comprimento da varredura	100 a 150 μm
Número de colunas	13
Número de linhas	1
Sobreposição	75%
Resolução FDA	High 2G
Modo do pré-filtro	7x7

A análise dos dados topográficos foi realizada no software *MountainsMap Universal* e seguiu as seguintes etapas:

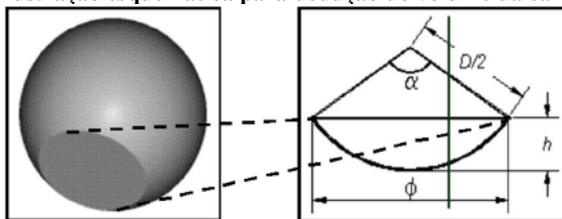
- I. Preenchimento dos pontos faltantes – etapa fundamental para as etapas posteriores, uma vez que as operações realizadas no software tratam-se de operações matemáticas;
- II. Nivelamento – Remoção de eventual inclinação na superfície da amostra;
- III. Conversão em série de perfis – Extração de perfis transversais à superfície da pista desgastada e sobreposição dos mesmos;
- IV. Área da pista – Cálculo da área desgastada com base na sobreposição de perfis gerada na etapa anterior.

Já o desgaste das esferas (contra corpo) foi estimado através da medição da área desgastada via análise de imagens e calculado através do volume da calota esférica, Equação 2, deduzidas conforme Figura 9.

$$Volume = \pi \times h \times \left(\frac{3}{4} \phi^2 + h^2 \right)$$

Equação 1

Figura 9: Ilustração esquemática para dedução do volume da calota esférica.



Fonte:¹²⁹.

Um resumo acerca dos parâmetros de processamento é apresentado na Tabela 9. Diferentes caracterizações foram utilizadas em cada abordagem, mas estas foram efetuadas sob os mesmos parâmetros e um resumo destes é apresentado na Tabela 10.

Tabela 9: Parâmetros e informações sobre o processamento das amostras realizado via metalurgia do pó.

Etapa	Equipamento (modelo)	Detalhes	Parâmetros
Mistura de pós	Misturador tubular Y	Corpo de aço inox Esferas de aço AISI 52100	45 minutos Sem amida Esferas proporção 1:1 g/g
Moldagem	Prensa manual (Skay product code: 1663)	Matriz cilíndrica Ø 10 mm	700 MPa 3,6 g pó por amostra
	Prensa semi automática (Gabielli)	Matriz cilíndrica Ø 20 mm	700 MPa 10 g pó por amostra
		Matriz de corpos de tração	MPIF10 e MPIF60 (2012) ^{125*} 700 Mpa 26±1,5 g pó por amostra Lubrificação no molde (solução amida + álcool P.A. 98%)
Sinterização	Dilatômetro (Netzsch 402C)		Atm: 95% Ar 5% H ₂ (pureza 99,995%) Fluxo: 1,6 cm ³ .s ⁻¹ Tempo, taxa e temperatura: Tabela 7 Resfriamento não controlado
	Forno tubular (Fortelab – FT1200H/3z)	Tubo de aço inox Termopar do tipo K sobre as amostras	Atm [#] : 95% Ar 5% H ₂ (pureza 99,995%) Fluxo: 6,6 cm ³ .s ⁻¹ Tempo, taxa e temperatura: Tabela 7 Resfriamento não controlado

*A altura das amostras foi de 5,8±0,1 mm, sendo que a norma indica uma altura variável entre 3,56 e 6,35 com uma variação máxima de 0,125 mm entre as cabeças do corpo de prova (para um mesmo corpo). Corpos que não atingiram o padrão estabelecido pela norma foram descartados.

[#]exceto para a abordagem ‘Atmosfera de sinterização’ na qual alterou-se este gás para nitrogênio puro a partir de 700 °C.

Fonte: próprio autor.

Tabela 10: Parâmetros e informações sobre a caracterização das amostras (continua na próxima página)

Caracterização	Equipamento (modelo)	Parâmetros
Ensaio de sinterização em dilatômetro	Dilatômetro (Netzsch 402C)	Atm: 95% Ar 5% H2 Fluxo: 1,6 cm ³ .s ⁻¹ Tabela 7
Análise térmica diferencial e termogravimétrica	TG+DTA (Netzsch Júpiter F3)	Atm: 95% Ar 5% H2 Fluxo: 0,8 cm ³ .s ⁻¹ 10 °C/min até 900 °C
Retração dimensional e densidade	Balança de precisão com resolução de 0,01 mg (Metler Toledo XS205) Miclômetro resolução 0,001 mm (Mitutoyo)	Método geométrico Cilindros: altura no centro, diâmetro em 3 posições CPs de tração: altura nas duas cabeças, espessura ao centro, área = 645 mm ²
Caracterização microestrutural	Serra manual Embutidoras Leco PR4X e Arotec Politrizes Arotec	Corte longitudinal Lixamento a 600 RPM: lixas de SiC mesh 80 a 1200 Polimento a 300 RPM: pasta de diamante 1,0 µm, soluções de alumina de 1,0 µm e 0,3 µm (105 segundos cada) Ataque: Nital 5%
	MO (Olympus BX60 e Leica DM4000 M/DFC450)	Aumentos de 200, 500 e 1000x
	MEV (JEOL JSM-6390LV)	Voltagem: 15 kV Spot size: entre 50 e 65 Distância de trabalho: 15 mm
Análise química via EDS		
Difração de raios X (DRX)	Philips X'Pert	Radiação de CuK _{α1} (λ = 1,54 Å); 30 mA; 45 kV
	X'Pert Highscore Plus 2.0	Banco de dados ICDD PDF-2 2004
Ensaio de tração	MTS (810 TestStar 2s)	MPIF10 (2012) e ASTM E8 5 a 8 corpos por liga/temp. v de travessa = 0,1 mm/min
Microdureza Vickers (HV)	Leco (AMH 43)	MPIF51 (2012); 13s; 50g/10g matriz/pequenas fases
Dureza Brinell (HB)		30s, 31,25kg, esfera aço ferramenta 2,5mm Ø

Tabela 10: Parâmetros e informações sobre a caracterização das amostras (continuação).

Caracterização	Equipamento (modelo)	Parâmetros
Ensaio de deslizamento alternado 1*	CETR UMT 4	Sem lubrificação externa Força incremental: +7 N de 10 em 10 minutos Contra corpo: esfera aço AISI 52100 Ø 5 mm Tamanho da pista: 10 mm 3 pistas por amostra Atmosfera: N ₂ ** (exceto onde indicado)
Ensaio de deslizamento alternado 2*	CETR UMT 4	Sem lubrificação externa Força constante: 7 ou 15 N durante 60 minutos Contra corpo: esfera aço AISI 52100 Ø 10 mm Tamanho da pista: 10 mm 3 pistas por amostra Atmosfera: N ₂ ** (exceto onde indicado)
Medição do desgaste do corpo	Interferômetro Óptico (Zygo Newview 7300)	Área: 640x480 pontos 210 Hz Resolução lateral: 0,28 µm/ponto; vertical: 0,1nm Objetiva: 5x Min Mod: 1 a 5% Varredura: bipolar, 100 a 150 µm; colunas: 13; linhas: 1 Sobreposição: 75%; resolução: high 2G; pré-filtro: 7x7
Medição do desgaste do contra corpo (esferas)	MO (Leica DM4000 M/DFC450)	Medição da área desgastada via análise de imagens e cálculo através da Equação 1 (volume da calota esférica), deduzida conforme Figura 9.

*vide Figura 8 **White Martins, pureza 99,995%

Fonte: próprio autor.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

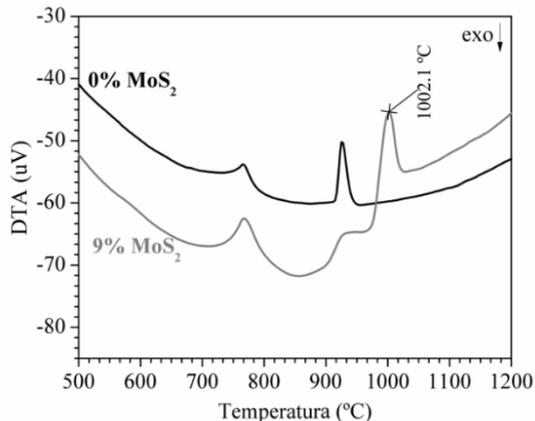
7.1. Fase I: Sinterização e reatividade do composto MoS₂

7.1.1. Influência da temperatura

Durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado de Furlan² observou-se que o MoS₂ possuía uma sensibilidade muito grande à temperatura de sinterização, indicando que a reação do MoS₂ com a matriz iniciava-se já a partir de 750 °C.

Inicialmente foram realizadas análises térmicas diferenciais visando a busca de algum indicativo desta reação (Figura 10). É possível confirmar a formação de fase líquida por volta de 1000 °C, que ocorre devido à reação do lubrificante sólido com a matriz; entretanto, não é possível detectar um pico ou inflexão relativo à reação. Note que os picos em ≈775 e 920 °C ocorrem também no Fe puro e são relativos a transformação de Curie e a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ do Fe, respectivamente¹³⁰⁻¹³³.

Figura 10: Análise térmica diferencial de uma mistura de pós contendo 9% em volume de MoS₂ em comparação com um pó de Fe puro.



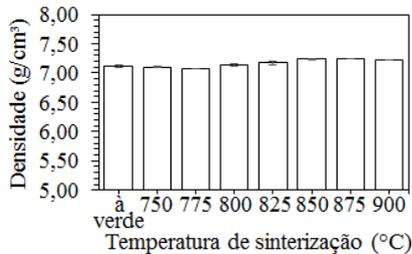
Fonte: próprio autor.

Desta forma, foi necessário avaliar esta reação através de outras técnicas, sendo escolhida a técnica de difração de raios X (DRX) pois esta indicaria não somente a ocorrência da reação, mas também tornaria possível a identificação das fases formadas.

Esta abordagem teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de sinterização na reação entre o composto lubrificante MoS_2 e a matriz ferrosa, definindo-se então qual é a temperatura limite para sinterização de misturas contendo MoS_2 (sem que ocorra a reação deste com a matriz).

É possível verificar que para as temperaturas de sinterização praticadas (750 a 900 °C), não há um aumento significativo na densidade das amostras após a sinterização (Figura 11). Percebe-se ainda que a densificação deste tipo de amostra ($\text{Fe}+9\%\text{MoS}_2$) ocorre majoritariamente durante a etapa de compactação (realizada à 700 MPa). Isto era esperado devido ao fato de que as temperaturas de sinterização praticadas são consideradas baixas e a pressão de compactação utilizada foi alta, propiciando elevados valores de densidade a verde (94% da densidade teórica máxima).

Figura 11: Densidade das amostras de acordo com a temperatura de sinterização para misturas contendo Fe + 9% MoS_2 .



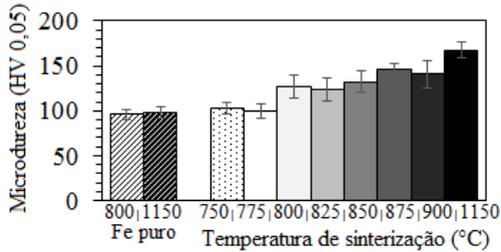
Fonte: próprio autor.

Por outro lado, a microdureza da matriz das amostras contendo MoS_2 eleva-se com o aumento da temperatura de sinterização (Figura 12), especialmente após 800 °C. Isto ocorre devido à reação do MoS_2 com a matriz, que forma outros sulfetos e libera parte do Mo para difundir-se na matriz ferrosa, endurecendo-a via mecanismos de formação de solução sólida². Note que as amostras de Fe puro sinterizadas em temperaturas de 800 °C e 1150 °C possuem valores muito similares de microdureza (média de 97 HV_{0,05}) independentemente da temperatura de sinterização ser baixa (800 °C) ou alta (1150 °C).

A análise microestrutural (Figura 13) indica a formação de novas fases a partir da temperatura de sinterização de 825 °C. Estas fases possuem tamanho reduzido em comparação com os reservatórios originais de MoS_2 na Figura 13, sendo indicadas por setas. Ageeva *et*

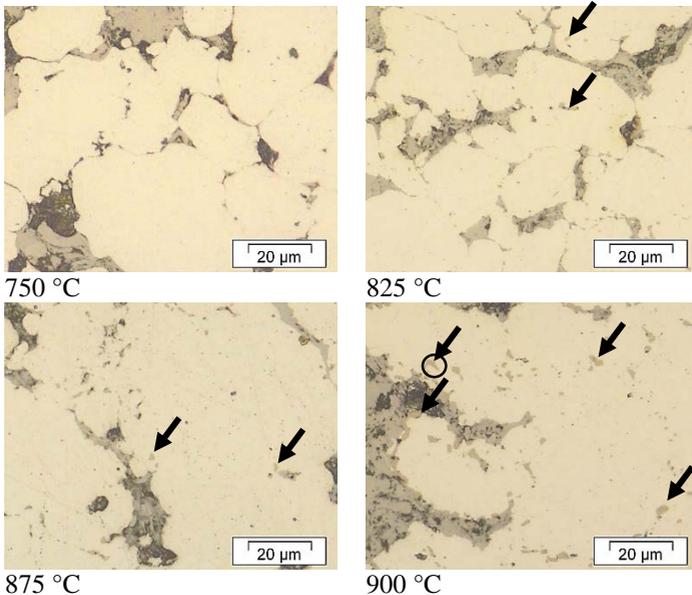
*al.*¹³⁴ e Furlan², caracterizaram fases similares a esta como sendo sulfetos de Fe para misturas contendo Fe, MoS₂ e grafite e Fe e MoS₂, respectivamente.

Figura 12: Evolução da microdureza da matriz das amostras de acordo com a temperatura de sinterização para misturas contendo Fe + 9% MoS₂ em comparação com Fe puro.



Fonte: próprio autor.

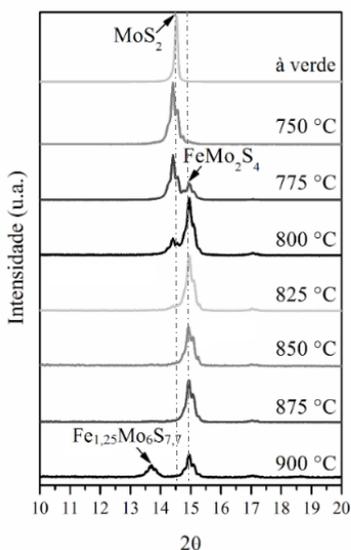
Figura 13: Microestruturas da composição Fe+9% MoS₂ sinterizada em diferentes temperaturas.



As setas indicam novas fases formadas após a reação. Matriz de Fe puro na cor clara e reservatórios de MoS₂ na cor cinza. Fonte: próprio autor.

A análise via DRX (Figura 14) confirma a ocorrência da reação entre o lubrificante sólido e a matriz, entretanto a identificação das fases (Tabela 11) mostra a formação de sulfetos mistos de Fe e Mo antes de ocorrer a formação do sulfeto de Fe. A partir de 750 °C o sulfeto misto FeMo_2S_4 já é identificado nas amostras, demonstrando que a reação do MoS_2 com a matriz inicia-se em temperatura muito baixa. Com a evolução da temperatura o MoS_2 é gradualmente consumido para formação de sulfetos mistos de Fe Mo e sulfetos de Fe. Uma versão dos difratogramas com todas as fases identificadas e associadas a cada pico pode ser encontrada no Apêndice (Figura 130).

Figura 14: Análise via DRX de amostras de Fe+9%MoS₂ sinterizadas em diferentes temperaturas.



Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos. Fonte: próprio autor.

Tabela 11: Identificação de fases de acordo com a temperatura de sinterização para amostras contendo Fe+9%MoS₂.

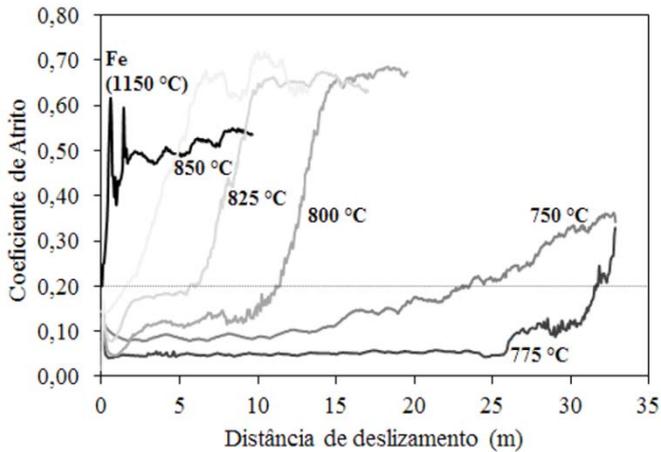
Temp.	Fases formadas
à verde	Fe α 06-0696* MoS ₂ 37-1492
750 °C	Fe α 06-0696
775 °C	MoS ₂ 37-1492
800 °C	FeMo ₂ S ₄ 71-0379
825 °C	Fe α 06-0696
850 °C	FeMo ₂ S ₄ 71-0379
875 °C	Fe _{1.25} Mo _{0.6} S _{7.70} 37-1442
900 °C	FeS 80-1027

* número de identificação do cartão, base PDF2-2004. Fonte: próprio autor.

O comportamento tribológico das amostras é diretamente afetado pela quantidade de bissulfeto presente nestas. A Figura 15 ilustra curvas dos ensaios tribológicos realizados (as curvas mostram apenas a primeira carga do teste escalonado – 7 N). É possível notar que para a amostra de Fe puro (sinterizada em 1150 °C) há um rápido aumento do coeficiente

de atrito logo no início do ensaio (ausência de caráter lubrificante) evoluindo para um valor médio de 0,55. Já as amostras que ainda contém bissulfeto (sinterizadas entre 750 e 825 °C) apresentam um baixo valor de coeficiente de atrito (valor médio de 0,06) no início do ensaio, possuindo um caráter lubrificante, entretanto este é elevado logo na primeira carga do ensaio.

Figura 15: Comportamento tribológico das amostras de Fe + 9% MoS₂ de acordo com a temperatura de sinterização.

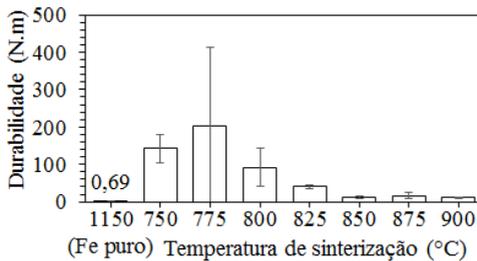


A linha pontilhada expressa o coeficiente de atrito limite. Fonte: próprio autor.

O valor da distância de deslizamento para a qual este aumento do coeficiente de atrito ocorre, claramente diminui com o aumento da temperatura de sinterização, possivelmente associado à quantidade de MoS₂ não reagido disponível para atuar como lubrificante, que é menor para maiores temperaturas. Este comportamento é melhor visualizado na Figura 16 onde encontram-se os valores de durabilidade das amostras. A durabilidade é calculada através da multiplicação do valor da distância do ensaio pela carga no momento em que a amostra supera o valor limite de coeficiente de atrito autolubrificante, adotado como 0,2 neste trabalho.

Atribui-se este aumento do coeficiente de atrito, mesmo quando ainda há MoS₂ não reagido na amostra, ao fato de a matriz ser de Fe puro e sinterizada em baixa temperatura; portanto, facilmente deformável pelo contra corpo durante o ensaio, o que acaba por encobrir os estoques de lubrificante.

Figura 16: Durabilidade das amostras de Fe + 9% MoS₂ de acordo com a temperatura de sinterização.

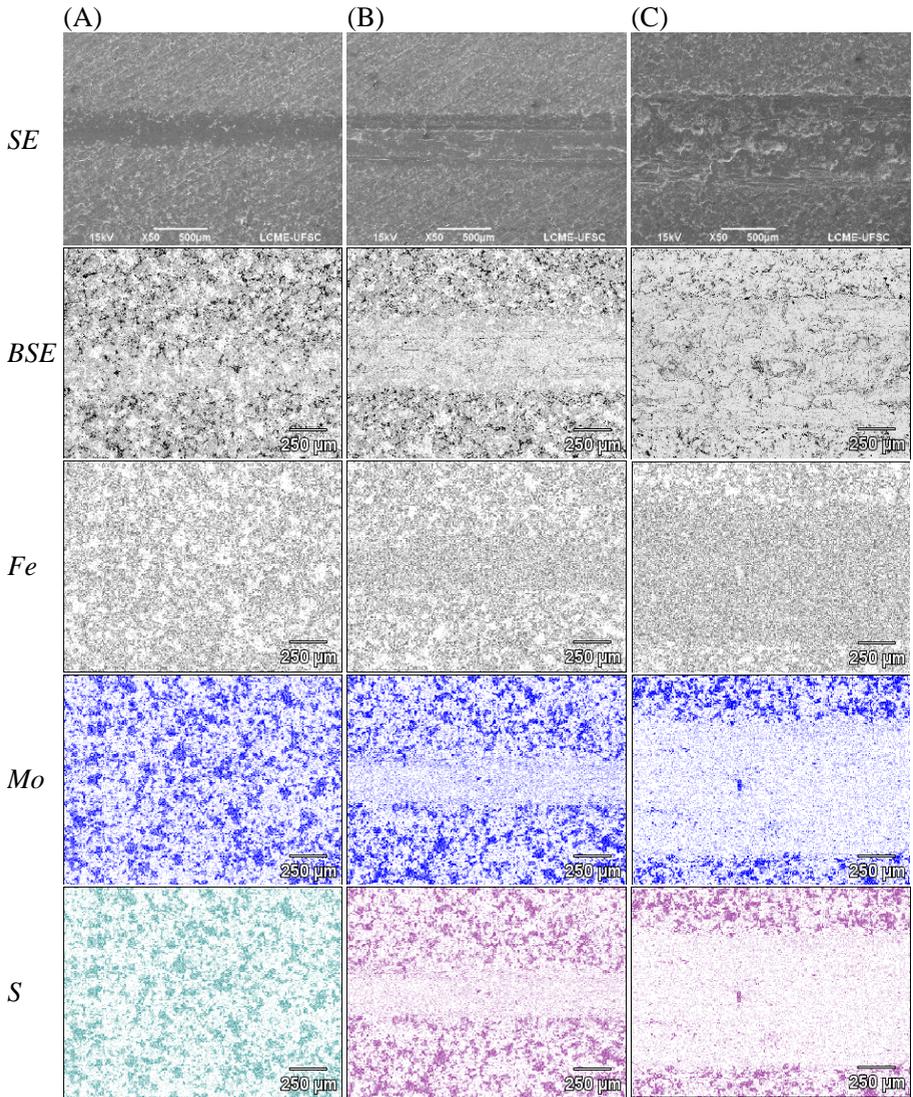


Fonte: próprio autor.

De acordo com a hipótese proposta por Lim¹³⁵, durante o deslizamento ocorre a deformação da superfície e também da região sub-superficial (logo abaixo do contato). Neste caso, os reservatórios de lubrificante sólido também são deformados, e com isso o lubrificante sólido é expelido para a região do contato. A quantidade de lubrificante sólido disponível para lubrificação é então definida pela razão entre a quantidade de lubrificante saindo dos reservatórios e a extensão do recobrimento destes reservatórios pela matriz deformada.

Desta forma, existe um limite para o qual a extensão do recobrimento é tão grande que o lubrificante sólido não é capaz de atuar mais no contato, mesmo estando presente na amostra. Esta situação é claramente observada na Figura 17, onde, em uma análise de microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste (visão de topo desta), é possível atestar o recobrimento dos estoques de lubrificante. Esta análise foi realizada através da interrupção do ensaio em três momentos distintos: quando a amostra ainda apresentava coeficiente de atrito baixo de $\approx 0,07$; durante a subida do coeficiente; após a estabilização em valores altos ($>0,45$). Sob este último quadro, é possível verificar que a pista exibe coloração acinzentada (composição de Fe com baixos teores de S ou Mo), enquanto que na área externa à pista é possível verificar uma morfologia totalmente diferente com diversos estoques de lubrificante (MoS₂) de coloração esbranquiçada.

Figura 17: Visão de topo e mapeamento de contagens da análise química da pista de desgaste em diferentes momentos do ensaio (A) $\mu \approx 0,07$ (B) $\mu \approx 0,30$ e (C) $\mu > 0,45$.



A área do mapeamento de contagens é ligeiramente menor do que a exibida na foto feita em SE, devido a maior resolução desta última. Amostra Fe + 9% MoS₂ sinterizada em 800 °C. Fonte: próprio autor.

Conclui-se, portanto, que a temperatura limite de sinterização para esta composição (Fe+9% MoS₂) é de 825 °C, acima da qual não é mais encontrado MoS₂ após o ciclo térmico (conforme mostrado nas análises de DRX - Figura 14 e Tabela 11) e o comportamento tribológico das amostras não apresenta mais coeficiente de atrito baixo (0,06) no início do ensaio de carga escalonada.

7.1.2. Influência da taxa de aquecimento

Quando da ocorrência de uma reação de formação de um composto, como por exemplo, a reação de formação de sulfeto de Fe através da reação entre a matriz de Fe e o bissulfeto de molibdênio ($Fe + MoS_2 \rightarrow Fe_xS_y + Mo$), existe uma energia livre associada a esta que pode ser calculada e indica a estabilidade do composto. Enquanto a energia livre de formação indica se a reação irá ou não ocorrer, em determinadas condições de temperatura e pressão, ela não dita a velocidade desta reação ou taxa de formação do composto, a cinética de formação. Um exemplo clássico e simples é o da conversão do diamante em grafite. Esta reação é considerada termodinamicamente favorável, i.e. a energia livre de formação do grafite é maior (em módulo) do que a do diamante, entretanto ela não ocorre espontaneamente devido à enorme energia de ativação requerida para isto¹³⁶.

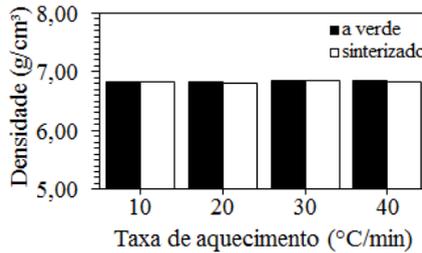
Desta forma, ainda que a reação entre o MoS₂ e a matriz seja propensa a ocorrer, i.e. que com o aumento da temperatura a energia livre de formação do composto MoS₂ se torne menor (em módulo) do que a do sulfeto de Fe¹³⁷⁻¹⁴⁰, é possível que a cinética desta reação seja lenta.

Esta abordagem visou avaliar a influência da taxa de aquecimento do ciclo de sinterização, o que definiu o tempo no qual as amostras permaneceram no forno, na ocorrência da reação e seus produtos. A sinterização foi realizada em dilatômetro devido ao tamanho reduzido do forno deste aparelho e maior precisão no controle da taxa de aquecimento. Não houve patamar de sinterização pois desejava-se caracterizar as fases formadas durante o aquecimento (o 'patamar' de 1 min foi realizado apenas por questões operacionais do equipamento). O resfriamento foi realizado a uma taxa de 25 °C/min.

Todas as amostras apresentaram valores muito similares de densidade (Figura 18), tanto a verde quanto sinterizada. A microestrutura das amostras também se apresentou muito similar, não sendo identificada nenhuma diferença em relação ao formato ou coloração dos sulfetos. As

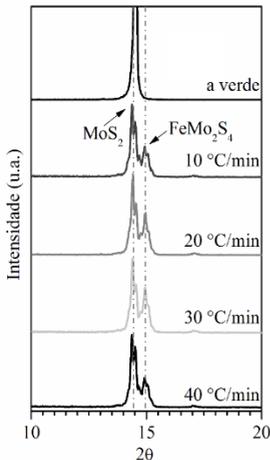
análises químicas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostram poucos pontos contendo Mo na matriz em 850 °C. Não parece haver influência da taxa de aquecimento neste caso, mas aparentemente há uma diferença na facilidade com a qual este Mo se difunde pela matriz, pois nas amostras de 30 e 40 °C/min a localização de pontos contendo Mo na matriz é mais rara.

Figura 18: Densidade das amostras de acordo com a taxa de aquecimento para misturas contendo Fe + 9% MoS₂.



Fonte: próprio autor.

Figura 19: Análise via DRX das amostras sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento.



Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos.

Fonte: próprio autor.

A análise de identificação das fases via DRX (Figura 19) corrobora os resultados encontrados nas análises metalográficas e via EDS, já que os espectros apresentaram picos muito similares para todas as taxas de aquecimento praticadas e as fases encontradas foram as mesmas (Fe α , MoS₂, FeMo₂S₄).

É possível notar ainda a diferença existente entre estes difratogramas de amostras sinterizadas em dilatômetro e as amostras sinterizadas em forno tubular resistivo (comparar Figura 14 com Figura 19). Isto deve-se ao fato de que estas amostras não tiveram patamar de sinterização e, portanto, indica que, para esta reação do lubrificante com a matriz, não apenas a temperatura de sinterização é importante, mas também o tempo. Poderiam ser considerados

ainda outros parâmetros relativos ao tipo de forno utilizado (tamanho do tubo, material do tubo, homogeneidade de temperatura, fluxo de gás, ponto de orvalho, etc.) que poderiam influir na reação do elemento lubrificante MoS_2 com a matriz ferrosa.

Conclui-se, portanto, que a estabilidade do MoS_2 é alterada de acordo com a temperatura de sinterização, porém, ao analisar-se as amostras aquecidas até uma mesma temperatura, percebe-se que as diferentes taxas de aquecimento não resultam em diferenças notáveis em relação as fases existentes após o ciclo térmico. É claro que não seria possível eliminar a ocorrência da reação (pois esta depende apenas do ΔG associado para uma determinada condição de temperatura e pressão), porém esperava-se que fosse possível diminuir a taxa de consumo do bissulfeto, diminuindo o tempo 'disponível' na faixa de temperatura da reação. Como isto não ocorreu, é provável que a cinética da reação entre o MoS_2 e a matriz seja muito rápida. Slys *et al.*¹¹⁸ apresentaram relato similar de rápida reação ao tentar processar um aço inoxidável contendo Cr e Ni com MoS_2 (10 a 50% em massa) via prensagem a quente (tempo de ciclo ~30 minutos).

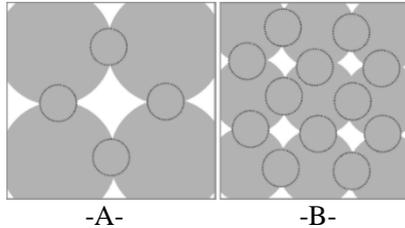
Desta forma, mudanças em relação ao tempo de aquecimento (que é menor conforme aumenta-se a taxa de aquecimento) não trazem nenhum benefício já que o consumo do bissulfeto para formação do sulfeto misto FeMo_2S_4 manteve-se inalterado.

7.1.3. Influência do tamanho de partícula da matriz

É sabido que partículas menores possuem uma maior área de superfície do que partículas maiores²⁰ e que esta área maior garante uma maior probabilidade de existência de contatos entre as partículas (Figura 20). Como a reação entre Fe e MoS_2 ocorre onde houver contato, uma maior incidência destes contatos de certa forma favorece a ocorrência da reação. Por outro lado, mais contatos favorecem também a sinterização das partículas, pois no estado sólido este processo ocorre basicamente através do crescimento dos contatos (também chamados de *necks*). Logo, se por um lado a diminuição no tamanho de partícula poderia favorecer a reação, favoreceria também a sinterização das amostras. Entretanto, no primeiro caso, o tamanho de partícula do MoS_2 não determina a sinterização da matriz, já que ele é a fase descontínua e seria então o tamanho de partícula da matriz quem influiria diretamente na sinterização desta.

Esta abordagem teve como objetivo avaliar a influência do tamanho de partícula da matriz de Fe na reação do lubrificante sólido com esta.

Figura 20: Desenho esquemático do contato entre partículas de pó de diferentes tamanhos. (A) maior tamanho de partícula (B) menor tamanho de partícula. Os círculos pontilhados representam os pontos de contato.



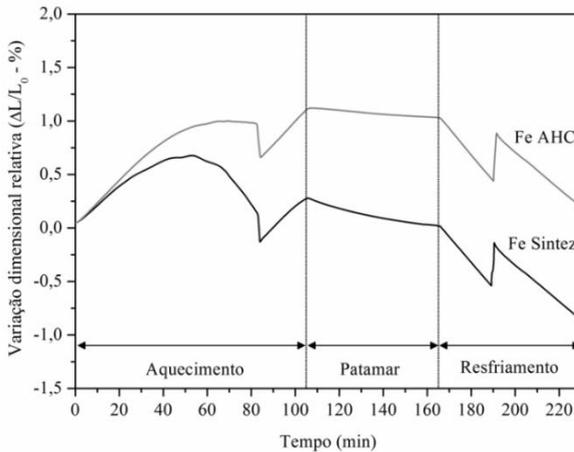
Fonte: ¹⁴¹.

A análise dos gráficos de dilatometria (Figura 21) confirma o esperado: para um menor tamanho de partícula de Fe (matriz) maior é a retração, durante o patamar de sinterização e globalmente para a amostra. Além disso, o pó de Fe de menor tamanho de partícula ($d_{90}=4-8 \mu\text{m}$) inicia a retração (associada a sinterização) em temperatura menor do que o Fe de maior tamanho de partícula ($d_{90}=165 \mu\text{m}$).

Para uma temperatura de sinterização mais baixa ($800 \text{ }^\circ\text{C}$), esta característica é mantida (Figura 22). Nestas amostras, a transição $\alpha \rightarrow \gamma$ do Fe não é observada devido a temperatura utilizada na sinterização ($800 \text{ }^\circ\text{C}$), que é menor do que a temperatura de transição ($912 \text{ }^\circ\text{C}$ para o Fe puro).

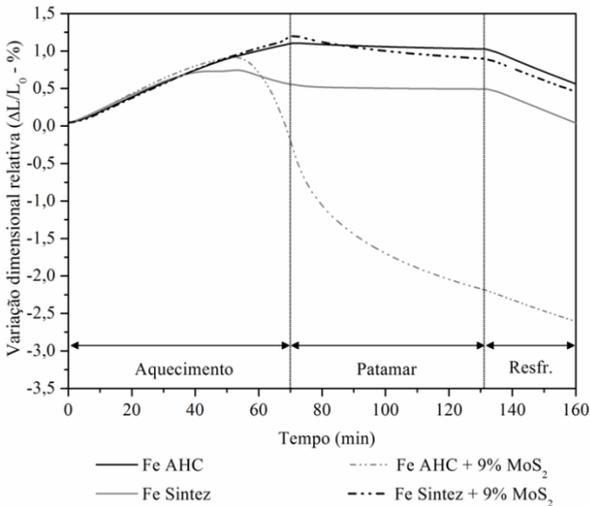
Nas amostras com adição de 9% em volume de MoS_2 , a diferença de comportamento é ainda mais pronunciada, sendo que para o Fe de menor tamanho de partícula (Sintez) a retração global da amostra é ≈ 5 vezes maior do que a da amostra sem adição de MoS_2 ($-2,59\%$ contra $+0,05\%$). Na amostra de maior tamanho de partícula, a diferença é de apenas $0,12\%$ ($0,2$ vezes), sendo que ambas as amostras expandiram levemente ($+0,57$ contra $+0,45$). Esta grande diferença existente entre as amostras com e sem MoS_2 produzidas com o Fe de menor tamanho de partícula pode estar associada a reação precoce do MoS_2 com a matriz. Neste caso, a existência de uma maior retração está associada ao efeito benéfico da difusão das espécies, oriundas da reação, na matriz de Fe¹⁴².

Figura 21: Sinterização realizada em dilatômetro (1150 °C – 60 minutos) com pós de Fe de diferentes tamanhos de partícula.



Fonte: próprio autor.

Figura 22: Sinterização realizada em dilatômetro (800 °C – 60 minutos) com pós de Fe de diferentes tamanhos de partícula.

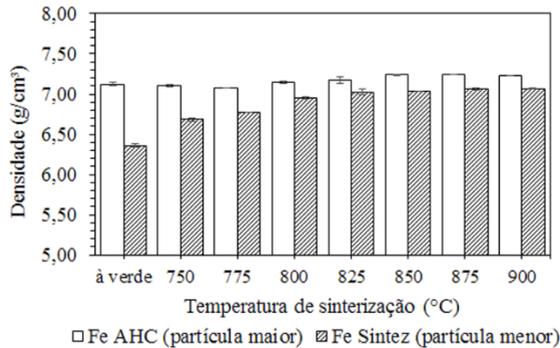


Fonte: próprio autor.

Na sinterização realizada em forno tubular resistivo, é possível notar que nas amostras produzidas com o pó de Fe de menor tamanho de

partícula há um grande aumento na densidade após a sinterização, ou seja, a densificação ocorre preferencialmente nesta etapa. O contrário ocorre nas peças formadas com o pó de Fe de maior tamanho de partícula (produzidas na abordagem ‘influência da temperatura’) que atingem um valor mais alto de densidade na compactação e praticamente mantêm este mesmo valor após a sinterização (Figura 23).

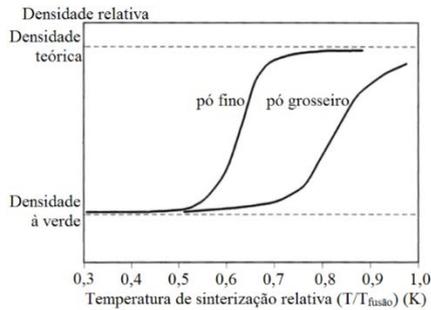
Figura 23: Densidade das amostras de acordo com o tamanho de partícula do pó de Fe para misturas contendo Fe + 9% MoS₂.



Fonte: Próprio autor.

Isto é associado a uma menor compressibilidade dos pós (o que gera um valor inicial de densidade a verde menor) e uma maior capacidade de densificação do pó de menor tamanho de partícula (conforme esquema ilustrado na Figura 20), respectivamente. É possível verificar ainda que as amostras com o pó de Fe de maior tamanho de partícula apresentaram maiores valores de densidade do sinterizado do que as amostras produzidas com o Fe de menor tamanho de partícula. Neste caso, o menor valor de densidade a verde foi determinante e ainda que a amostra com o pó de Fe de menor tamanho de partícula tenha densificado mais (9% em 850°C por exemplo) do que a amostra de maior tamanho de partícula (1%), o valor final da densidade é menor.

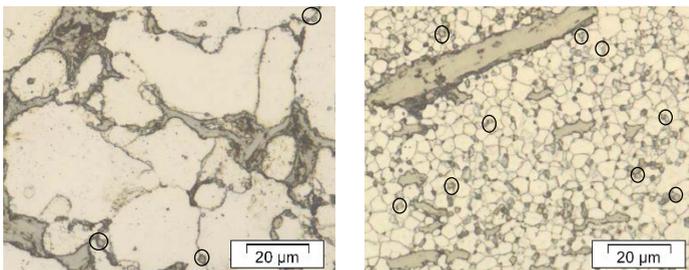
Figura 24: Esquema da diferença de densificação entre um pó fino (1-10 μm) e um pó grosso (50-200 μm) em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de ¹⁴³.

A análise microestrutural (Figura 25) mostra a grande diferença dos pós em relação à morfologia da amostra. É possível verificar que nas amostras produzidas com o pó de maior tamanho de partícula (AHC) o bissulfeto se aloja entre os grãos de Fe, enquanto que nas amostras produzidas com o pó de menor tamanho de partícula (Sintez) o bissulfeto é envolto pelas partículas de pó de Fe e assim permanece após a sinterização. Isto está relacionado à razão entre os tamanhos de partícula dos pós de Fe e do MoS_2 , conforme desenho esquemático da Figura 26. Neste caso, as amostras produzidas com o Fe Sintez identificam-se com o modelo 'C' enquanto as amostras produzidas com o Fe AHC com o modelo 'A'.

Figura 25: Microestruturas da composição Fe+9% MoS_2 com diferentes tamanhos de partícula do pó de Fe da matriz.



825 °C - Fe AHC

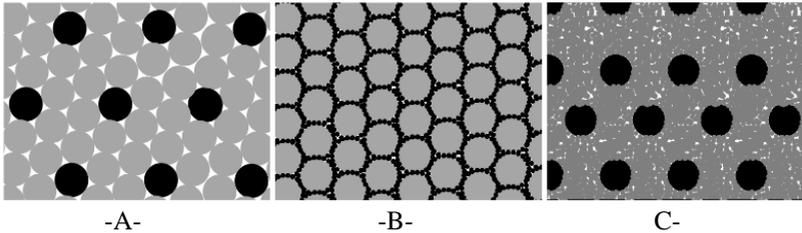
825 °C - Fe Sintez

Marcadores circulares indicam sulfetos de Fe. MO. Fonte: próprio autor.

Conforme exposto nos resultados de densidade, as amostras do Fe AHC atingem maiores valores de densidade a verde do que as do Fe

Sintez. Isto significa uma menor quantidade de espaços vazios (poros) por volume. Desta forma, no caso do Fe AHC o bissulfeto sofre uma clara deformação durante a compactação, espalhando-se entre as partículas de Fe, enquanto que no caso do Fe Sintez ocorre apenas o alinhamento das partículas de MoS_2 .

Figura 26: Desenho esquemático de modelos microestruturais com diferentes tamanhos de partícula do pó da matriz (m-cinza) e dos aditivos (a-preto). (A) Tamanhos similares (B) $m \gg a$ (C) $a \gg m$.

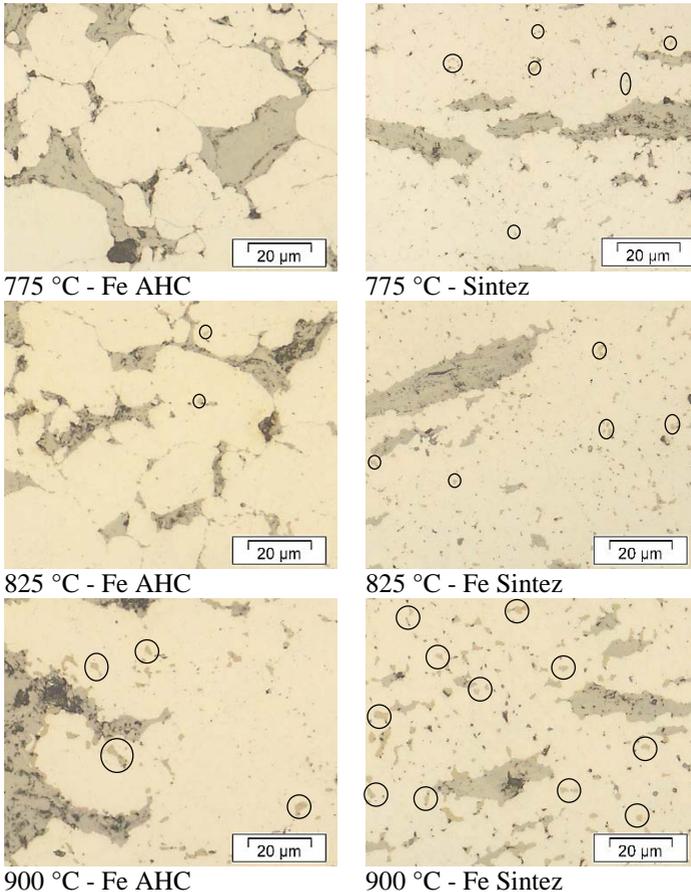


Fonte: Adaptado de Klein (2006)¹⁴¹ e Oberacker (1994)¹⁴³.

Em relação à formação de novas fases, verifica-se para o Fe Sintez o surgimento de novas fases (Figura 27), possivelmente sulfeto de Fe (vide explicação no tópico ‘Influência da temperatura’), ocorre já na temperatura de 775 °C, menor do que a temperatura encontrada para o Fe AHC (825 °C), de maior tamanho de partícula. Em temperaturas mais altas, a distribuição desta fase é visivelmente mais homogênea para o Fe Sintez e em 900 °C a quantidade desta fase aparenta ser maior.

Isto pode estar relacionado ao modo como esta fase é formada. De acordo com o reportado por Furlan², a reação do bissulfeto com a matriz ocorre basicamente por duas vias: através da difusão do Fe para os reservatórios de MoS_2 , formando sulfetos mistos; através da difusão do S para a matriz ferrosa formando sulfetos onde é excedido o limite de solubilidade sólida (0,005 a 0,020 % em massa). Ocorre ainda a difusão do Mo para a matriz ferrosa, mas este mecanismo é identificado como secundário. Ao analisar-se os coeficientes de difusão das espécies envolvidas (Fe, Mo e S)^{137,144}, verifica-se que o S possui um coeficiente de difusão maior do que o Mo no Fe e mesmo maior que o coeficiente de autodifusão do Fe, tanto para o coeficiente de difusão volumétrica quanto o de contorno de grão¹⁴⁵.

Figura 27: Microestruturas de Fe+9% MoS₂ com diferentes pós de Fe da matriz e sinterizadas em diferentes temperaturas.



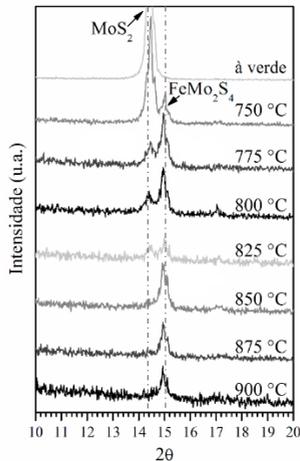
Marcadores circulares indicam sulfetos de Fe. MO. Fonte: próprio autor.

Desta forma, a hipótese mais robusta é a de que o mecanismo primário de reação seria a difusão do S para a matriz e a reação deste com o Fe. Mural e Fokin¹⁴⁶ reportam que para temperaturas entre 700 e 900 °C a difusão do S no Fe acontece essencialmente através da difusão por contorno de grão, o que também é relatado por Kononyuk¹⁴⁷. Ao analisar-se as microestruturas expostas na Figura 25, fica claro que a amostra produzida com Fe Sintez possui uma maior quantidade de contornos de grão do que a amostra produzida com o Fe AHC. Nota-se ainda que a fase é formada preferencialmente nos contornos de grão. Através da junção

das informações expostas é possível presumir que em uma amostra com uma maior quantidade de contornos de grãos a difusão do S será facilitada e, portanto, a ocorrência de mais pontos contendo a fase sulfeto de Fe e a maior homogeneidade na distribuição desta fase é explicada.

A análise via DRX (Figura 28 e Tabela 12) corrobora as análises metalográficas. O uso de um menor tamanho de partícula não modifica a temperatura limite para a qual ainda existe bissulfeto após a sinterização (825 °C), entretanto a presença de sulfeto de Fe é identificada em uma temperatura inferior (800 °C) do que nas amostras produzidas com o Fe de maior tamanho de partícula (850 °C).

Figura 28: Análise via DRX das amostras sinterizadas produzidas com o Fe de menor tamanho de partícula ($d_{90}=4-8 \mu\text{m}$).



Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos.
Fonte: próprio autor.

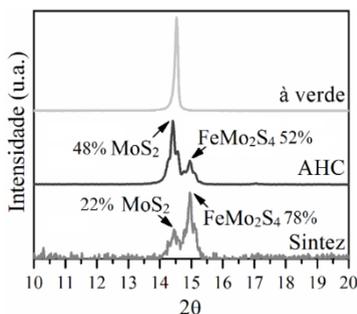
É possível verificar ainda que nas temperaturas de 750 e 775 °C a amostra produzida com o Fe Sintez apresenta picos mais intensos da fase FeMo_2S_4 do que a amostra produzida com o Fe AHC. Uma análise comparativa de quantificação relativa das fases de sulfetos existentes nas amostras sinterizadas em 775 °C (Figura 29), produzidas com diferentes tamanhos de partícula do pó de Fe, mostra que a amostra produzida com o Fe Sintez apresenta menos bissulfeto (22%) do que a amostra produzida com o Fe AHC para a mesma temperatura de sinterização (48%).

Tabela 12: Identificação de fases de acordo com a temperatura de sinterização para amostras produzidas com pós de diferentes tamanhos de partícula.

Temperatura de Sinterização	Fases*	Fe Sintez
Amostra a verde (sem sinterizar)	Fe α 06-0696 MoS ₂ 37-1492	
750 °C	Fe α 06-0696 MoS ₂ 37-1492	
775 °C	FeMo ₂ S ₄ 71-0379	
800 °C	Fe α 06-0696 MoS ₂ 37-1492	Fe α 06-0696 MoS ₂ 37-1492
825 °C	FeMo ₂ S ₄ 71-0379	FeMo ₂ S ₄ 71-0379 FeS 80-1027
850 °C	Fe α 06-0696	Fe α 06-0696
875 °C	FeMo ₂ S ₄ 71-0379	FeMo ₂ S ₄ 71-0379
900 °C	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70} 37-1442 FeS 80-1027	FeS 76-0964 FeS 80-1027

*número de identificação do cartão, base PDF2-2004. Fonte: próprio autor.

Figura 29: Difratograma e quantificação relativa dos sulfetos em amostras com diferentes tamanhos de partícula do Fe.



Fonte: próprio autor.

Conclui-se que o uso de um pó de Fe de menor tamanho de partícula (Sintez) influencia negativamente na reação, pois, para estas amostras, há a formação de sulfetos de Fe em temperatura inferior ao Fe de maior tamanho de partícula (775 °C contra 825 °C) e o bissulfeto é consumido mais rapidamente em temperaturas mais baixas (750 e 775 °C).

7.1.4. Influência de outros lubrificantes I

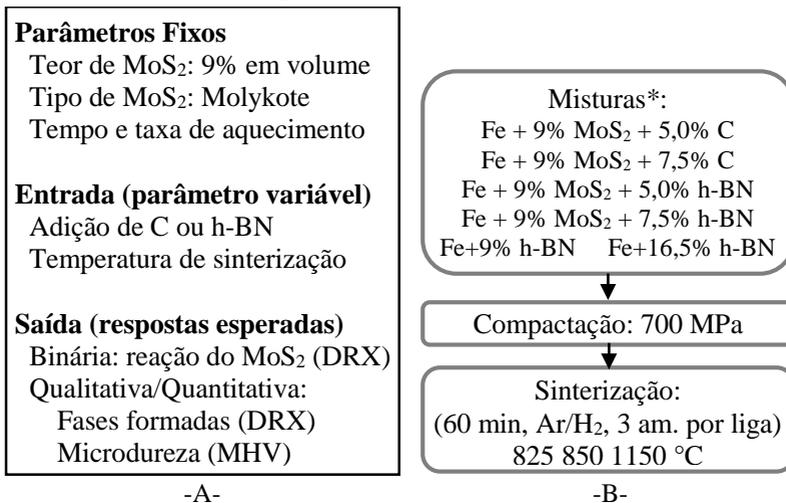
Após analisar-se a forma da reação do MoS_2 com a matriz (via difusão do S e Mo para a matriz e também do Fe para os reservatórios), procurou-se identificar formas possíveis de bloquear esta difusão de elementos e a reação. Entre as formas de bloqueio identificadas estavam a formação de: uma barreira física entre a partícula de Fe e a de MoS_2 ; uma barreira química, de forma que os átomos não fossem impedidos a difundir; ou ainda algum tipo de barreira químico-física, através da reação de determinado elemento ou composto apenas nas bordas da partícula de MoS_2 , na qual o Fe não conseguiria difundir ou então uma combinação entre as duas primeiras formas.

Ficou claro que a criação de uma barreira químico-física através de reação seria improvável de ser executada pelo fato de o reservatório de MoS_2 não ser composto por apenas uma partícula, mas sim diversas partículas com formato lamelar, o que dificultaria muito (ou tornaria impossível) o controle da reação já que esta possivelmente ocorreria em todas as lamelas e não apenas na borda do reservatório em contato com as partículas de Fe.

A criação de uma barreira física seria possível através do revestimento das partículas de MoS_2 ou ferro antes da mistura. Entretanto, poucas seriam as opções de revestimento que não reagiriam com o MoS_2 ou difundiriam no Fe. O revestimento com materiais cerâmicos (Al_2O_3 , SiO_2 , etc.) parece à primeira vista uma escolha óbvia, entretanto revestir as partículas da matriz com um material cerâmico significaria não conseguir sinterizá-las posteriormente e o revestimento de partículas de MoS_2 já é patenteado¹⁴⁸. Estudou-se neste caso a possibilidade de revestimento via eletrodeposição, porém entre materiais mais utilizados, Cu e Ni difundem no Fe e Cu, Ni e Pt reagem com o MoS_2 . Haveria a opção de se revestirem as partículas de MoS_2 com Ag (não ocorre reação e não há solubilidade com o Fe). Na etapa exploratória do doutorado (não descrita na tese) efetuou-se o revestimento de partículas de MoS_2 sob parceria e supervisão do Prof. Valderes Drago (FSC-UFSC), com auxílio do doutorando Gustavo Tontini e do mestrando Guilherme Semione, porém neste caso a quantidade de pó produzido por síntese era reduzida (no máximo 1 g) sendo que para a produção de 1 amostra de 10g são necessários 0,6 g de pó de MoS_2 . Além disso, o revestimento era muito sensível ao processamento e a sinterização estava restrita à temperatura de fusão da prata (≈ 960 °C).

Optou-se então pelo desenvolvimento de uma solução de barreira químico-física através da adição de outros lubrificantes sólidos e elementos de liga (descritos no tópico ‘Influência da composição química da matriz’). Neste caso, a barreira física não é homogênea e nem constante, mas existe nos locais onde o pó do elemento adicionado se interponha entre as partículas de Fe e MoS₂. Já a possível barreira química é formada através da modificação da composição química nos locais próximos as partículas adicionadas (não sendo homogênea em toda a matriz devido à baixa temperatura de sinterização praticada) e a consequente modificação da atividade dos elementos Fe, Mo e S. Enfatiza-se a palavra provável e justifica-se o motivo do estudo, pois a modificação da atividade é uma propriedade que depende de cada elemento e da interação dos elementos na mistura, além da possível ocorrência de reação entre os elementos adicionados e o MoS₂. Desta forma, não é todo elemento adicionado que irá possibilitar a criação de uma barreira químico-física, podendo até mesmo piorar a situação fazendo com que a reação do MoS₂ com a matriz seja acelerada. Esta abordagem (Figura 26) visou avaliar a influência da adição dos elementos lubrificantes sólidos grafite e h-BN na ocorrência da reação do MoS₂ com a matriz.

Figura 30: (A) Parâmetros de entrada e respostas esperadas (B) Fluxograma básico da abordagem ‘Influência de outros lubrificantes I’.



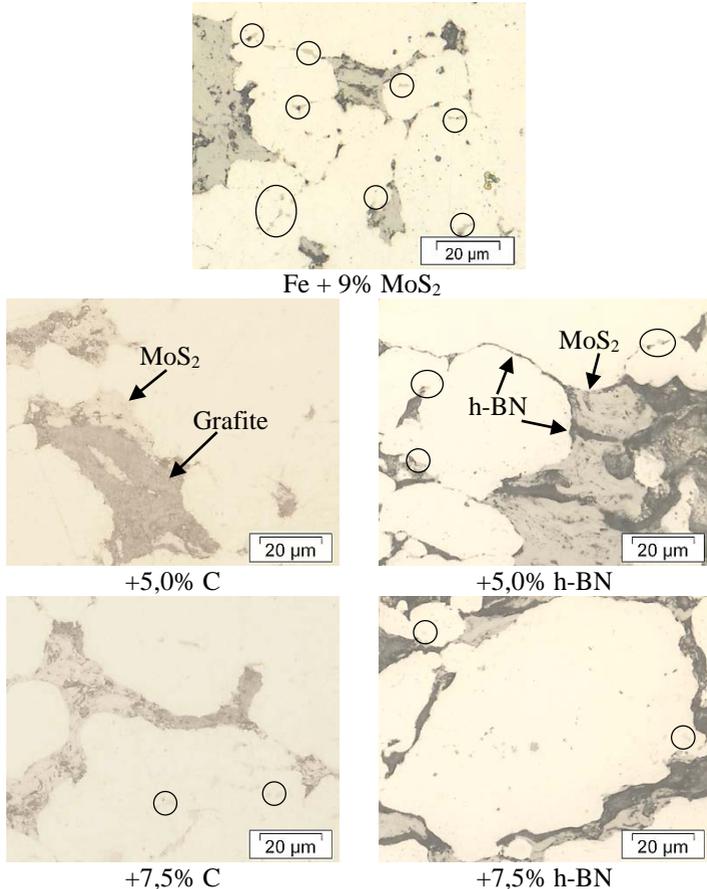
-A-

-B-

* Percentuais em volume. C Nacional de grafite 99545, h-BN Momentive 6004.
 Fonte: próprio autor.

Através da análise das micrografias nota-se que a quantidade de sulfeto de Fe formado parece ser reduzida nas amostras contendo adição de grafite e h-BN (vide Figura 31). Para este tipo de amostra, só é possível identificar uma fase secundária a partir de 850 °C.

Figura 31: Microestruturas da composição Fe + 9% MoS₂ e desta com adição de 5,0 e 7,5% em volume de grafite ou h-BN (sinterizada em 850 °C).

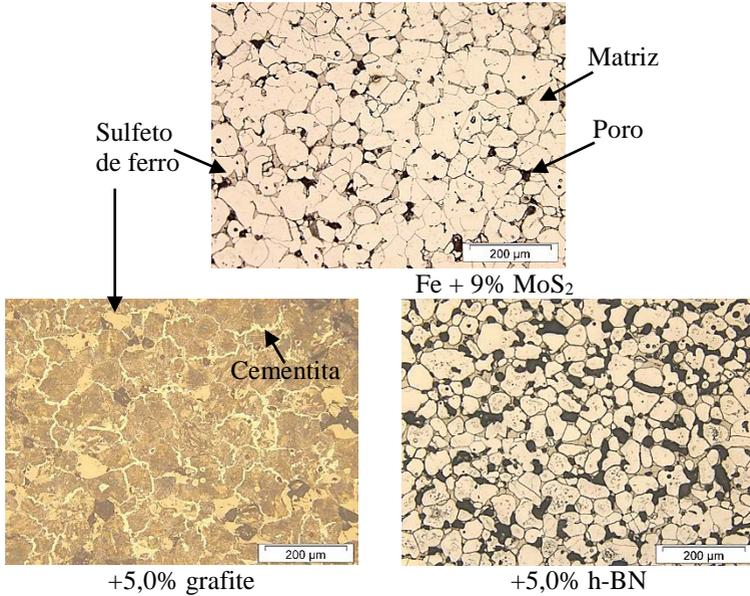


Os marcadores circulares indicam novas fases formadas após a reação. MO. Fonte: próprio autor.

Para as amostras sinterizadas em alta temperatura (1150 °C – Figura 28) ocorre a reação do MoS₂ com a matriz formando o mesmo tipo de fase secundária que aquela formada em amostras sem a adição de grafite

ou h-BN (caracterizada como sulfeto de Fe). Para as amostras com grafite ocorre a formação de uma estrutura bainítica, possivelmente devido a difusão concomitante de C e Mo (oriundo da reação) nesta. É possível notar ainda uma rede de cementita e aglutinação dos sulfetos de Fe nos nodos desta rede.

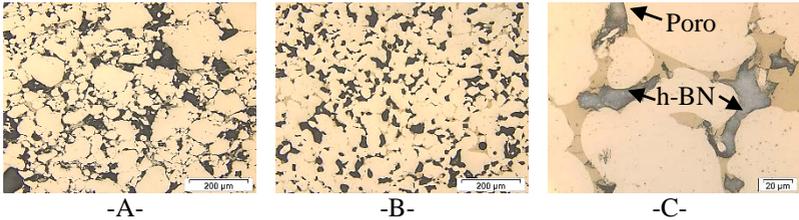
Figura 32: Microestruturas da composição Fe+9% MoS₂ e desta com adição de 5,0% de grafite ou h-BN (sinterizada em 1150 °C).



MO. Fonte: próprio autor.

Ao contrário do grafite, o h-BN não parece influenciar na morfologia e distribuição do sulfeto de Fe, mas o bissulfeto parece influenciar na distribuição do h-BN. Em comparação, a amostra com 7,5% h-BN e 9% MoS₂ sinterizada em 1150 °C apresenta reservatórios de h-BN muito mais arredondados do que a amostra sinterizada em 825 °C (Figura 33). Isto pode ser associado a um fator de redistribuição do h-BN pela fase líquida formada entre o sulfeto de Fe, produto da reação, e a matriz². Nota-se que neste tipo de amostra sinterizada em alta temperatura, o h-BN encontra-se alojado entre as partículas de sulfeto.

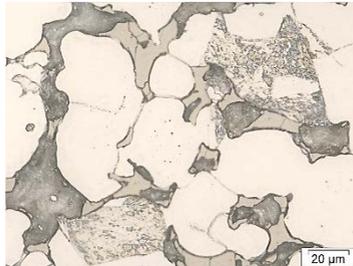
Figura 33: Microestrutura da amostra Fe+9%MoS₂+7,5%h-BN sinterizada em (a) 825 °C, (b) 1150 °C (c) mesmo que 'b', detalhe da localização do h-BN.



MO. Fonte: próprio autor.

É possível verificar ainda, para as amostras contendo h-BN, a ocorrência de uma possível reação entre o lubrificante e a matriz, originando uma segunda fase com aparência lamelar nos grãos de Fe (Figura 34).

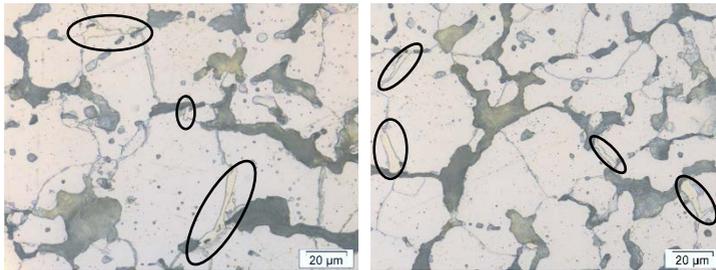
Figura 34: Aspecto dos grãos após ataque com Nital na amostra Fe+9%MoS₂+7,5%h-BN sinterizada em 1150 °C.



MO. Fonte: próprio autor.

Para investigar esta possível reação, prepararam-se misturas contendo apenas h-BN como lubrificante, com teores de 9 e 16,5% em volume. Estas amostras foram processadas da mesma forma que as anteriores e sinterizadas em 1150 °C. Nestas amostras, identificou-se ocorrência da reação do h-BN com a matriz de Fe, formando uma segunda fase com aparência similar à da cementita (vide marcadores circulares da Figura 35).

Figura 35: Fase encontrada na amostra Fe + 9% h-BN sinterizada em 1150 °C resultante da reação do h-BN com a matriz ferrosa.

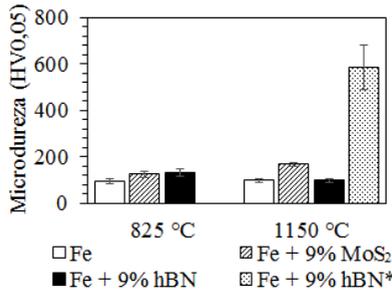


MO. Fonte: próprio autor.

Esta fase apresenta um valor de microdureza elevado (HV 0,01 de 585 ± 95), muito superior ao da matriz ferrosa (Figura 36). É possível verificar que há um aumento na microdureza da matriz quando da adição de h-BN se comparado aos resultados de Fe Puro, porém apenas para as amostras sinterizadas em baixa temperatura. Acredita-se que este fenômeno ocorra de forma similar ao aumento de microdureza da matriz na amostra Fe+9% MoS₂, em que há a difusão de Mo e endurecimento da matriz via mecanismo de solução sólida deste elemento na matriz ferrosa devido a uma reação com a matriz. Portanto, é possível que com a reação entre a matriz ferrosa e o elemento lubrificante sólido h-BN, ocorra a consequente difusão de boro ou nitrogênio para a matriz, endurecendo-a. Porém neste caso, para altas temperaturas, este nitrogênio/boro é retirado da matriz para formação da fase secundária (mostrada na Figura 35), o que não ocorre com o Mo, para o caso do MoS₂.

A análise por DRX (Figura 37) não se mostrou conclusiva, pois os picos obtidos no difratograma podem ser associados a duas diferentes fases, um nitreto de Fe (Fe₈N- γ') e um carbo-boreto de Fe (Fe₂₃(C,B)₆ PDF 12-0570). Tao *et al.*¹⁴⁹ descreve a formação da mesma fase (Fe₈N) durante uma reação ocorrida na moagem de pó de Fe com h-BN. Momeni *et al.*¹³² também identifica esta reação durante a sinterização de amostras contendo Fe-C-h-BN, porém não caracteriza as fases formadas. Já Mahathanabodee *et al.*¹⁵⁰ caracteriza uma fase similar formada durante a sinterização de um aço inoxidável AISI 316 L com h-BN, como um boreto (sem apresentar espectros de DRX, somente análises de EDS).

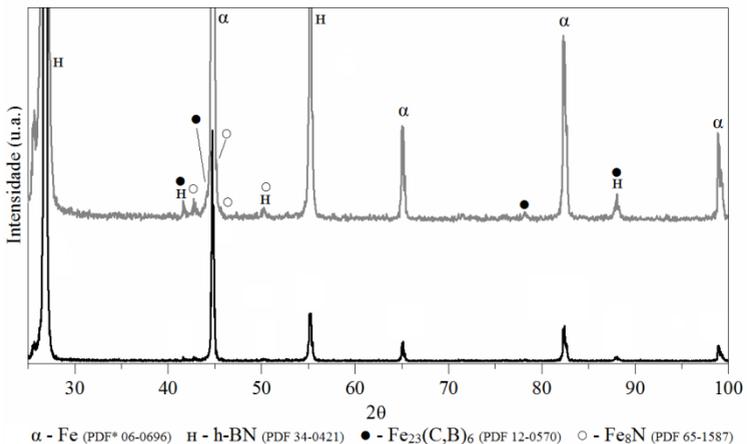
Figura 36: Microdureza da matriz de amostras sinterizadas e da fase oriunda da reação* – comparação entre Fe puro, Fe + 9% MoS₂ e Fe + 9% h-BN.



*carga de 10 g, microdureza da fase da reação entre o h-BN e a matriz de Fe. Fonte: próprio autor.

A combinação destes resultados de microdureza e DRX com análises químicas pontuais realizadas em microscópio eletrônico de varredura via EDS (Figura 38), confirmam que a reação do h-BN com a matriz ocorreu gerando um carbo-boreto de ferro. A quantificação de cada elemento não é apresentada devido ao alto erro associado ao elemento carbono.

Figura 37: Difratograma da amostra Fe+16,5% h-BN sinterizada em 1150 °C.

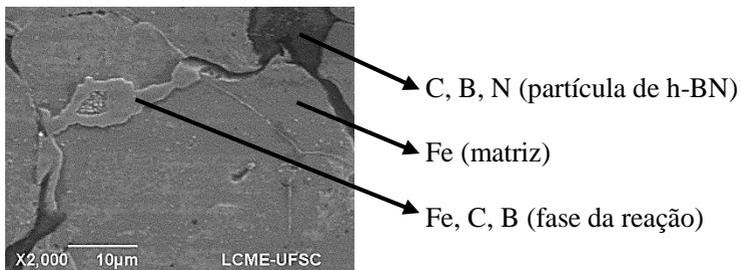


A linha cinza apresenta o mesmo espectro da linha preta, porém com zoom. *número de identificação do cartão, base PDF2-2004. Fonte: próprio autor.

A formação do carbo-boreto fica ainda mais evidente ao analisar-se os resultados do mapeamento de contagens da análise química (*color*

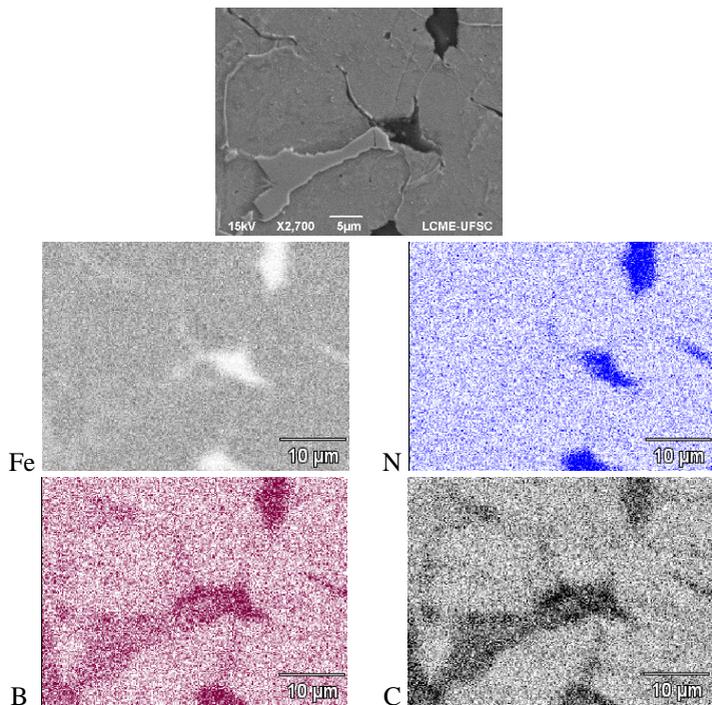
mapping) realizada em outra região da amostra (Figura 39). O carbono neste caso é oriundo do próprio processo de fabricação do h-BN (redução do ácido bórico H_3BO_3 com a utilização de carbono).

Figura 38: Análise química via EDS na amostra de Fe + 9% h-BN sinterizada em 1150 °C. MEV-SE.



Fonte: próprio autor.

Figura 39: Mapeamento de contagens da análise química via EDS da fase formada na reação da matriz ferrosa com o h-BN.

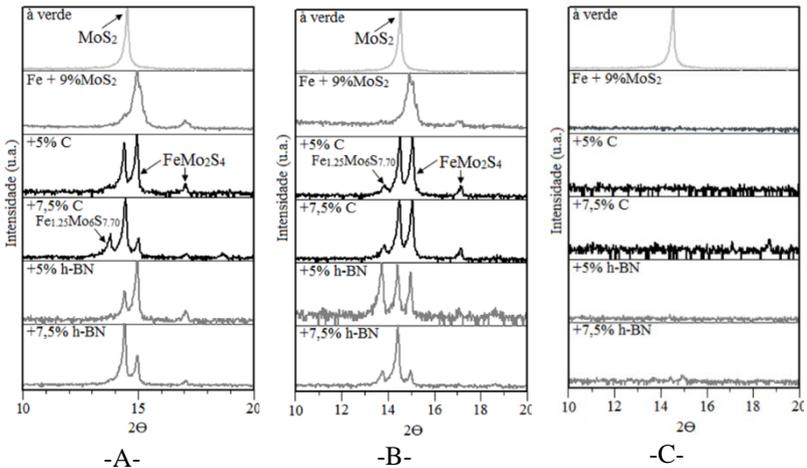


Pontos 'não-brancos' indicam a presença do elemento, sendo a quantidade deste relacionada a intensidade. Fonte: próprio autor.

Esta difusão de C (nas amostras contendo grafite) e de carbono, boro e nitrogênio (nas amostras contendo h-BN) possui um efeito benéfico nas amostras contendo grafite ou h-BN + MoS₂. A análise via DRX (Figura 40) mostra que a adição de h-BN e grafite retarda a reação do MoS₂ com a matriz, ou seja, ela não impede o início da reação mas eleva a temperatura na qual todo o MoS₂ é consumido para formação de sulfetos de Fe ou Fe-Mo. A adição destes lubrificantes mantém o MoS₂ até a temperatura de 850 °C (contra 825 °C da amostra padrão Fe + 9% MoS₂) e a intensidade dos picos associados a esta fase se mantém elevada, de forma diversa ao que acontece na amostra padrão onde apenas picos discretos são observados. A versão completa de todos os difratogramas aqui expostos, com a devida identificação dos picos, é encontrada no Apêndice (Figura 132, Figura 133, Figura 134 e Figura 135).

Para as amostras sinterizadas em alta temperatura (1150 °C) os picos associados à fase MoS₂ encontram-se ausentes em todas as amostras, o que corrobora o resultado das análises metalográficas, onde identificou-se a reação deste com a matriz e consequente formação de sulfeto de Fe.

Figura 40: Difratograma das amostras Fe + 9% MoS₂ e desta composição com a adição de 5,0 ou 7,5% de grafite ou h-BN sinterizadas em (A) 825 °C (B) 850 °C e (C) 1150 °C.



Fonte: próprio autor.

A identificação de todas as fases formadas nas amostras sinterizadas em diferentes temperaturas é mostrada na Tabela 13. É possível verificar que há influência do teor de grafite ou h-BN para as amostras sinterizadas em 825 °C. Para as amostras com menor teor de outros lubrificantes (5% em volume) as fases formadas são as mesmas da amostra contendo apenas Fe+9% MoS₂ (porém a intensidade relativa dos picos é diferente, vide Figura 40), mais a fase C ou h-BN (hexagonal).

Tabela 13: Identificação de fases nas amostras Fe + 9% MoS₂ e desta composição com a adição de 5,0 ou 7,5% de grafite ou h-BN sinterizadas em 825 °C, 850 °C e 1150 °C.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)		
	825	850	1150
Fe + 9% MoS ₂	Fe α 06-0696 MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379	Fe α 06-0696 FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442 FeS 80-1027	Fe α 06-0696 FeS 80-1027
Fe + 9% MoS ₂ + 5,0% C	Fe α 06-0696 C 26-1080 MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379	Fe α 06-0696 C 26-1080	Fe α 06-0696 FeS 80-1027 Fe ₃ C 34-0001 Mo ₂ C 11-0680
Fe + 9% MoS ₂ + 7,5% C	Fe α 06-0696 C 26-1080 MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442	MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442	Fe α 06-0696 C 26-1080 FeS 80-1027 Fe ₃ C 34-0001 Mo ₂ C 11-0680
Fe + 9% MoS ₂ + 5,0% h-BN	Fe α 06-0696 h-BN 34-0421 MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379	Fe α 06-0696 h-BN 34-0421	Fe α 06-0696
Fe + 9% MoS ₂ + 7,5% h-BN	Fe α 06-0696 h-BN 34-0421 MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442	MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442	h-BN 34-0421 FeS 80-1027

* número de identificação do cartão, base PDF2-2004. Fonte: próprio autor.

Para as amostras sinterizadas em alta temperatura (1150 °C) é confirmada a formação de sulfeto de Fe para todas as amostras, ou seja, a adição de grafite e h-BN retarda a reação, mas não a impede (conforme já havia sido mostrado na análise microestrutural). A presença da fase

carbono (hexagonal) só é identificada na amostra contendo 7,5% enquanto o h-BN encontra-se presente para ambos os teores. Nas amostras com adição de grafite identifica-se ainda a formação de cementita e de uma reação entre o Mo (oriundo da reação do MoS_2 com a matriz) e o grafite adicionado, formando um carbeta de Mo. Este tipo de reação é reportada por outros autores^{89,151,152}.

Conclui-se que a adição de ambos os lubrificantes estudados (grafite e h-BN) é benéfica e retarda a reação do MoS_2 com a matriz. No tópico 'Influência de outros lubrificantes II' são avaliadas as propriedades tribológicas dos compósitos produzidos contendo MoS_2 +grafite e MoS_2 +h-BN.

Como principais conclusões da Fase I encontram-se:

- I. A temperatura influenciou de forma preponderante na reação do MoS_2 com a matriz ferrosa, sendo a temperatura limite de sinterização, acima da qual não existe mais MoS_2 , para uma composição contendo Fe+9% MoS_2 , de 825 °C;
- II. A taxa de aquecimento não apresentou influência e, portanto, deduz-se que a cinética da reação seja muito rápida;
- III. O uso de um pó de Fe de menor tamanho de partícula influenciou negativamente na reação, havendo um maior consumo de MoS_2 ;
- IV. A adição de grafite ou h-BN retardou a reação. Isto se deve à alteração da solubilidade de Mo e de S na matriz ferrosa, ocasionada pela dissolução de átomos de boro e carbono provenientes do h-BN, bem como, por átomos de carbono provenientes da grafita.

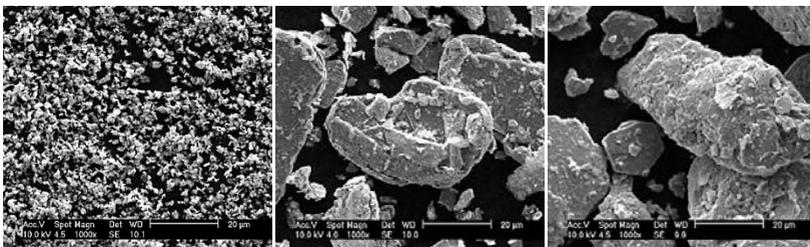
7.3. Fase II: Compósito autolubrificante contendo MoS₂

7.3.1. Influência do tipo de MoS₂

No mestrado de Furlan² foi estudada a reação em misturas contendo 9% em volume de MoS₂ de dois diferentes tamanhos de partícula (d₅₀): 1,5 e 20 μm (JetLube e Chemetall, respectivamente). A análise do núcleo das amostras apresentou resultados similares em relação à composição química das fases via EDS para ambos os bissulfetos estudados. Entretanto, a análise da superfície das amostras, que é o local onde são realizados os ensaios tribológicos, apresentou diferenças entre os diferentes tamanhos de partícula. Neste caso, as amostras do bissulfeto mais fino apresentaram a presença de sulfeto de Fe em 850 °C. Por outro lado, as análises do bissulfeto de maior tamanho de partícula mostraram a presença do sulfeto de Fe apenas na temperatura de 950 °C. Outra característica do MoS₂ de maior tamanho de partícula foram os teores não homogêneos de Mo na matriz (para a amostra sinterizada em 1150 °C) o que indica que para estas amostras a homogeneização do Mo (oriundo da reação) é prejudicada.

Desta forma concluiu-se que o aumento do tamanho de partícula do MoS₂ não impede a ocorrência da reação, mas influi nos produtos formados e leva a uma maior heterogeneidade do elemento químico Mo no volume do material. No estudo realizado por Tsuya *et al.*¹¹¹ o uso de um maior tamanho de partícula do MoS₂ possibilitou a obtenção de melhores propriedades tribológicas do que o uso de um pó de MoS₂ mais fino. Esta abordagem visou avaliar o comportamento tribológico e mecânico de misturas contendo diferentes tipos de MoS₂ (Figura 41): JetLube (d₅₀=1,5 μm), Chemetall (d₅₀=20 μm) e Molykote (d₅₀=32 μm).

Figura 41: Partículas dos diferentes tipos de MoS₂ estudados (A) JetLube (B) Chemetall (C) Molykote. MEV-SE.



-A-

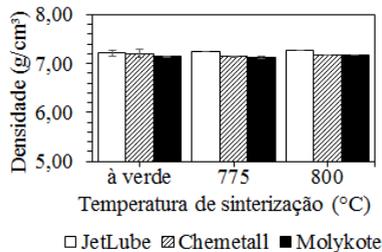
-B-

-C-

Fonte: próprio autor.

As amostras produzidas com os bissulfetos de menor tamanho de partícula (JetLube e Chemetall) apresentam valores de densidade a verde levemente maiores (Figura 42). Entretanto, se o desvio padrão associado for considerado, nota-se que todas as amostras apresentam densidades a verde muito similares. Para todas as amostras a densidade é definida já na etapa de compactação e como o ciclo de sinterização é realizado em baixa temperatura, há pouca densificação associada a esta etapa (compare os resultados de densidade a verde e sinterizados).

Figura 42: Densidade das amostras de Fe + 9% MoS₂ produzidas com diferentes tipos de MoS₂.

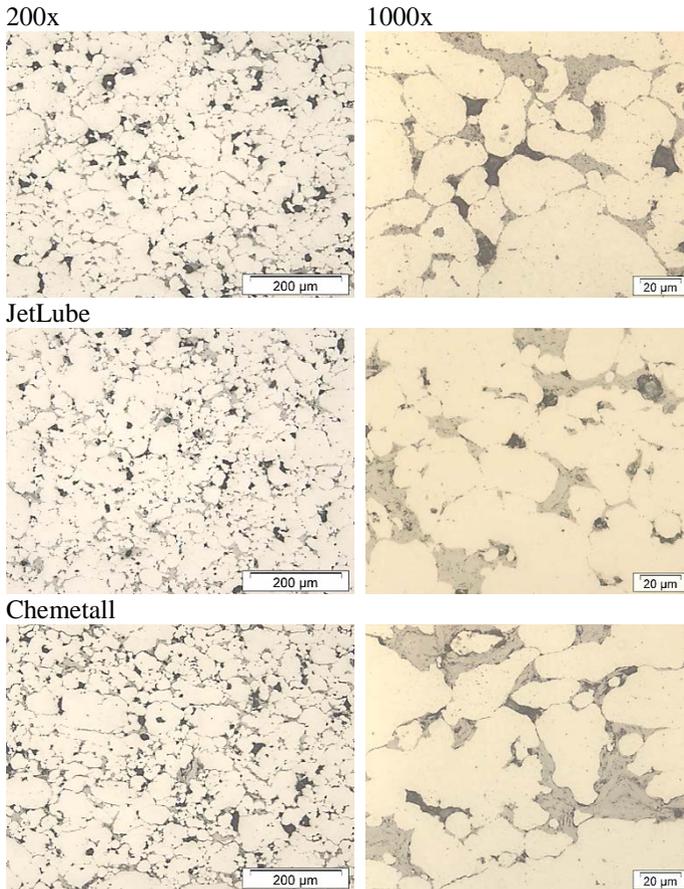


Fonte: próprio autor.

As microestruturas apresentam-se também muito similares para todos os MoS₂ estudados (Figura 43). Não foram observadas diferenças em relação a possível formação de novas fases e todas as amostras apresentam matriz ferrítica e a presença do MoS₂ e poros. Nos reservatórios de MoS₂ do tipo Molykote é possível visualizar o aspecto lamelar deste.

Durante a compactação o MoS₂ se aloja entre os interstícios formados pelas partículas de Fe e para o MoS₂ do tipo JetLube isto é muito pronunciado já que ele parece envolver as partículas de Fe, estando mais espalhado no volume. Isto pode ser benéfico do ponto de vista tribológico, pois neste caso o livre caminho médio entre os reservatórios de MoS₂ seria menor, porém pode ser bastante prejudicial durante a sinterização, dificultando a formação de *necks* e consequentemente influir negativamente nas propriedades mecânicas.

Figura 43: Microestruturas das amostras de Fe + 9% MoS₂ produzidas com diferentes tipos de MoS₂ sinterizadas em 800 °C.



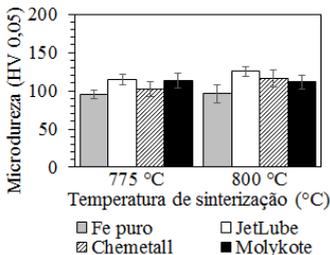
Molykote
Fonte: próprio autor.

A variação de microdureza da matriz (Figura 44) não apresentou nenhuma tendência e todas as amostras apresentaram valores de microdureza superiores ao Fe puro processado sob as mesmas condições. Considerando-se os desvios padrões associados, verifica-se que os valores são similares, ou seja, o tipo de MoS₂ parece não influir neste aspecto. A temperatura de sinterização de 800 °C provê valores de microdureza ligeiramente maiores, em média, do que a temperatura de 775 °C, comportamento já esperado e associado ao início da reação do

MoS₂ com a matriz e consequente difusão de Mo na matriz ferrosa, endurecendo-a por formação de solução sólida.

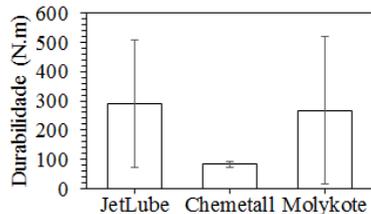
Apesar dos resultados de densidade, microestrutura e microdureza apresentarem resultados similares, o desempenho tribológico das peças é afetado pelo tipo de MoS₂ utilizado (Figura 45). Durante estes ensaios verificou-se a grande instabilidade das amostras, com o alto desvio padrão associado às amostras contendo MoS₂ Molykote ou JetLube e a dificuldade em diferenciá-las. A amostra que claramente apresentou menor desempenho foi aquela com MoS₂ Chemetall, que pode estar relacionada a pureza deste ser menor do que os outros dois tipos de MoS₂¹⁵³. Entretanto, não era possível apenas com esses dados, diferenciar os outros dois tipos de MoS₂.

Figura 44: Microdureza da matriz das amostras de Fe + 9% MoS₂ produzidas com diferentes tipos de MoS₂.



Fonte: próprio autor.

Figura 45: Durabilidade das amostras de Fe + 9% MoS₂ produzidas com diferentes tipos de MoS₂ sinterizadas em 775 °C.



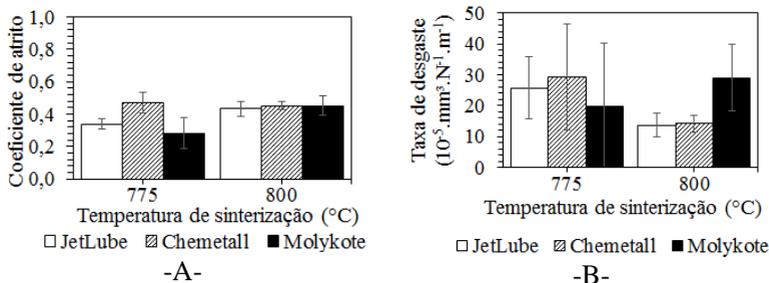
Fonte: próprio autor.

Optou-se então por realizar testes com carga constante, monitorando o coeficiente de atrito médio das amostras bem como o desgaste. Neste caso, obtém-se um valor de taxa de desgaste que corresponde ao volume desgastado da pista do ensaio tribológico de acordo com a carga aplicada e o tempo do ensaio (e consequentemente distância de deslizamento).

O coeficiente de atrito médio (Figura 46-A) é muito similar para as amostras sinterizadas em 800 °C. Para as amostras sinterizadas em 775 °C o MoS₂ Chemetall claramente apresenta o menor desempenho (bem como nos ensaios de durabilidade), porém, novamente não é possível diferenciar os bissulfetos JetLube (menor tamanho de partícula) e Molykote. Note-se que todas as amostras apresentam um coeficiente de atrito médio maior do que o limite considerado autolubrificante neste trabalho (0,2). As amostras com os diferentes tipos de MoS₂ apresentaram comportamentos diversos em relação à taxa de desgaste (Figura 46-B).

Para as amostras com MoS₂ do tipo Chemetall e JetLube é possível verificar uma diminuição no desgaste de acordo com o aumento da temperatura de sinterização de 775 para 800 °C.

Figura 46: (A) Coeficiente de atrito e (B) taxa de desgaste das amostras de Fe + 9% MoS₂ produzidas com diferentes tipos de MoS₂.

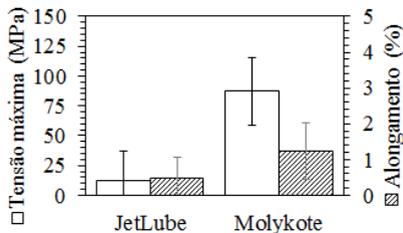


Fonte: próprio autor.

É possível verificar ainda que para a temperatura de 800 °C a amostra do tipo Molykote apresenta o menor desempenho e que para a temperatura de 775 °C os desvios padrões associados são altos o que dificulta a distinção de desempenho entre as amostras do tipo JetLube e Chemetall.

Devido a estes resultados foram realizados ensaios de tração das amostras do tipo JetLube e Molykote sinterizadas em 775 °C com matriz de Fe+0,6% em massa de P (a escolha desta matriz será justificada no tópico seguinte ‘Influência da composição química da matriz’). Ao avaliar-se os resultados de resistência à tração (Figura 47) fica claro a superioridade do MoS₂ Molykote frente ao JetLube e comprova-se aquilo que já havia sido exposto durante as análises metalográficas.

Figura 47: Resistência à tração e alongamento das amostras de Fe + 9% MoS₂ produzidas com diferentes tipos de MoS₂.



Fonte: próprio autor.

O MoS₂ JetLube por ser muito fino ($d_{50}=1,5 \mu\text{m}$) acaba por envolver as partículas de Fe (vide esquema na Figura 26-C) e muito provavelmente dificulta a sinterização das amostras, interpondo-se como uma película fina entre as partículas de Fe. Como resultado disto, mantém-se um baixo grau de continuidade da matriz ferrosa (fase resistente do compósito) durante a sinterização, o que influi de forma muito negativa nas propriedades mecânicas do sinterizado, sendo que a tensão máxima média apresentada é cerca de 7x menor do que o MoS₂ Molykote.

Conclui-se, portanto, que o tipo de MoS₂, com diferentes tamanhos de partícula, possui influência nos resultados tribológicos, com o pior desempenho sendo o do MoS₂ Chemetall, e diferença notável na resistência à tração, sendo o melhor resultado apresentado pelo MoS₂ Molykote. Após estes resultados optou-se por prosseguir a pesquisa com este MoS₂ e todas as amostras das abordagens seguintes foram produzidas com ele.

7.3.2. Influência da composição química da matriz

Conforme o exposto na introdução do tópico ‘Influência de outros lubrificantes I’, optou-se como forma de possível blindagem do MoS₂ o desenvolvimento de uma solução de barreira químico-física através da adição de outros lubrificantes sólidos e elementos de liga (para maiores detalhes, ver introdução do tópico citado). Após os resultados benéficos obtidos pela adição concomitante de grafita ou h-BN ao pó de ferro + 9%MoS₂ iniciou-se a segunda fase do estudo, a introdução de outros elementos de liga na matriz ferrosa.

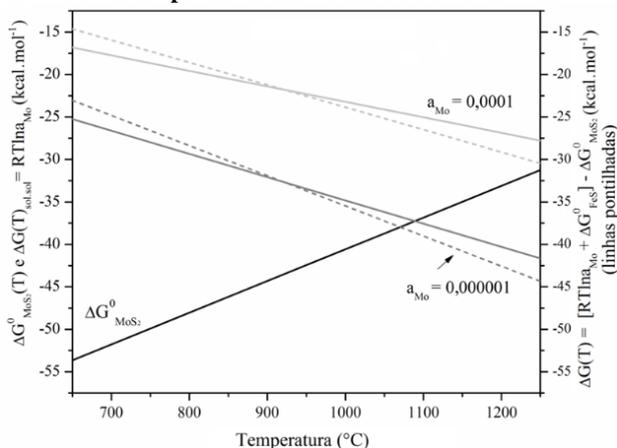
A atividade de um elemento químico em solução sólida irá depender não apenas da sua fração molar, mas também do coeficiente de atividade que basicamente representa a interação entre os átomos na solução sólida. Além disso, a adição de um elemento de liga que irá difundir na matriz ferrosa, poderá contribuir para que a energia livre resultante no sistema seja menor (em valor absoluto) do que em um sistema que contenha apenas Fe e MoS₂. A magnitude desta contribuição irá variar com o coeficiente de atividade dos elementos e também com a temperatura.

Considerando o sistema Fe+MoS₂ e a adição de um elemento qualquer que não reaja com o MoS₂, é possível estimar a influência desta adição no somatório de energia do sistema. Neste caso, deve-se considerar que o valor absoluto da energia livre associada à dissolução do elemento de liga cresce com o aumento da temperatura, enquanto a energia livre de

formação do composto (MoS_2) diminui em valor absoluto. Ou seja, a dissolução do elemento de liga é beneficiada com o aumento da temperatura de sinterização, enquanto que a estabilidade do composto diminui. Tomando como exemplo apenas a atividade do elemento Mo (oriundo do MoS_2), é possível verificar que modificações no valor de atividade deste elemento (Figura 48), causadas pela adição de outro elemento de liga, alteram o somatório de energias envolvidas no sistema.

Espera-se, portanto, que a adição de elementos de liga na matriz modifique o coeficiente de atividade do Mo, Fe e S (elementos envolvidos na reação). A criação de uma barreira ocorrerá apenas, e somente se, esta modificação for benéfica. Isto significa que nem todo elemento adicionado possibilitará a criação de uma barreira química (ou seja, termodinâmica), podendo até mesmo piorar a situação fazendo com que a reação do MoS_2 com a matriz seja beneficiada.

Figura 48: Energia livre de Gibbs de formação do MoS_2 e difusão do Mo (linhas sólidas) e o somatório da energia livre (linhas pontilhadas) de acordo com a temperatura e atividade do elemento Mo.

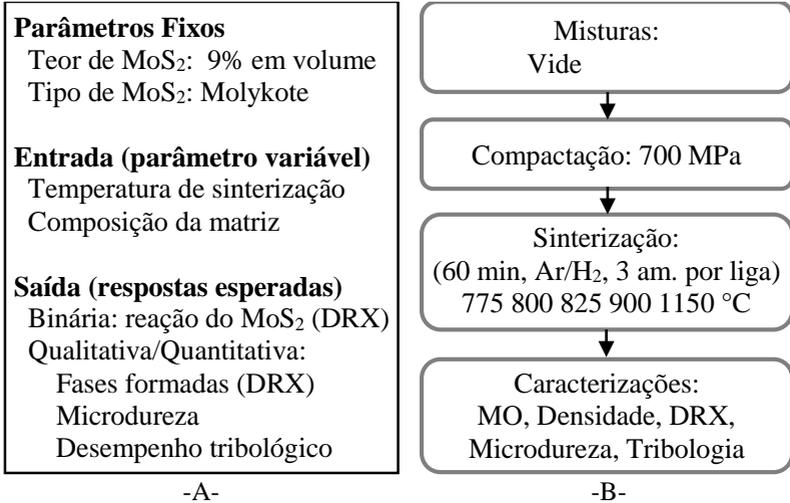


Os valores de atividade expostos no gráfico acima foram escolhidos arbitrariamente. Fonte: próprio autor.

Esta abordagem (Figura 49) visou identificar e explicar as possíveis modificações causadas pela adição de elementos de liga e se estas adições alteram/influenciam a reação do MoS_2 com a matriz durante a sinterização. A escolha dos elementos se deu devido a estudos e *reviews* realizados por outros autores^{27,28,99,102,119,154}, atentando para o fato de haver no grupo elementos com alta (C e P), média (Ni e Mo) e baixa (Cr)

tendência em aumentar a microdureza da ferrita¹⁵⁵, além de elementos estabilizadores da ferrita (P, Mo e Cr) e austenita (Ni, C).

Figura 49: (A) parâmetros de entrada e respostas esperadas (B) Fluxograma básico da abordagem ‘Influência da composição química da matriz’.



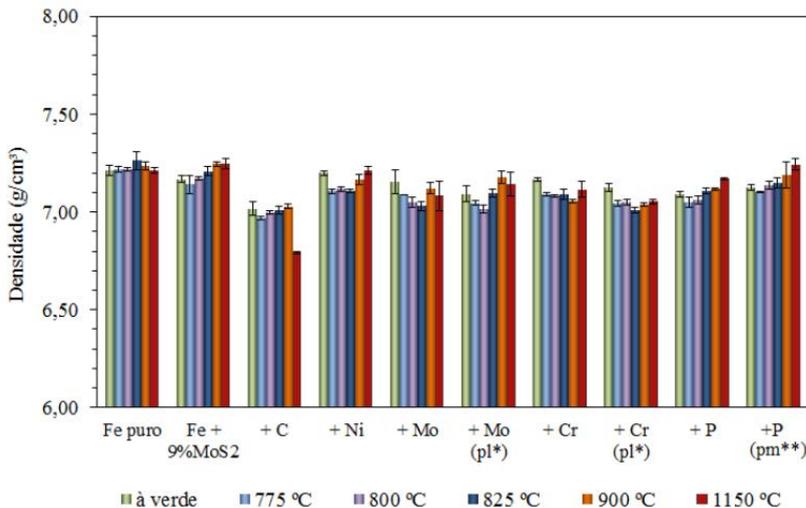
Fonte: próprio autor.

O gráfico relativo às densidades das amostras (nos estados a verde e sinterizado) encontra-se exposto na Figura 50. É possível observar que, assim como em outras abordagens, a densificação das amostras ocorre majoritariamente durante a etapa de compactação (há pouco ganho de densidade na sinterização).

Não há ainda uma tendência clara com relação à densidade e às diferentes temperaturas de sinterização praticadas, mas para quase todas as ligas (exceto na amostra +C) ocorre um aumento de densidade com a temperatura. A densidade de todas as amostras contendo grafite é ligeiramente inferior a das outras ligas, devido ao uso do elemento de baixa densidade ($C = 2,27 \text{ g/cm}^3$). A amostra sinterizada em 1150 °C apresenta um valor inferior ao de densidade a verde, devido à uma expansão no diâmetro das amostras.

As amostras contendo Cr, Ni, Mo e P apresentaram valores de densidade a verde e sinterizadas sempre ligeiramente inferiores à amostra padrão (Fe + 9%MoS₂). Ainda assim, considerando-se o desvio padrão, pode-se dizer que a adição de elementos de liga não influencia significativamente na densificação.

Figura 50: Densidade das amostras com adições de diferentes elementos de liga de acordo com a temperatura de sinterização.

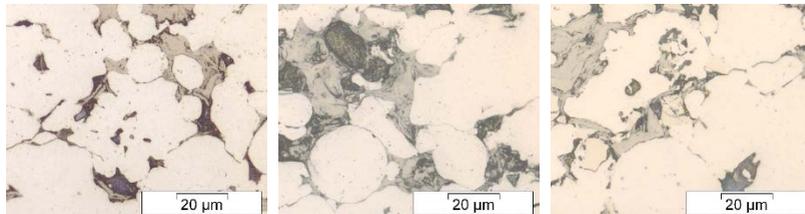


Teor fixo de 9% em volume de MoS₂, exceto na amostra de Fe puro.

*pó pré-ligado **pó pré-misturado. Fonte: próprio autor.

A análise microestrutural mostra pouca diferença entre as amostras sinterizadas entre 775 e 825 °C, ou seja, para estas temperaturas a adição de elementos de liga não influencia na morfologia dos reservatórios de MoS₂, conforme exemplos da Figura 51. Para as amostras +Mo e +C notou-se uma tendência maior para o “arrancamento” das partículas de MoS₂ durante a preparação metalográfica, o que pode indicar uma menor aderência destas com a matriz.

Figura 51: Exemplos de microestruturas sinterizadas em 800 °C mostrando a não alteração na morfologia dos reservatórios de MoS₂.



Fe+9%MoS₂

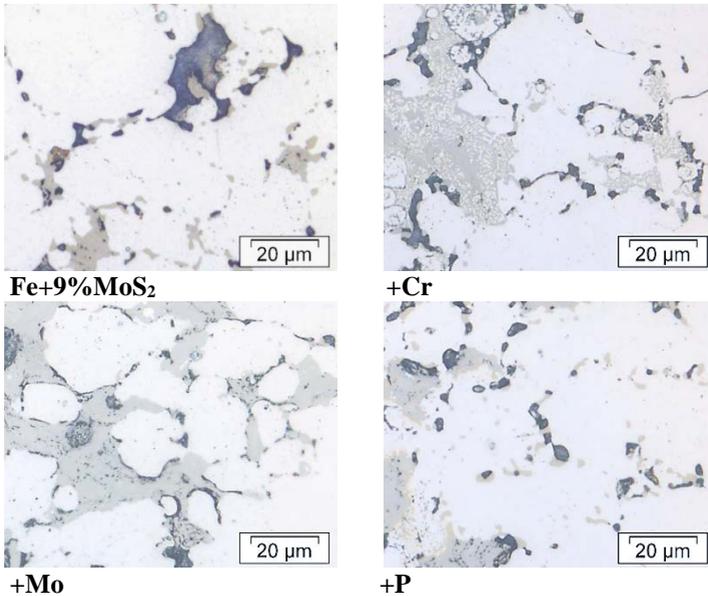
+Mo(pl*)

+P

MO. *pó pré-ligado. Teor fixo de 9% de MoS₂. Fonte: próprio autor.

Para a temperatura de 900 °C (Figura 52) é possível verificar uma mudança na coloração do sulfeto bem como a formação de partículas (possivelmente sulfetos de Fe) para as amostras +Ni e +P. Já nas amostras +Mo e +Mo(pl) se torna muito difícil localizar estas partículas e a mudança na coloração o sulfeto é menos pronunciada, o que indica a possível formação preferencial de um outro tipo de sulfeto ao invés do sulfeto de Fe. Isto também ocorre nas amostras +Cr e +Cr(pl) onde são identificadas, neste caso, partículas de coloração acinzentada e tamanho reduzido, indicando possivelmente sulfetos de diferente composição.

Figura 52: Exemplo de microestruturas sinterizadas em 900 °C demonstrando a reação do MoS₂ que origina outros sulfetos.



Teor fixo de 9% em volume de MoS₂. MO. Fonte: próprio autor.

Na amostra +Ni e +Mo(pl) identifica-se ainda a presença de diversos novos contornos de grão (Figura 53), o que pode indicar a difusão dos elementos de liga para a matriz ferrosa criando novos contornos, e para a amostra +C a presença de perlita (Figura 53).

Nas baixas temperaturas de sinterização praticadas (775 a 900 °C), é possível notar, claramente nas amostras +Cr e +Ni e sutilmente nas amostras +Mo e +P, a presença de partículas que permanecem isoladas, conforme exemplo da Figura 54, sendo esta dos elementos adicionados

em mistura, havendo certa interdifusão, porém não é alcançada uma homogeneização pronunciada. Isto significa que, para estas temperaturas, os elementos não são capazes de difundir-se em toda a extensão da amostra, devido, logicamente, ao baixo coeficiente de difusão nesta temperatura.

Figura 53: Microestruturas das amostras +Ni, +C e +Mo(pl) sinterizadas em 900 °C.

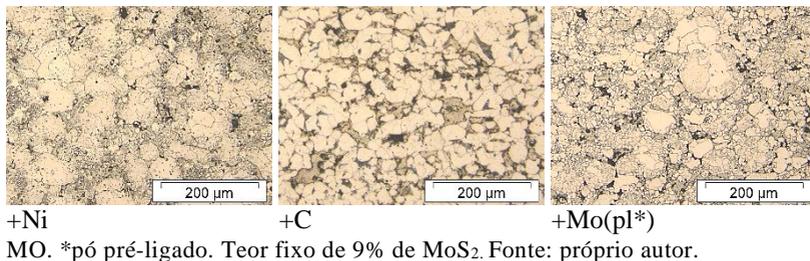
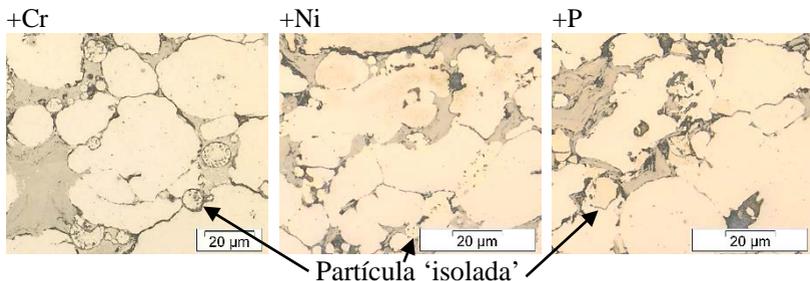


Figura 54: Exemplo de microestruturas nas quais o elemento adicionado permanece isolado após a sinterização em 800 °C.



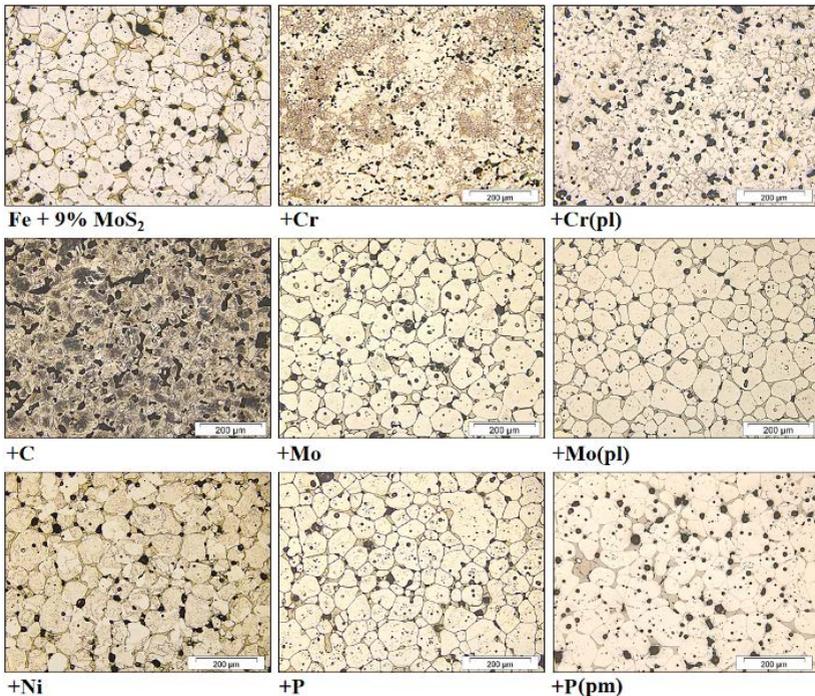
Este é um dos motivos pelos quais optou-se também pelo estudo de pós pré-ligados, substituindo de forma total os pós da matriz ferrosa, em relação a manter o MoS₂ estável (sem reagir) e propriedades.

Como no pó pré-ligado o elemento de liga já está homogeneizado ao longo do volume das partículas de pó, é assegurado que o elemento de liga esteja disponível em todo o entorno da partícula de pó de MoS₂. Diferentemente, quando da utilização de misturas de pós, as partículas dos elementos de liga misturados na forma elementar, devido ao seu tamanho, se alojam preferencialmente próximo aos reservatórios de MoS₂ (vide Figura 54). Neste caso, haverá um excesso de concentração do elemento próximo a estas partículas e, conseqüentemente, próximo ao

MoS₂. Estudos anteriores^{156,157} também relatam variação de propriedades em aços sinterizados devido à utilização de pós pré-ligados.

Nas amostras sinterizadas em 1150°C é possível visualizar diferenças na morfologia dos sulfetos e sua distribuição na matriz (Figura 55). Nota-se ainda a formação de fase líquida nas amostras (já esperada) e, com exceção das amostras contendo Cr, estas apresentam a microestrutura típica da amostra padrão de Fe + 9% MoS₂ sinterizada em 1150 °C que contem sulfeto de Fe (tópico ‘Influência da temperatura’).

Figura 55: Microestruturas das amostras com diferentes elementos de liga sinterizadas em 1150 °C.



pl=pó pré-ligado pm=pó pré-misturado. Teor fixo de 9% em volume de MoS₂. MO, ataque com Nital 5%. Fonte: próprio autor.

A amostra +Cr apresenta uma microestrutura não homogênea, com ilhas de sulfetos localizadas em regiões que correspondem à localização original das partículas de FeCr adicionadas na mistura. Este comportamento não é observado no pó pré-ligado. Ambas as amostras

contendo Cr apresentam sulfetos globulares, diferindo muito dos sulfetos encontrados em todas as outras amostras.

A adição de P parece ter afetado a distribuição dos sulfetos na matriz, comportamento que é possivelmente associado à formação de fase líquida devido ao eutético Fe-P em 1049 °C.

Nas amostras contendo C é observada a formação de uma estrutura bainítica, devido à difusão concomitante do C e do Mo (oriundo da reação) para a matriz.

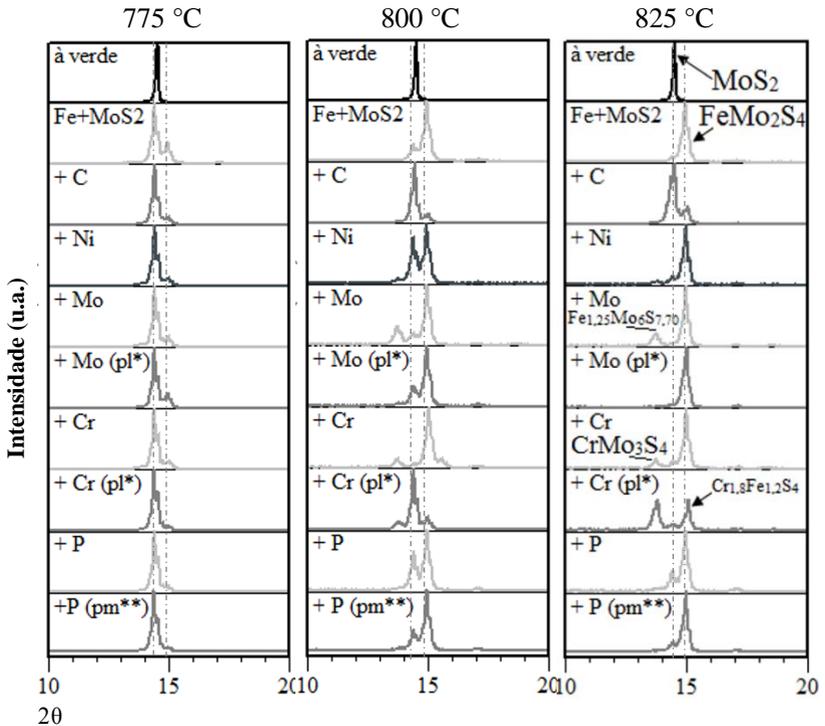
Como o objetivo do trabalho é manter as partículas do lubrificante MoS₂ sem reagir, e, portanto, disponível para lubrificação, possivelmente as amostras sinterizadas em 900°C e 1150°C não são adequadas, devendo-se analisar, entretanto, os resultados de DRX (Figura 56 e Figura 57). Nestes gráficos é apresentado uma ampliação da região de interesse: os picos mais intensos dos sulfetos de Mo, Mo-Fe, Cr-Fe e Cr-Mo. Uma versão completa dos difratogramas, com todos os picos identificados é encontrada no Apêndice (Figura 136, Figura 137, Figura 138, Figura 139, Figura 140 e Figura 141).

É importante citar que em amostras contendo MoS₂ há um alinhamento preferencial do MoS₂, o que causa um alinhamento do plano de difração 0 0 2 (localizado em $d=6,1553\text{Å}$) que é o pico de maior intensidade (para o PDF 37-1492). Desta forma, a intensidade dos picos não pode ser considerada em seu valor absoluto, o que acaba por exacerbar a intensidade do pico em questão. Ainda assim, todas as amostras desta abordagem foram preparadas de forma idêntica, sinterizadas em ciclos alternados, e tomou-se o cuidado de, durante a difração de raios X, realizar os ensaios de forma subsequente com exatamente os mesmos parâmetros, tanto de preparação da amostra quanto do próprio aparelho (posicionamento, fendas, voltagem, corrente e etc.). Isto possibilita uma comparação qualitativa entre as amostras.

As amostras sinterizadas em 775 °C apresentam comportamento muito similar, tanto em relação às fases formadas quando em relação à intensidade relativa dos picos principais.

Já em 800 °C é possível verificar que a adição de C, Ni, Cr (na forma de pó pré-ligado) e P (na forma de pó portador de liga) influenciam benéficamente na reação do MoS₂ com a matriz, evitando o consumo deste (em comparação com a amostra padrão de Fe + 9% MoS₂). Por outro lado, a adição de Cr e Mo na forma pura influencia negativamente e as amostras com adição de Mo (na forma pré-ligada) e P (na forma de pó pré-misturado) possuem comportamento muito similar a amostra padrão.

Figura 56: Análise via DRX das amostras com adições de diferentes elementos de liga sinterizadas em 775, 800 e 825 °C.



Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos. *pó pré-ligado **pó pré-misturado. Fonte: próprio autor.

Ao elevar-se a temperatura para 825 °C o pico relativo ao MoS_2 torna-se quase que imperceptível tanto na amostra padrão, bem como nas amostras em que foram adicionados Ni, Cr ou P (pré-misturado). Esta fase já não é encontrada para as amostras contendo Mo. Torna-se claro, neste caso, que as amostras contendo adição de C e P (pó portador), esta primeira em maior intensidade, são as mais eficazes em manter o MoS_2 sem reagir.

Entende-se aqui que esta eficácia esteja ligada não apenas a questões de balanço energético e atividade do elemento (vide introdução desta abordagem), mas também a uma possível barreira proporcionada pela difusão e solubilização dos átomos de C e P na matriz ferrosa, formando solução sólida intersticial e substitucional^{144,158}, respectivamente. Neste caso, o tamanho dos átomos pode ser um fator importante no

impedimento da reação, pois ambos os átomos possuem raios atômicos reduzidos, em comparação a outros elementos, estando mais próximos ao tamanho do átomo de S (Tabela 11).

Tabela 14: Raio atômico dos elementos utilizados na abordagem ‘Influência da composição química da matriz’.

Elemento	Raio atômico (pm)
Fe	156
S	88
C	67
Ni	149
Cr	166
Mo	190
P	98

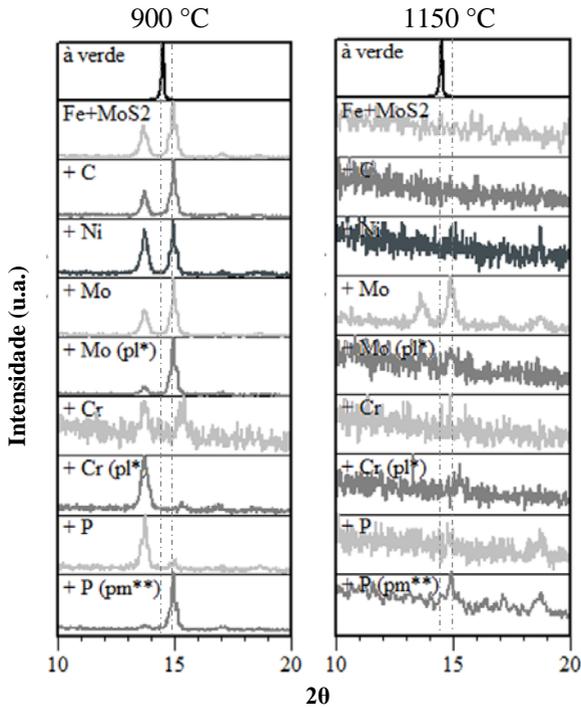
Fonte: www.periodictable.com

Conforme explicado na introdução deste tópico, uma das formas de geração de novas fases de sulfetos é através da difusão do S para a matriz ferrosa. Parece também importante a localização das partículas originais dos elementos de liga adicionados em mistura haja vista que as amostras contendo P na forma de pó portador e de pó misturado apresentam comportamento ligeiramente diferente quando sinterizadas em 825 °C e totalmente diferente quando sinterizadas em 900 °C (vide Figura 57).

Em 900 °C nenhuma das amostras apresenta mais MoS₂ após a sinterização, mas a amostra +P apresenta uma maior intensidade do pico relativo à fase Fe_{1,25}Mo₆S_{7,70} (8%Fe 66%Mo e 26%S em massa) do que o pico relativo à fase FeMo₂S₄ (15%Fe 51%Mo 34%S em massa), mais proeminente nas outras amostras. Wada *et al.*¹⁶⁰ identifica este último como sendo mais estável em temperaturas acima de 700 °C. Sabendo que a reação também ocorre pela difusão de Fe dentro dos antes reservatórios de MoS₂, é possível supor que o P retarde a reação, corroborando os resultados encontrados em 825 °C.

Para a temperatura de 1150 °C a adição de Mo puro (+Mo) e P (+P e +P(pm)) favorece a formação dos sulfetos mistos Fe_{1,25}Mo₆S_{7,70} e FeMo₂S₄, em contraste a todas as outras amostras que apresentam apenas o já conhecido sulfeto de Fe (FeS) em uma matriz ferrítica (Fe).

Figura 57: Análise via DRX das amostras com adições de diferentes elementos de liga sinterizadas em 900 e 1150 °C.



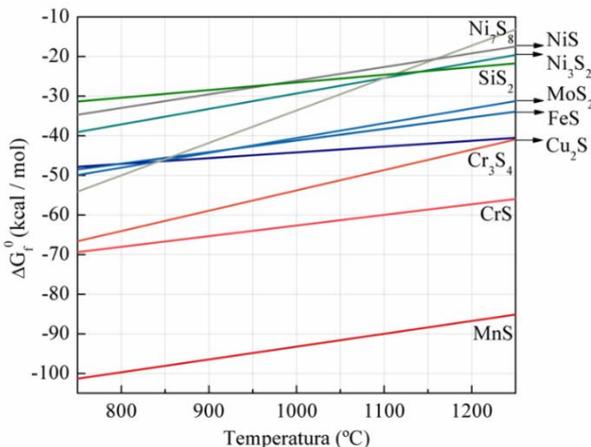
Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos. *pó pré-ligado **pó pré-misturado. Fonte: próprio autor.

Para as amostras contendo Cr, sinterizadas em 900 e 1150 °C, são encontrados sulfetos mistos de Fe e Cr (Cr_2FeS_4 e $\text{Cr}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{S}_4$) e de Mo e Cr (CrMo_3S_4). A formação destes sulfetos ao invés dos sulfetos mistos de Fe e Mo ou sulfeto de Fe está associada a provável maior estabilidade. Analisando o diagrama de energia de formação dos compostos (

Figura 58) é possível verificar que sulfetos de Cr possuem maior estabilidade do que o FeS e o MoS_2 , para toda a faixa de temperaturas do diagrama (dentro da qual se encontram as temperaturas de sinterização empregadas). Desta forma, apesar de o diagrama não conter dados de sulfetos mistos, espera-se que sulfetos mistos contendo Cr e Mo ou Cr e Fe sejam mais estáveis do que aqueles contendo Fe e Mo. Isto significa que ao adicionar-se Cr (na forma de pó portador ou pré-ligado) a mistura formará preferencialmente estes sulfetos mistos contendo Cr e os sulfetos

mistos contendo Fe e Mo, comumente formados em outras amostras, não se formarão nestas.

Figura 58: Diagrama de energia de formação dos compostos para diferentes sulfetos.



Fonte: Elaborado com dados retirados de ¹³⁷⁻¹⁴⁰.

A identificação de todas as fases formadas nas amostras sinterizadas em diferentes temperaturas é apresentada na Tabela 15.

Através da análise dos resultados obtidos nas difrações de raios X conclui-se que os melhores elementos e temperaturas de sinterização, em termos de retardar a reação ou manter o MoS₂ sem reagir, seriam o C e P, para as amostras sinterizadas em 825 °C e C, P, Ni e Cr(pl) para as amostras sinterizadas em 800 °C. É necessário avaliar ainda se os outros sulfetos formados (sulfetos mistos) são lubrificantes, pois, caso o sejam, as amostras contendo Mo e Cr também se tornam interessantes.

Além de analisar como a adição de elementos de liga influencia em manter o MoS₂ sem reagir é necessário também avaliar outras propriedades das amostras, como a microdureza da matriz e o coeficiente de atrito. Isto deve-se ao fato de o comportamento tribológico ser uma propriedade dependente do sistema que é composto, basicamente, pelo contra corpo (e suas propriedades), a amostra (e suas propriedades), a atmosfera do ensaio, a carga utilizada, o tamanho da pista, a velocidade e o tempo de ensaio, entre outros. Isto significa que ao modificarem-se as propriedades da amostra, adicionando-se elementos de liga, modificar-se-á o sistema e o comportamento tribológico poderá ser totalmente alterado.

Nos ensaios realizados neste trabalho o contra corpo utilizado foi sempre uma esfera de aço AISI 52100 de mesmo fabricante e, portanto, considera-se que as propriedades do contra corpo foram constantes em todos os ensaios.

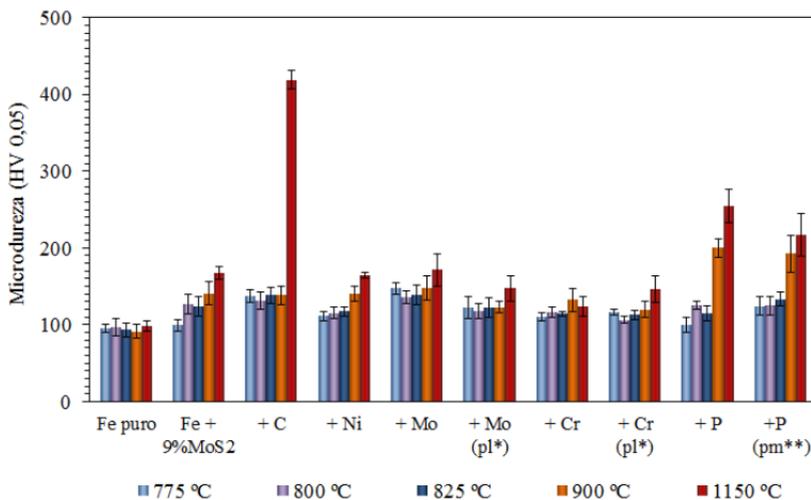
Tabela 15: Identificação de fases de acordo com a temperatura de sinterização e diferentes elementos de liga.

	775 °C	800 °C	825 °C	900 °C	1150 °C
Fe+ MoS₂	Fe α	Fe α	Fe α	Fe α	
	MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	FeMo ₂ S ₄	
	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}	
+ C	Fe α	Fe α	Fe α	Fe α	
	MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	FeMo ₂ S ₄	
	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}	Fe α
	C (hex)	C (hex)	C (hex)	C (hex)	FeS
+ Ni	F	Fe α	Fe α	Fe ₇ C ₃	17-0333
	MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	Fe α	
	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	MoS ₂	FeMo ₂ S ₄	
	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}				
	Fe _{10,8} Ni	Fe _{10,8} Ni	Fe _{10,8} Ni	FeS	
+ Mo	Fe α	Fe α	Fe α	Fe α	
	MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	FeMo ₂ S ₄	
	FeMo ₂ S ₄				
	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}	Fe α	
	MoS ₄	MoS ₄	MoS ₄	FeMo ₂ S ₄	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}
+ Mo (pl)	Fe α	Fe α	Fe α	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}	
	MoS ₂	MoS ₂	FeMo ₂ S ₄		
	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄		
+ Cr	Fe α	Fe α	Fe α	Fe α	
	MoS ₂	MoS ₂	Cr _{0,03} Fe _{0,97}	Cr _{0,03} Fe _{0,97}	
	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	MoS ₂	CrMo ₃ S ₄	FeCr 34-0396
		CrMo ₃ S ₄	FeMo ₂ S ₄	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄	FeCrMo 09-0050
		Cr ₃ S ₄	CrMo ₃ S ₄	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄
		Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄	Cr ₂ FeS ₄	65-8993
+ Cr (pl)	Cr _{0,03} Fe _{0,97}				
	MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	CrMo ₃ S ₄	Cr _{0,03} Fe _{0,97}
	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄	Cr ₂ FeS ₄
	CrMo ₃ S ₄	CrMo ₃ S ₄	CrMo ₃ S ₄	Cr ₂ FeS ₄	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄
	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄	Cr _{1,8} Fe _{1,2} S ₄	Cr ₂ FeS ₄	80-1030
+ P	Fe α	Fe α	Fe α	Fe α	
	MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	FeMo ₂ S ₄	
	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄	Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}	
+ P (pm)	Fe α	Fe α	Fe α	Fe α	
	MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	FeMo ₂ S ₄	
	FeMo ₂ S ₄				
				Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70}	

Fonte: próprio autor.

Entre as propriedades da amostra, também chamada de corpo, que podem influenciar no comportamento tribológico encontram-se a quantidade de lubrificante (fixa nesta abordagem), a rugosidade superficial (que acredita-se ser definida pelo punção durante a compactação), a resistência mecânica e dureza (que são alteradas de acordo com os elementos de liga). Para esta última, estudos anteriores^{96,161} demonstraram que o coeficiente de atrito diminuiu com o aumento da dureza e resistência mecânica da matriz. Desta forma, entre as propriedades aqui analisadas encontram-se a microdureza da matriz (Figura 59) e dureza das amostras (Figura 62).

Figura 59: Microdureza da matriz das amostras com adições de diferentes elementos de liga de acordo com a temperatura de sinterização.

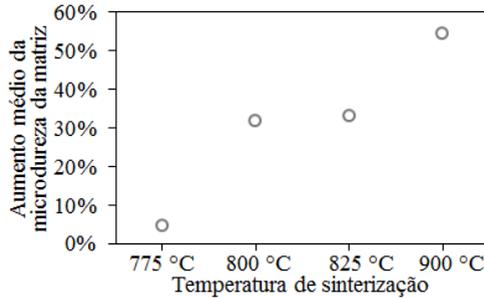


Teor fixo de 9% em volume de MoS₂, exceto na amostra de Fe puro.

*pó pré-ligado **pó pré-misturado. Fonte: próprio autor.

É possível notar, neste caso, que a amostra de Fe puro (sem adição de MoS₂) mantém sua microdureza da matriz praticamente constante, enquanto que a amostra contendo MoS₂ possui um aumento de microdureza da matriz de acordo com a temperatura, associado a reação do MoS₂ com a matriz, o que acaba por gerar a difusão de Mo para a matriz endurecendo-a via solução sólida. O aumento médio de microdureza da matriz (Figura 60), neste caso, é maior do que 30% para a temperatura de 800 °C, por exemplo.

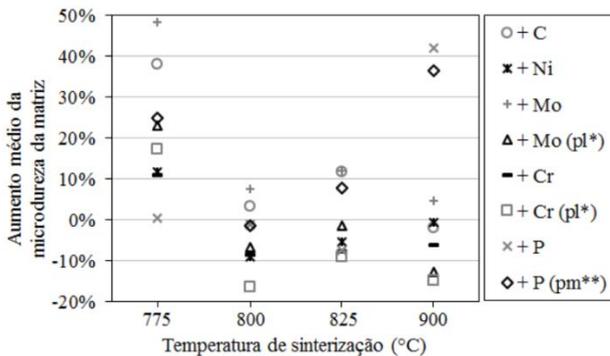
Figura 60: Aumento médio de microdureza da matriz para a amostra padrão (Fe+9%MoS₂) sinterizada em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

A Figura 61 mostra que a adição de elementos de liga aumenta a microdureza média da matriz em até 48% em relação à amostra padrão (Fe+9%MoS₂), mesmo para uma temperatura de sinterização considerada baixa (775 °C), porém algumas amostras apresentam valores abaixo da amostra padrão. Além disso, devido ao desvio padrão associado a estas medidas (que varia entre 2 e 13%), consideram-se nesta discussão apenas as variações superiores à 15%.

Figura 61: Aumento médio de microdureza para as amostras com adição de diferentes elementos de liga sinterizadas em diferentes temperaturas.



Teor de MoS₂ fixo em 9% em volume. *pó pré-ligado **pó pré-misturado. Fonte: próprio autor.

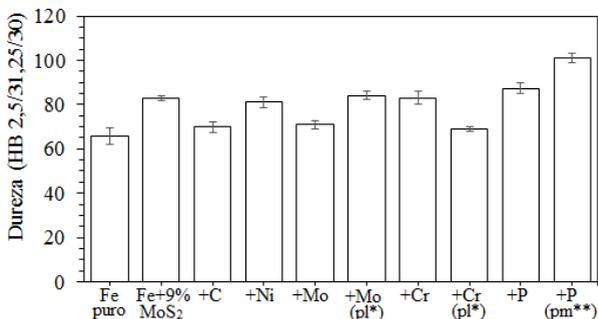
O aumento da microdureza média da matriz pode indicar a dissolução, ainda que não homogênea, destes elementos na matriz endurecendo-a via solução sólida. Isto torna-se claro nas amostras

contendo P (puro ou pré-ligado) sinterizadas em 900 °C, com um aumento de até 43% e na microdureza média da matriz. Na temperatura de 1150°C ocorre um aumento de dureza substancial para as amostras contendo C e P (visualizadas na Figura 61). Para a amostra com grafite sinterizada em alta temperatura (1150 °C) ocorre a formação de uma microestrutura bainítica (Figura 55) o que justifica o alto valor de microdureza.

Comparando-se os elementos de liga é possível verificar que o maior aumento é propiciado pela adição de C e Mo para as temperaturas mais baixas de sinterização (775 a 825 °C) e P para as temperaturas mais altas (900 e 1150 °C).

Já a dureza da amostra (Figura 62) apresenta comportamento variado, sendo o maior aumento propiciado pelo P (em ambas as formas) e Mo (pré-ligado) e o valor mais baixo foi obtido para a amostra contendo Cr (pré-ligado). Os valores encontram-se de acordo com outros estudos¹⁰⁶.

Figura 62: Dureza de amostras com adição de diferentes elementos de liga sinterizadas em 800 °C.

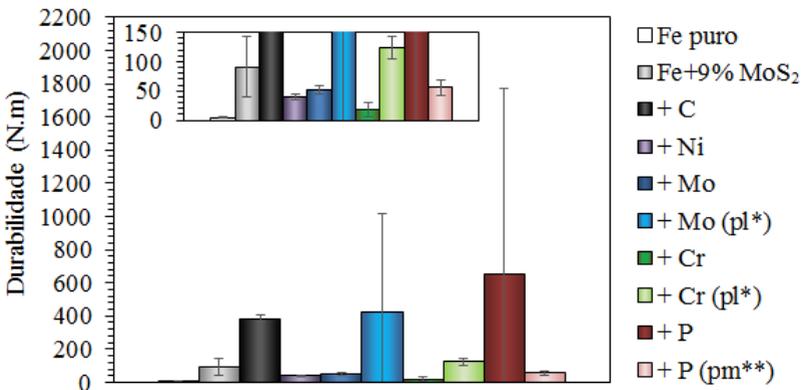


Teor de MoS₂ fixo em 9% em volume. *pó pré-ligado **pó pré-misturado. Fonte: próprio autor.

Inicialmente selecionaram-se, para os ensaios tribológicos, amostras sinterizadas em temperaturas nas quais o MoS₂ ainda encontrava-se presente na amostra (de acordo com análises de DRX - Figura 56 e Tabela 15), a saber: 775, 800 e 825 °C. Entretanto, para a temperatura de sinterização de 775 °C todas as amostras apresentam-se muito similares e neste caso, presumiu-se que a busca por uma diferenciação entre as amostras através do ensaio tribológico não seria possível. Em 825 °C algumas amostras apresentaram um pico muito discreto de MoS₂, como por exemplo a amostra +Ni, em contraste com a amostra +P. Desta forma,

acreditou-se que estas amostras apresentariam um desempenho muito inferior, pela provável pouca quantidade da fase MoS_2 devido ao consumo na reação e formação de outras fases de sulfetos, nomeadamente FeMo_2S_4 , que não possui caráter lubrificante. Foi escolhida então a temperatura intermediária de $800\text{ }^\circ\text{C}$ para os testes iniciais (Figura 63), onde todas as ligas foram testadas em ensaios de carga escalonada (ensaio de durabilidade). A durabilidade neste caso é definida como sendo a distância de deslizamento (m) multiplicada pela carga aplicada (N) à amostra no instante em que esta ultrapassa o limite de coeficiente de atrito considerado autolubrificante (0,2) neste trabalho.

Figura 63: Durabilidade das amostras com adição de diferentes elementos de liga sinterizadas em $800\text{ }^\circ\text{C}$.



Teor de MoS_2 fixo 9%. *pré-ligado **pré-misturado. Fonte: próprio autor.

É possível verificar que as amostras +C, +Mo(pl), +Cr(pl) e +P apresentaram desempenho superior à amostra padrão (Fe+9%MoS₂) enquanto que as amostras +Ni, +Mo, +Cr e +P(pm) apresentaram resultado inferior. Para algumas amostras há valores discrepantes de durabilidade entre pistas da mesma amostra, o que acabou por ocasionar um grande desvio padrão.

Através destes resultados iniciais é possível inferir que a quantidade de MoS_2 não reagido disponível para lubrificação é importante, mas não a única razão para definir se a amostra terá ou não um bom comportamento tribológico. A amostra +Ni, que apresentou resultados favoráveis na análise de DRX, apresenta um péssimo desempenho nos testes de durabilidade. Por outro lado, a amostra +Mo(pl) que não apresentava resultados tão favoráveis no DRX apresentou um bom

desempenho (se comparado à amostra padrão), ou seja, novamente exibe-se o caráter sistêmico da tribologia. Acredita-se que o mau desempenho apresentado pelas amostras +Ni, +Cr e +Mo esteja associado à liberação de partículas de Ni, Cr e Mo (vide Figura 54) no contato tribológico durante o deslizamento, devido à baixa ligação destas com a matriz, que são mais duras do que a matriz de Fe podendo originar um fenômeno de abrasão^{8,10}.

O desempenho diverso apresentado pelas amostras contendo P é possivelmente relacionado à forma de introdução do elemento na mistura. Na amostra +P(pm) é realizada a mistura das partículas de Fe_xP_y pela própria empresa, em misturadores industriais. Pressupõe-se que a empresa, por ser especialista na produção de pós metálicos, realize uma mistura mais eficiente (e possivelmente com maior energia e tempo) do que a realizada em escala laboratorial. O pó, já pré-misturado pela empresa é então adicionado ao MoS_2 e misturado em misturador do tipo Y durante 45 minutos. O mesmo tipo de misturador é utilizado para a amostra +P, porém neste caso são utilizadas partículas de Fe_3P e estas são misturadas ao pó de Fe e MoS_2 durante 45 minutos em misturador Y.

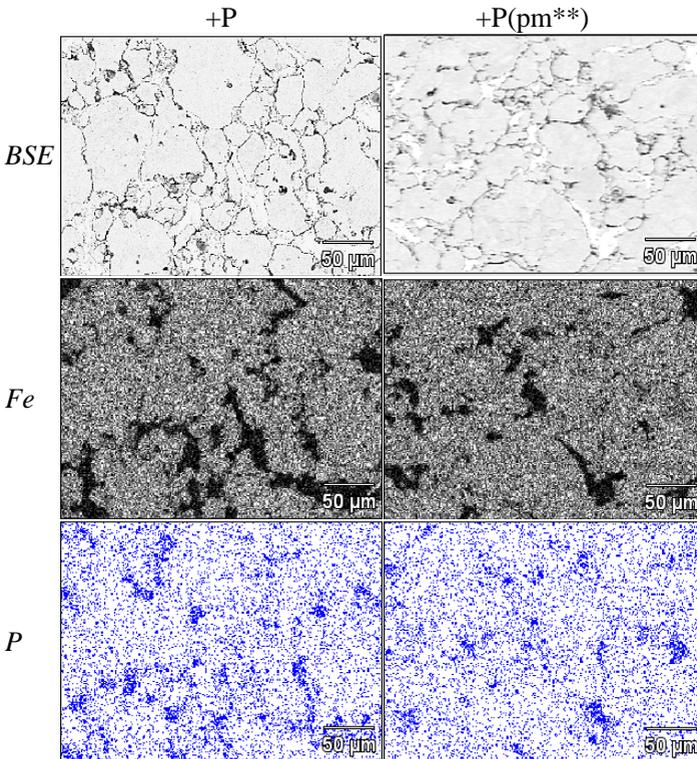
Procurou-se verificar, através de análises químicas via EDS no MEV, o teor de P e a localização das partículas de Fe_3P , tanto no pó inicial, quanto em amostras sinterizadas (800 e 1150 °C).

Para análise do pó, foram realizadas misturas sem a adição de MoS_2 . Neste caso as partículas da mistura realizada em escala laboratorial parecem ser menores ($<10 \mu m$) do que as encontradas no pó pré-misturado (10 a 20 μm). Além disso, elas apresentam um teor de P variando entre 7 e 23% (análise pontual em partículas de Fe_3P , % em massa), enquanto o pó pré-misturado apresenta sempre valores entre 14 e 15%.

A análise da amostra sinterizada em 1150 °C buscou identificar o teor de P 'final' na amostra, já que nesta temperatura ele muito provavelmente encontra-se totalmente homogeneizado, para ambas as formas de mistura. Ela revelou que enquanto a amostra pré-misturada (+P(pm)) contém $0,70 \pm 0,02\%$ de P (acima do especificado – 0,6%), o teor de P na amostra misturada em escala laboratorial (+P) é de $0,90 \pm 0,12\%$. Esta discrepância no valor calculado (0,6%) e real (0,9%) está possivelmente associada ao fato de que os cálculos foram realizados considerando que o pó teria um teor homogêneo e fixo em 15% em massa ou ao fato de que o fabricante não forneceu a densidade do pó (que é utilizada no cálculo de misturas) e esta foi retirada de outras fontes, podendo estar incorreta.

Esta diferença no teor de P das amostras +P(pm) e +P causa uma variação também em 800 °C (Figura 64). Enquanto no primeiro caso o P apresenta-se bem distribuído na matriz e com poucos pontos de concentração (que são as partículas de Fe_3P , ainda não homogeneizadas devido à baixa temperatura, vide Figura 54), no segundo caso há diversos pontos de concentração de P. Acredita-se que, neste caso, as partículas de Fe_3P adicionadas interajam mais com o MoS_2 do que no pó pré-misturado, haja vista sua concentração próxima a reservatórios de MoS_2 .

Figura 64: Mapeamento de contagens da análise química do núcleo das amostras contendo P sinterizadas em 800 °C.

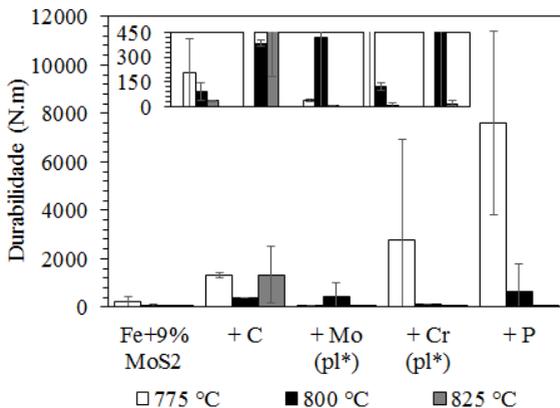


Os elementos S e Mo também aparecem na análise química, mas foram ocultados para facilitar a interpretação. Fonte: próprio autor.

Após estes testes iniciais, foram selecionadas as amostras com os melhores resultados, a saber +C, +Mo(pl), +Cr(pl) e +P, para avaliar-se o efeito da temperatura de sinterização no desempenho destas (Figura 65).

A análise dos resultados mostra que mesmo uma pequena alteração na temperatura de sinterização (apenas 25 °C entre 775 e 800 °C) já resulta em um decréscimo da durabilidade das amostras +Cr(pl) e +P. A amostra +Mo(pl) é a que apresenta piores resultados (independente da temperatura de sinterização), em relação às amostras com adição de elementos, mas ainda ligeiramente melhor do que a amostra padrão (Fe+9% MoS₂). Ao elevar-se ainda mais a temperatura (para 825 °C) apenas a amostra +C apresentou bons resultados, o que possivelmente está relacionado à quantidade de MoS₂ presente na amostra (que ainda não reagiu, vide DRX na Figura 56). Dentre todas as amostras testadas, a amostra +P sinterizada em 775°C apresentou a maior durabilidade.

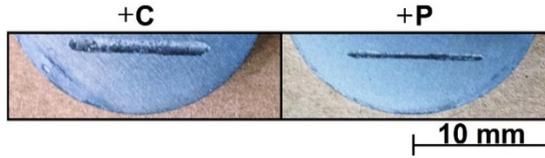
Figura 65: Durabilidade das amostras +C, +Mo(pl), +Cr(pl) e +P sinterizadas em diferentes temperaturas.



Teor de MoS₂ fixo em 9%. *pré-ligado. Fonte: próprio autor.

Durante estes ensaios de durabilidade, verificou-se que as amostras apresentavam um desgaste claramente diferente (analisado a olho nu), sendo que este aparentava ser maior na amostra +C, por exemplo, do que na amostra +P (Figura 62). Era claro, neste caso, a necessidade de uma diferenciação maior das amostras principalmente em relação ao desgaste sofrido por estas. É importante citar que o ensaio de durabilidade é mais adequado quando se tratam de filmes depositados no material que neste caso possuem uma espessura definida e a durabilidade deste é, então, basicamente, o tempo de ensaio (ou a distância de deslizamento) que o filme suporta até ser totalmente desgastado^{5,10}.

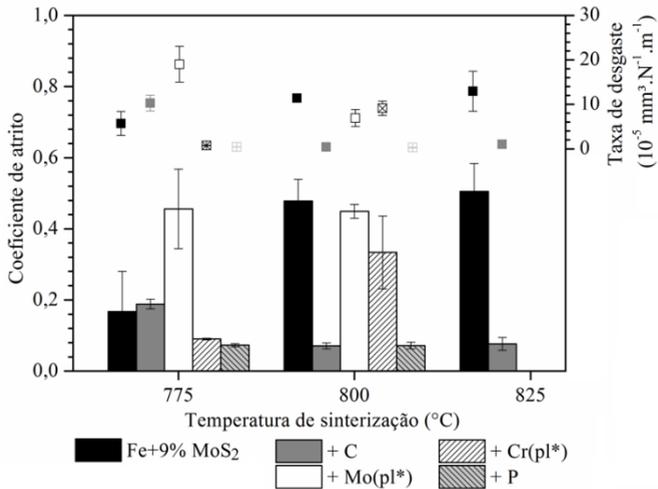
Figura 66: Fotografia das amostras +C e +P (visão de topo) após o ensaio de durabilidade (sinterizadas em 800 °C).



Fonte: próprio autor.

Optou-se então por uma mudança no tipo de ensaio, realizando-os sob carga constante de 7 N (Figura 67), ao invés de escalonada, e tempo de duração definido (3600 s), visando o monitoramento da taxa de desgaste das amostras.

Figura 67: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras +C, +Mo(pl), +Cr(pl) e +P sinterizadas em diferentes temperaturas.



Teor de MoS₂ fixo em 9%. *pré-ligado. Fonte: próprio autor.

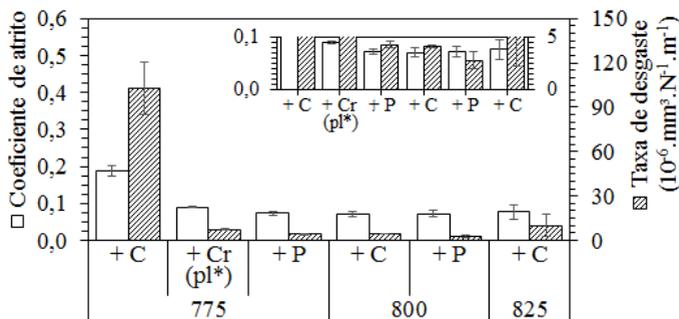
É possível verificar que na amostra padrão (Fe+9%MoS₂) o coeficiente de atrito médio e a taxa de desgaste crescem com o aumento da temperatura, o que é um resultado similar ao teste de durabilidade exposto na Figura 16.

Nota-se claramente, neste caso, que a adição dos elementos C, P e Cr é eficiente em diminuir o coeficiente de atrito bem como a taxa de desgaste associada às amostras, se comparadas à amostra padrão.

Considerando-se o limite de coeficiente de atrito para um material autolubrificante (adotado neste trabalho como 0,2) apenas as amostras +C e +P mantiveram-se abaixo deste valor em todos os ensaios e para a amostra de Cr pré-ligado apenas as sinterizadas em 775 °C. Isto encontra-se de acordo com os resultados de DRX expostos na Figura 56. Note que a adição de Mo é ineficiente, ocorrendo um aumento no coeficiente de atrito em 775 °C (em relação à amostra padrão).

De forma a monitorar as melhores amostras (menor μ e taxa de desgaste) e poder compará-las decidiu-se analisar apenas as amostras que permaneceram em regime autolubrificante (coeficiente de atrito < 0,2). Desta forma, deste ponto em diante, as amostras que não se apresentaram autolubrificante durante o ensaio de taxa constante foram descartadas (lembrando que os dados apresentados representam uma média de, no mínimo, 3 ensaios) e os gráficos (Figura 68 e Figura 69) apresentam apenas as amostras que permaneceram em regime autolubrificante.

Figura 68: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras autolubrificantes com adições de diferentes elementos de liga.

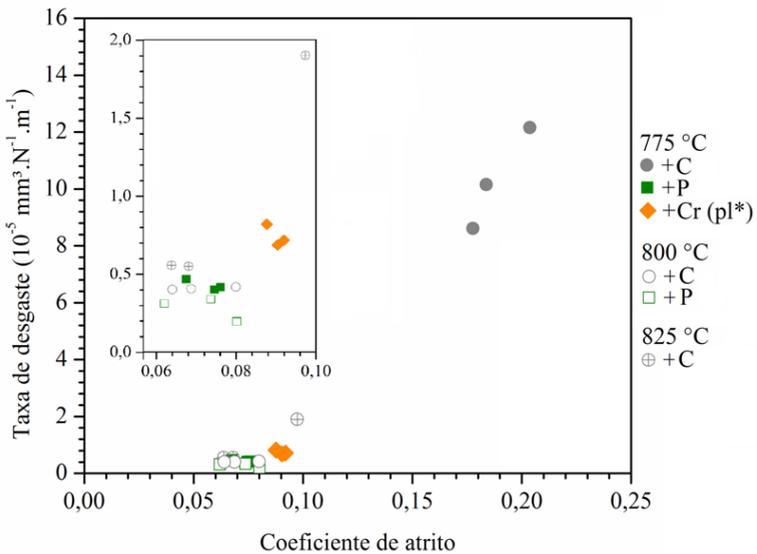


Teor de MoS_2 fixo em 9% em volume. *pré-ligado. Fonte: próprio autor.

É possível verificar que para as amostras contendo C, o aumento da temperatura de sinterização possui um efeito positivo, gerando uma diminuição do coeficiente de atrito médio e da taxa de desgaste. Para as amostras +Cr(pl), a temperatura possui um efeito negativo, sendo que a amostra sinterizada em 800 °C já não se apresenta autolubrificante (compare Figura 67 e Figura 68). Já a amostra +P possui um comportamento muito similar em ambas as temperaturas (775 e 800 °C). Nota-se ainda que, com exceção da +C - 775°C, as amostras apresentam taxas de desgaste baixas e muito similares (entre 2 e 10 $\times 10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ em média).

O objetivo principal deste trabalho é obter materiais autolubrificantes de matriz ferrosa contendo MoS_2 , isto significa obter materiais que apresentem baixo coeficiente de atrito sob determinadas condições. Entretanto, apenas um baixo coeficiente de atrito não garante o bom desempenho do material, sendo que o ideal é que este esteja associado a uma baixa taxa de desgaste. Isto relaciona-se principalmente à possíveis aplicações, uma peça que possui um baixo coeficiente de atrito, associado, porém, a um alto desgaste, irá rapidamente perder suas dimensões causando folga, ruído, vibração e até mesmo falha do componente. A Figura 69 apresenta um gráfico exibindo a relação entre essas duas propriedades.

Figura 69: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras que apresentaram-se autolubrificantes durante o teste tribológico de carga constante.



Teor de MoS_2 fixo em 9% em volume. *pré-ligado.

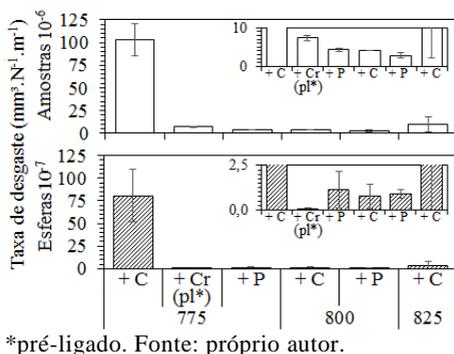
Cada ponto no gráfico representa um ensaio. Fonte: Próprio autor.

Neste caso, verifica-se que a amostra +C (775°C) foi a que obteve o pior desempenho (dentro o grupo de amostras autolubrificantes) e que a amostra +Cr(pl) possui um coeficiente de atrito e taxa de desgaste ligeiramente superior às outras amostras. Ainda assim, os resultados mostraram-se promissores. Através de uma modificação na composição

química das amostras (adição de 0,6%P, 1,5%Cr ou 1%C em massa) foi possível melhorar o comportamento tribológico destas.

Conforme já foi comentado anteriormente, a tribologia possui um caráter sistêmico. Isso significa, dentre outros aspectos, que ao avaliar-se o desempenho de uma amostra e sua taxa de desgaste, torna-se necessário também avaliar o desgaste no contra corpo (Figura 70). Isto se torna especialmente importante visando uma possível aplicação já que um material pode apresentar baixa taxa de desgaste e coeficiente de atrito, porém desgastar de forma excessiva o contra corpo.

Figura 70: Taxa de desgaste das amostras +C, +Cr(pl) e +P e do contra corpo (esferas).



É possível verificar que a taxa de desgaste do contra corpo (esferas) acompanha o desgaste da amostra, i.e. quanto maior o desgaste da amostra, maior é o desgaste do contra corpo, exceto para a amostra +Cr(pl) que apresenta um baixíssimo desgaste na esfera. É importante ressaltar que o desgaste das esferas é uma ordem de grandeza menor ($10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) do que o desgaste das amostras ($10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Considerando todas as amostras expostas nesta abordagem as amostras +C, +Cr(pl) e +P seriam indicadas para a continuidade da pesquisa.

Entretanto, a amostra +Cr(pl) apresentou um comportamento tribológico extremamente sensível à temperatura de sinterização (vide Figura 67), onde um aumento de 25 °C (775 para 800 °C) fez com que a mesma não mais permanecesse autolubrificante. Durante o processamento via sinterização é comum encontrar-se, em fornos industriais, um gradiente de temperatura usual de até 10 °C ou mais. Avaliando-se ainda a variação associada à um termopar do tipo K que é

de $\pm 2,2 \text{ }^\circ\text{C}^{162}$ mais a variação relativa a localização do termopar no forno em relação as peças, é estimado que em um processamento industrial típico este tipo de amostra necessitaria um controle extremo no quesito temperatura, o que implicaria maiores custos. Além disso, o pó de Cr pré-ligado possui um custo superior ao pó de Fe AHC (Tabela 13). Mesmo que se adicione o elemento de liga (Fe_3P) ao Fe AHC (amostra +P), ela ainda possui um custo menor do que a matriz utilizada na amostra +Cr(pl).

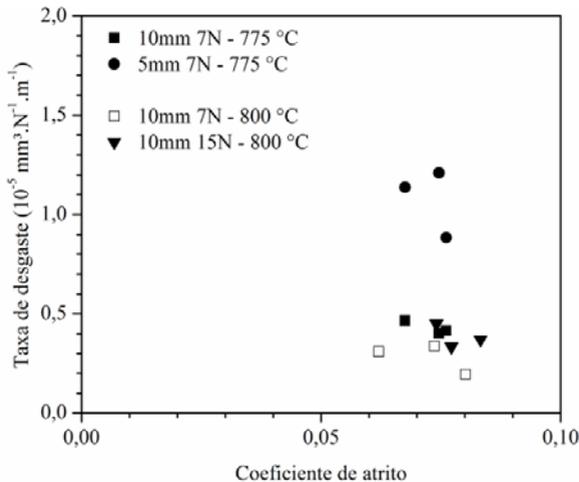
Tabela 16: Estimativa de custo por quilograma dos pós da matriz para as ligas +Cr(pl) e +P.

Amostra	Composição da matriz	Preço por kg*
+P	Fe + 0,6% P	R\$ 6,88
+Cr(pl)	Fe + 1,5% Cr	R\$ 7,63

*Informações de preço obtidas em outubro de 2015 (Fe AHC R\$5,06/kg, Fe_3P R\$49,35/kg, Astaloy CrL R\$7,63/kg). Fonte: Próprio autor.

Ressalta-se também o fato de que as amostras +P apresentaram um comportamento mais confiável, mantendo-se autolubrificantes em ambas as temperaturas (775 e 800 $^\circ\text{C}$ - Figura 67) e sob diferentes parâmetros de teste (Figura 71).

Figura 71: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras +P testadas sob variados parâmetros.



Teor de MoS_2 fixo em 9%. O valor em mm indica o diâmetro da esfera utilizada como contra corpo. Fonte: próprio autor.

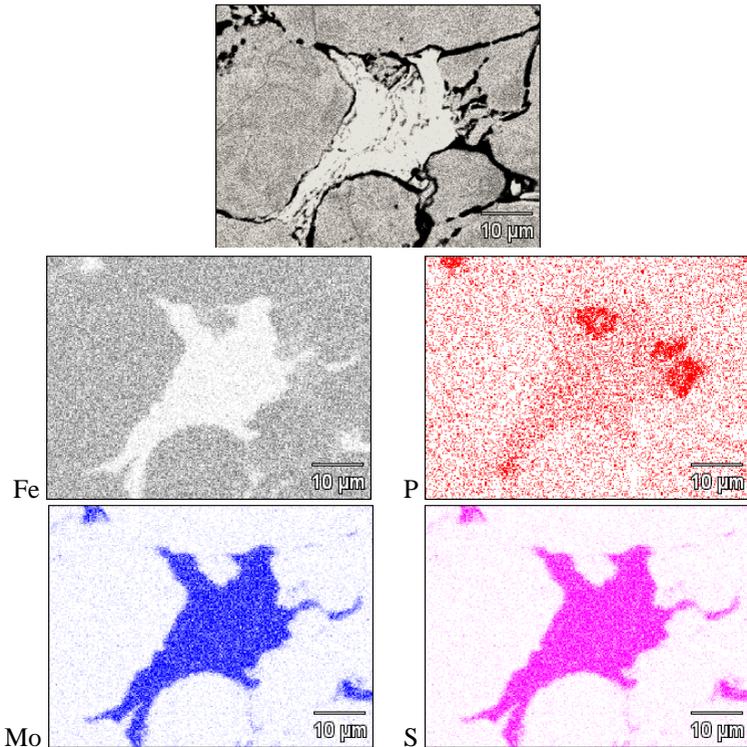
Note neste caso que quanto maior a carga aplicada (variação entre 7 e 15 N) ou menor o diâmetro da esfera utilizada como contra corpo (5 e 10 mm), maior é a pressão de contato sobre a amostra¹⁶³, ou seja, o teste é mais severo. Independentemente da condição utilizada, todas as amostras apresentaram baixos valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste. É importante evidenciar que os testes expostos na Figura 71 foram realizados em amostras processadas em diversos dias e em ciclos alternados de sinterização, ou seja, cada amostra ali testada é única e ainda assim, todas as amostras apresentam-se muito similares em comportamento, o que ressalta a confiabilidade desta composição.

O elemento P já é conhecidamente utilizado tanto em revestimentos¹⁶⁴ quanto em compósitos autolubrificantes^{27,165,166}. No caso de revestimentos, é comum o uso de tratamentos de fosfatização em aços, visando um aumento da resistência à corrosão e também melhorando a interação com lubrificantes líquidos, o que acaba por reduzir o desgaste¹⁶⁴. Já a adição de P em compósitos de Fe-Cu-grafite, por exemplo, permite a utilização de maiores cargas de carregamento e/ou velocidades, devido ao aumento na resistência à deformação plástica da matriz²⁷. Ele também está associado ao aumento na resistência ao desgaste em geral¹⁶⁵.

Dois autores relatam ainda a reação do P com o MoS₂ em materiais autolubrificantes de matriz de Cu^{119,167}. Kostornov *et al.*¹¹⁹ caracterizam esta fase como um MoP e afirmam que ela endurece e reforça a matriz, entretanto, como o MoS₂ também reagiu com o Cu formando Cu₂S, o compósito não é autolubrificante. Já Kunio *et al.*¹⁶⁷ patentearam uma solução de material autolubrificante (US4274874) afirmando que esta reação é dependente do teor de P e que se for controlada (através do controle da composição da matriz, teor de P, temperatura e tempo de sinterização), é possível obter uma fina camada da reação P+MoS₂ envolvendo os reservatórios de MoS₂, o que resulta em melhores propriedades tribológicas. O material resultante é utilizado em situações contendo óleo e a temperatura de sinterização é baixa (650 a 750 °C) e o tempo de patamar é pequeno (30 min), o que possivelmente impede a reação do MoS₂ com a matriz.

Esta possível reação do MoS₂ com P não foi identificada nas análises de DRX ou microestruturais, porém ela pode ter ocorrido em escalas reduzidas (de tamanho e/ou teor). De qualquer forma se acredita que o melhor desempenho destas amostras esteja relacionado à localização das partículas de Fe₃P, sempre próximas aos reservatórios de MoS₂, conforme Figura 72.

Figura 72: Mapeamento de contagens da análise química via EDS da amostra +P sinterizada em 800 °C.

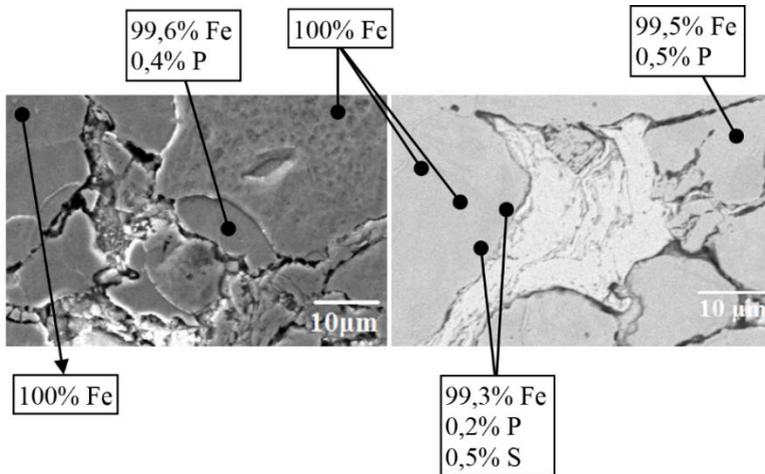


Pontos 'não-brancos' indicam a presença do elemento, sendo a quantidade deste relacionada a intensidade. Fonte: próprio autor.

Estas partículas de Fe_3P geram a dissolução de P para a matriz em regiões próximas e bordas dos reservatórios de MoS_2 . Como a temperatura de sinterização é baixa (800 °C), a quantidade de fósforo difundido e a distância alcançada por este é pequena, mas ela existe (Figura 73).

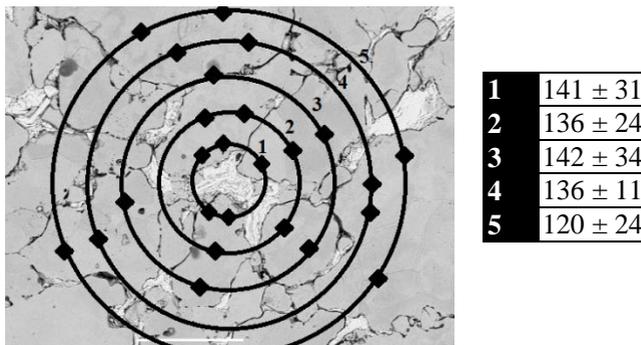
Esta dissolução acaba por causar um ligeiro aumento da microdureza média local, conforme esquema da Figura 74, sendo maior nas regiões próximas aos reservatórios. Isto pode estar impedindo ou retardando o encobrimento dos reservatórios de lubrificante (vide explicação no tópico 'Influência da temperatura') durante o teste tribológico, justificando o excelente desempenho desta matriz.

Figura 73: Análise química via EDS da amostra +P sinterizada em 800 °C.



Fotografia da esquerda feita em modo BSE, da direita SE. % em massa.
 Fonte: próprio autor.

Figura 74: Desenho esquemático da medição de microdureza na região próxima ao reservatório de MoS₂ e em zonas afastadas da amostra +P sinterizada em 800 °C.



A barra de escala branca indica 50 µm. Fonte: próprio autor.

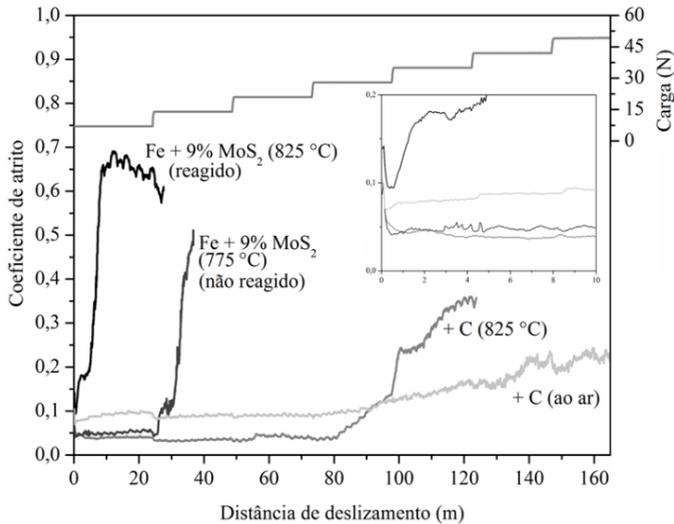
Entretanto, se analisados os desvios padrões verifica-se que as medidas podem ser similares. Durante estas medições, procurou-se evitar regiões em contornos de grão e próximas a outros reservatórios de MoS₂, porém como pode ser visualizado há reservatórios de MoS₂ e partículas de Fe₃P por toda a parte, tornando difícil esta diferenciação. Para isto,

seria necessário o uso de técnicas mais avançadas, como por exemplo nanoindentação.

Mediante todas as questões acima expostas optou-se pelo uso da matriz +P nas abordagens seguintes deste trabalho.

Já as amostras com adições de C foram estudadas na abordagem ‘Influência de outros lubrificantes II - Grafite’. Este elemento foi separado para estudo (e não considerado como ‘matriz’) pois testes iniciais de durabilidade demonstraram que a amostra +C ao ser testada ao ar apresentava um desempenho superior à mesma amostra testada em atmosfera de N_2 (devido ao desempenho superior do grafite em atmosferas com vapor d’água^{98,112,168}). Estes resultados (Figura 75) apontaram para a possibilidade de utilização dos dois lubrificantes combinados obtendo-se assim compósitos que poderiam apresentar um bom desempenho tribológico tanto em ambientes úmidos quanto em ambientes secos ou em vácuo.

Figura 75: Evolução do coeficiente de atrito nos ensaios de durabilidade das amostras Fe+9%MoS₂ (testadas em N₂) e +C (testadas em N₂ e ao ar).



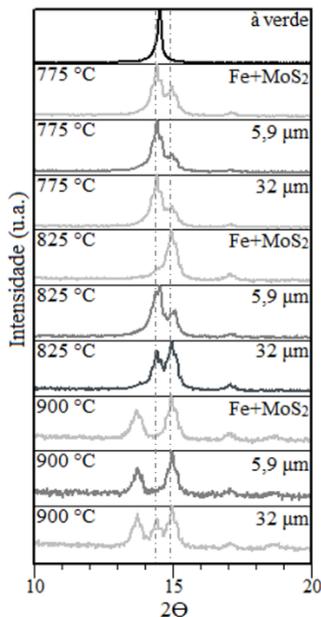
Teor de MoS₂ fixo em 9% em volume. Fonte: próprio autor.

Nota-se ainda que a amostra +C testada em N_2 apresenta um coeficiente de atrito próximo a amostra com apenas MoS₂ (oscila entre 0,06 e 0,08), enquanto que a amostra testada ao ar apresenta um coeficiente de atrito ligeiramente superior (oscila entre 0,07 e 0,15) o que

pode indicar que na segunda amostra é o grafite quem está dominando o comportamento lubrificante da amostra (vide a ampliação exposta na Figura 75).

Além disso, ao analisar-se o DRX das amostras processadas nesta abordagem (+C) e das amostras processadas na abordagem 'Influência da de outros lubrificantes I' (Figura 76), é possível verificar que amostras com pós de grafite de diferentes tamanhos de partícula, apresentam comportamento diverso para amostras sinterizadas em 825 °C, mas especialmente para amostras sinterizadas em 900 °C.

Figura 76: Análise via DRX de amostras amostras contendo adições de C com diferentes tamanhos de partícula.



Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos. Teor de MoS₂ fixo em 9%. Fonte: próprio autor.

Nesta abordagem foi utilizado o pó de grafite UF4 ($d_{50}=5,9\mu\text{m}$), enquanto que na abordagem anterior foi utilizado o pó de carbono 99545 ($d_{50}=32\mu\text{m}$). O motivo para esta mudança foi o objetivo desta abordagem 'Influência da composição química da matriz' que era, além de buscar manter o MoS₂ estável, endurecer a matriz via formação de solução

sólida. Neste caso, optou-se pelo uso de um menor tamanho de partícula visando aumentar a área de contato entre o grafite e a matriz de Fe.

Surpreendente foi que, ao analisar-se os gráficos de DRX, a amostra com o grafite de menor tamanho de partícula não apresentou a fase MoS_2 em 900°C , em contraste com a amostra de maior tamanho de partícula de grafite analisada na abordagem anterior. Isto motivou a abertura de uma investigação acerca da influência do tamanho de partícula do grafite em manter o MoS_2 não reagido após a sinterização. Os resultados desta investigação, conjuntamente com a avaliação da influência do teor de grafite, encontram-se expostos na abordagem ‘Influência de outros lubrificantes II – Grafite’.

7.3.3. Teor mínimo de MoS_2

Após definição da melhor matriz em relação ao consumo do MoS_2 na reação durante a sinterização e ao desempenho tribológico, buscou-se avaliar qual seria o teor mínimo de MoS_2 necessário para que fosse mantido este desempenho.

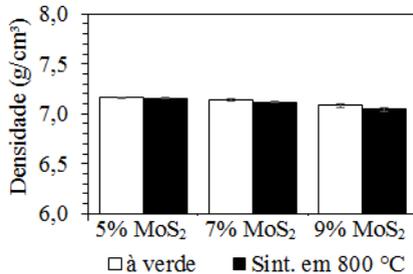
É sabido que quanto maior o teor de lubrificantes sólidos em uma amostra, menor será a sua resistência mecânica^{82,169,170}, devido ao fato de o lubrificante sólido se comportar como uma descontinuidade na matriz. Isto torna-se especialmente importante pois as amostras estudadas neste trabalho são sinterizadas em baixa temperatura e, portanto, é esperado que devido a este tipo de processamento elas já se apresentem com um valor de resistência mecânica reduzido (quando em comparação com amostras sinterizadas em alta temperatura).

Desta forma, qualquer redução no teor de MoS_2 é benéfico, pois uma amostra contendo menos MoS_2 possivelmente terá uma maior resistência mecânica associada. Mas, neste caso, existe um teor mínimo para o qual os reservatórios de MoS_2 não são capazes de lubrificar eficientemente todo o contato e a amostra deixa de ser autolubrificante. Isto está relacionado ao livre caminho médio entre as partículas de lubrificante sólido, que é menor quanto maior for o número de partículas por área (considerando-se que elas estejam uniformemente distribuídas). Esta relação entre teor de MoS_2 e capacidade de lubrificação também é encontrada em filmes contendo MoS_2 ⁴⁴, bem como compósitos¹⁷¹.

Nesta abordagem, avaliou-se influência do teor de MoS_2 (5, 7 e 9% em volume) em relação ao desempenho tribológico das amostras, para a matriz +P (Fe+0,6%P) definida em abordagem anterior.

Os valores de densidade (Figura 77), tanto à verde quanto sinterizadas, são levemente alterados e de acordo com o aumento do teor de MoS_2 menor é a densidade. O MoS_2 apresenta densidade específica menor que o Fe, logo quanto maior quantidade do lubrificante sólido na composição da liga, menor será a densidade associada a esta.

Figura 77: Densidade das amostras de acordo com o teor de MoS_2 .



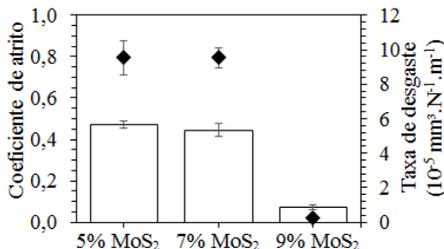
Sinterizadas em 800 °C. Matriz Fe+0,6% P.
Fonte: próprio autor.

As microestruturas das amostras apresentaram-se homogêneas e muito similares, não havendo diferença na coloração ou aparência dos sulfetos distribuídos na matriz.

Apesar das similaridades em relação às densidades e microestruturas, os resultados dos ensaios tribológicos foram divergentes. Fica evidente, pela análise da

Figura 78, que a liga contendo 9% MoS_2 apresenta desempenho muito superior, tanto nos resultados de coeficiente de atrito quanto na taxa de desgaste.

Figura 78: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras com diferentes teores de MoS_2 .



Sinterizadas em 800 °C. Matriz Fe+0,6% P.
Fonte: próprio autor.

A tentativa de manter o bom desempenho tribológico com a diminuição da quantidade de lubrificante sólido na composição das amostras não foi efetiva. Portanto, conclui-se que o teor de 9% em volume de MoS₂ é o limiar para alcançar caráter autolubrificante na matriz otimizada padrão (Fe + 0,6% em massa de P).

7.3.4. Influência de outros lubrificantes II

Na abordagem 'Influência de outros lubrificantes I' verificou-se que tanto o h-BN quanto o grafite apresentaram um efeito benéfico retardando a reação do MoS₂ com a matriz, ou seja, a adição destes lubrificantes não impediu o início da reação, mas elevou a temperatura na qual todo o MoS₂ é consumido para formação de sulfetos Fe ou Fe-Mo. Nesta abordagem, identificou-se a presença da fase MoS₂ até 850 °C (contra 825 °C da amostra padrão, Fe+9% MoS₂).

Na abordagem seguinte 'Influência da composição química da matriz' alterou-se o pó de carbono adicionado (99545 d₅₀=32 μm) por um mais fino (UF4 d₅₀=5,9 μm) e nesta abordagem foram efetuadas sinterizações em temperatura mais altas. Neste caso, foi possível identificar a presença da fase MoS₂ até 900 °C.

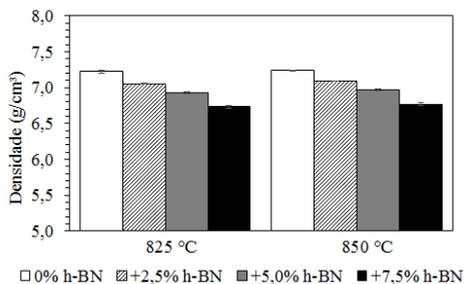
Nesta abordagem procurou-se investigar a influência do tipo de lubrificante adicionado (h-BN ou grafite), do teor (2,5; 5 e 7,5% em volume) e do tamanho de partícula do grafite (d₅₀=0,8; 5,9 e 32 μm) no desempenho tribológico das peças sinterizadas.

7.3.4.1. Nitreto hexagonal de boro

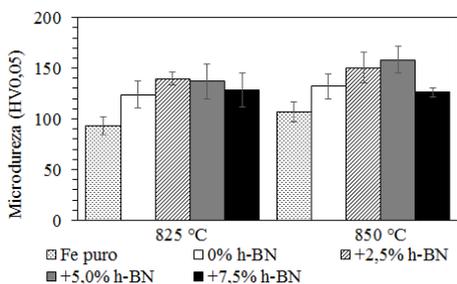
É possível verificar que a densidade das amostras diminui conforme aumenta-se o teor de h-BN (Figura 79-A). Isto já era esperado devido à baixa densidade deste composto (2,27 g/cm³). Se analisarmos, entretanto, as densidades relativas (gráfico localizado no Apêndice, Figura 142), estas são muito similares.

Conforme verificado no tópico 'Influência de outros lubrificantes I', há um aumento da microdureza da matriz (Figura 79-B) quando da adição de h-BN se comparado aos resultados de Fe puro, para amostras contendo apenas Fe e h-BN. O mesmo ocorre nas amostras produzidas nesta abordagem (contendo h-BN+MoS₂).

Figura 79: (A) Densidade e (B) microdureza da matriz das amostras contendo MoS₂ + h-BN sinterizadas em baixa temperatura.



-A-



-B-

Todas as amostras contêm 9% em volume de MoS₂.

Fonte: próprio autor.

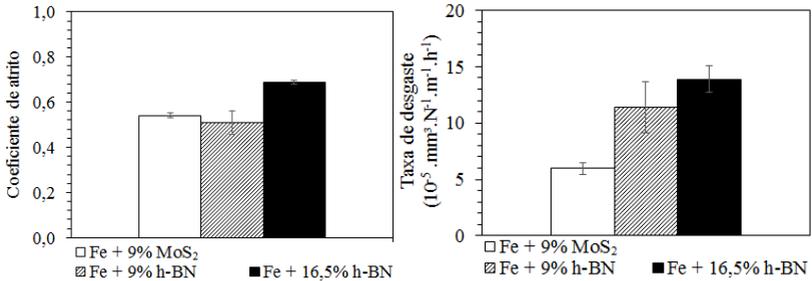
Entre as amostras, verifica-se uma tendência de aumento de microdureza da matriz conforme aumenta-se o teor de h-BN, para 2,5% e 5,0%, e uma leve queda nos valores para 7,5% de h-BN, possivelmente associada ao alto teor de lubrificantes nessa amostra (16,5% no total). Entretanto, ao considerarmos os valores de desvio padrão, verifica-se que as amostras contendo h-BN e MoS₂, são muito similares, independente da temperatura de sinterização ou teor.

Os resultados dos ensaios tribológicos das amostras contendo h-BN e h-BN + MoS₂ encontram-se na Figura 80, Figura 81 e Figura 82. A caracterização das amostras teve a análise tribológica como etapa final. É válido ressaltar que as amostras tiveram adição do elemento h-BN em suas composições devido à ocorrência de uma reação entre este lubrificante e a matriz (elucidada no tópico 'Influência de outros lubrificantes I') o que gera o endurecimento desta via solução sólida

intersticial ou geração de precipitados em baixa temperatura. Isto poderia ser benéfico para o desempenho tribológico das amostras, se evitasse o encobrimento dos estoques de lubrificante MoS₂ pela matriz deformada durante o teste tribológico e além disso, o h-BN estabilizou o MoS₂ até 850 °C.

É possível verificar que as amostras contendo apenas h-BN (9 e 16,5%) apresentam um péssimo desempenho, tão ruim quanto o desempenho da amostra de Fe+9%MoS₂ sinterizada em mesmo ciclo (1150 °C - Figura 80). Estas amostras foram produzidas em alta temperatura para servir como padrão de comparação para as amostras sinterizadas em baixa temperatura.

Figura 80: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras contendo MoS₂ ou h-BN sinterizadas em alta temperatura (1150 °C).



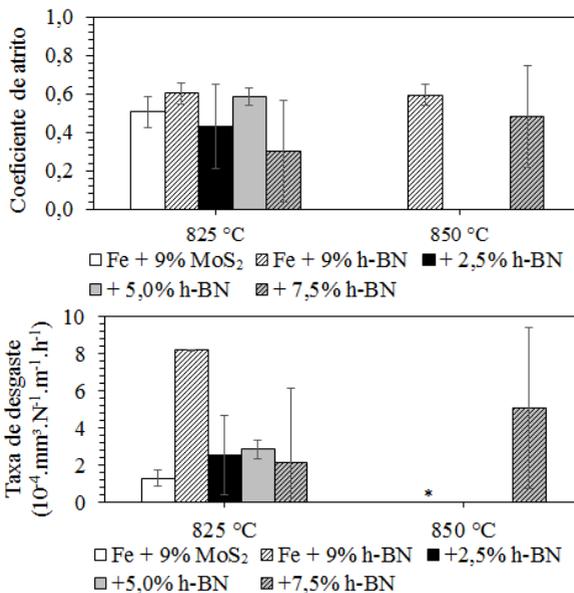
Fonte: próprio autor.

Em relação a amostra de Fe+9%MoS₂, esta apresentou mau desempenho tribológico pelo fato de ser sinterizada em alta temperatura. Como já foi explicado no tópico 'Influência da temperatura', há a reação entre o MoS₂ e a matriz para a formação do sulfeto de Fe que não apresenta caráter lubrificante como o MoS₂. Já a amostra Fe+16,5%h-BN apresenta péssimo desempenho tribológico possivelmente devido à alta descontinuidade da matriz, o que influi negativamente na resistência desta. O desgaste associado às amostras eleva-se quando da substituição de MoS₂ por h-BN e aumenta com o teor de h-BN, sendo que o desgaste da amostra com 9% de h-BN é praticamente o dobro (em média) em relação à amostra contendo MoS₂.

Para as amostras sinterizadas em baixa temperatura (Figura 81), o baixo desempenho é justificado pela elevada ductilidade da matriz. Embora ainda existam os estoques de MoS₂ estáveis (vide análises de DRX no tópico 'Influência de outros lubrificantes I' - Figura 40), e estes

mesmos estoques apresentem eficácia na lubrificação durante o início do ensaio, o coeficiente de atrito rapidamente aumenta e a amostra deixa de apresentar-se autolubrificante.

Figura 81: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras contendo MoS₂ mais h-BN sinterizadas em baixa temperatura (825 e 850 °C).



Amostras +2,5, +5,0 e +7,5 apresentam ainda 9% de MoS₂.

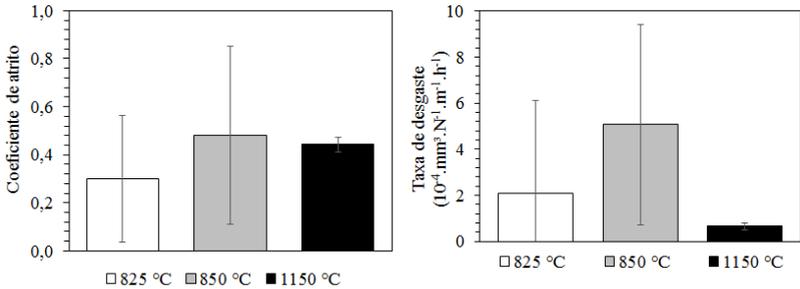
* Desgaste excessivo, impossível medir sob os mesmos parâmetros.

Fonte: próprio autor.

O evento responsável por este comportamento é a repetição do movimento alternado do ensaio que deforma a matriz com baixa resistência associada – devido à baixa temperatura de sinterização – e encobre os estoques de lubrificante sólido. Esta explicação também é válida para a amostra Fe + 9% h-BN sinterizada em mesmo ciclo, 825°C.

Este comportamento é negativamente influenciado pela descontinuidade e baixa resistência da matriz. Como exemplo, a amostra Fe+9%MoS₂+7,5%h-BN sinterizada a 825°C é apresentada no gráfico da Figura 82. Esta amostra apresentou-se em duas das pistas dos ensaios tribológicos como autolubrificante, porém é uma amostra que apresentou um comportamento tribológico muito instável (note o alto desvio padrão associado).

Figura 82: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste da amostra Fe +9 % MoS₂ + 7,5% h-BN sinterizada em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

O aumento da temperatura diminui esta instabilidade, entretanto, apesar do baixo desvio padrão e menor desgaste associado, a amostra sinterizada em 1150 °C não se apresentou autolubrificante em nenhum dos ensaios. Apesar dos resultados ruins, eles ainda são melhores do que os reportados por Mahathanabodee *et al.*¹⁰⁶ em amostras de 316L sinterizadas em 1200 °C e testadas ao ar (detalhes acerca das configurações dos ensaios podem ser visualizadas no tópico ‘Revisão de Literatura - Materiais autolubrificantes contendo MoS₂’). É importante frisar que o h-BN apresenta melhor desempenho tribológico quando testado ao ar, especialmente em atmosferas com maior umidade^{168,172}, porém aqui todos os ensaios foram realizados em N₂ pois o foco era no desempenho do MoS₂ como lubrificante.

Durante a realização destes ensaios, verificou-se que as pistas apresentavam um desgaste excessivo (Figura 83), a ponto de exceder o limite de medição do interferômetro ótico, considerando-se a utilização dos mesmos parâmetros para todos os ensaios. Este é o caso, por exemplo, da amostra Fe+9%h-BN sinterizada em 850 °C. Note que a unidade do gráfico da taxa de desgaste é $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, duas ordens de grandeza maior do que os desgastes apresentados até o momento neste trabalho ($10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), mas encontram-se de acordo com o reportado por Mahathanabodee *et al.*¹⁵⁰, sendo que no caso da publicação as amostras são sinterizadas em alta temperatura (1100 a 1250 °C) e testadas ao ar, atmosfera onde o h-BN apresenta melhor desempenho^{168,172}.

Além disso, durante os testes o tribômetro (equipamento utilizado nesta medição) apresentava um altíssimo ruído e vibração. Como todos

os ensaios realizados nas amostras sinterizadas em 825 °C apresentaram-se péssimos (alto coeficiente de atrito e alta taxa de desgaste associada), optou-se por interromper os ensaios das amostras sinterizadas em 850 °C.

Figura 83: Fotografia exemplificando o desgaste excessivo das amostras contendo h-BN (A), em comparação com uma amostra padrão +P (B) da abordagem ‘Influência da composição química da matriz’.



Fonte: próprio autor.

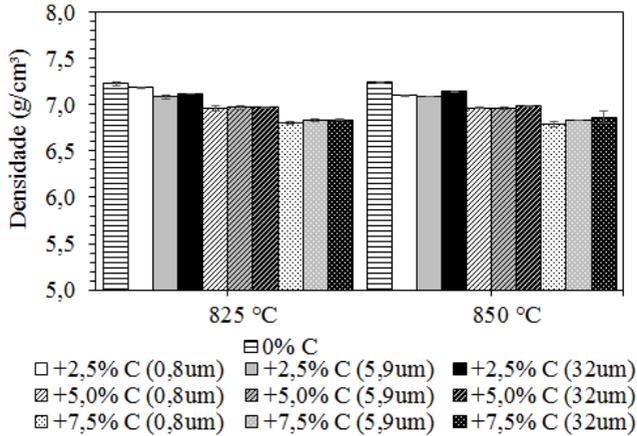
Após a análise destes resultados conjuntamente com os resultados do tópico ‘Influência de outros lubrificantes I’, concluiu-se que a adição h-BN possui um caráter benéfico em relação à manter o MoS₂ sem reagir com a matriz ferrosa até 850 °C e aumenta a microdureza da matriz, provavelmente via mecanismos de solução sólida intersticial. Porém sua adição parece prejudicar muito a resistência da matriz, apresentando grande desgaste e elevado coeficiente de atrito nas amostras testadas sob carga constante no ensaio tribológico.

7.3.4.2. Grafite

De forma análoga as amostras contendo MoS₂ e h-BN quanto maior o teor de carbono, menor é a densidade associada (Figura 84), também devido à baixa densidade do grafite (2,26 g/cm³). Entretanto, se analisarmos as densidades relativas (gráfico localizado no Apêndice, Figura 143), estas são muito similares.

Já a microestrutura das amostras sinterizadas apresenta algumas diferenças em relação ao tipo de grafite utilizado (diferentes tamanhos de partícula iniciais). Neste caso, a formação de perlita é beneficiada pelo uso de um menor tamanho de partícula, mesmo em temperaturas onde o coeficiente de difusão do grafite é considerado baixo (825 e 850 °C), se comparado com temperaturas usuais de sinterização (1150 °C).

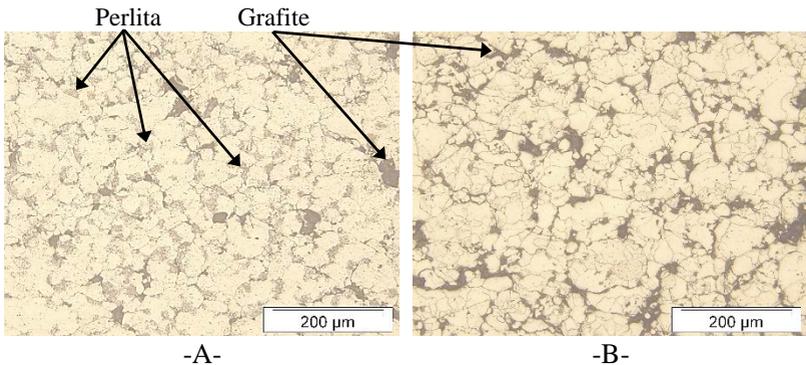
Figura 84: Densidade das amostras contendo MoS₂ mais Grafite sinterizadas em baixa temperatura.



Fonte: próprio autor.

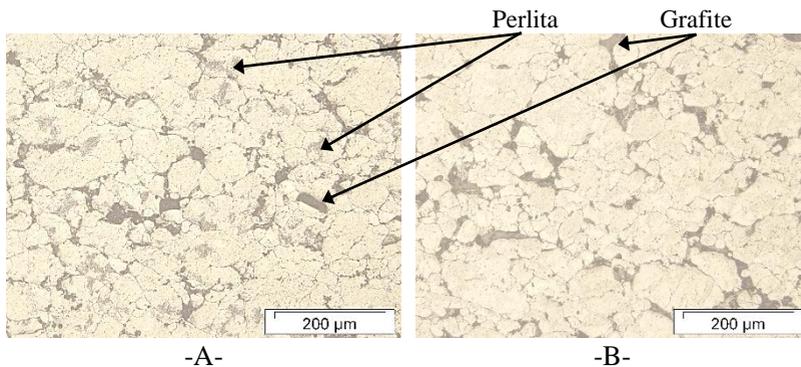
Para o maior tamanho de partícula (32 μm), encontra-se perlita em pouquíssimos pontos, enquanto que para os menores tamanhos de partícula (0,8 e 5,9 μm) ela é homoganeamente distribuída, tanto em amostras contendo apenas grafite (Figura 85), quanto para amostras contendo grafite e MoS₂ (Figura 86). Em relação à distribuição do MoS₂ ou coloração deste, o resultado é similar para todos os tamanhos de partícula tanto para sinterização realizada em 825 °C, quanto em 850 °C.

Figura 85: Microestruturas das amostras de Fe + 9% C com diferentes tamanhos de partícula do grafite (A) 0,8μm (B) 5,9μm sinterizadas em 825 °C.



MO, ataque com Nital 2%. Fonte: próprio autor.

Figura 86: Microestruturas das amostras de Fe + 9% MoS₂ + 7,5% C com diferentes tamanhos de partícula do grafite (A) 5,9µm (B) 32µm sinterizadas em 850 °C.

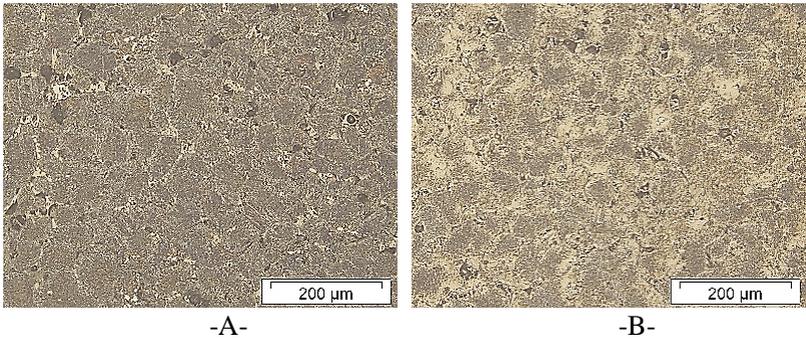


MO, ataque com Nital 2%. Fonte: próprio autor.

A importância e a diferença em relação ao tamanho de partícula inicial do carbono ficam ainda mais claras ao analisar-se as amostras sinterizadas em alta temperatura (1150 °C - Figura 87). Estas amostras (e amostras contendo apenas grafite) foram preparadas, ainda que não fossem o foco da abordagem, como amostras padrão de MoS₂ já reagido. Enquanto o menor tamanho de partícula (0,8 µm) apresenta uma microestrutura homogênea de perlita fina, o maior tamanho de partícula (32 µm) leva a formação de uma microestrutura não homogênea com ilhas de ferrita entre os grãos de perlita (grosseira e fina). A maior área de superfície, associada às partículas menores, prove mais pontos de contato durante a sinterização e a redução da superfície específica livre é uma força motriz para a sinterização. Neste caso, a homogeneização do carbono (que difunde na matriz de Fe) é possivelmente alcançada em tempos de sinterização mais curtos para as partículas menores do que para as partículas maiores.

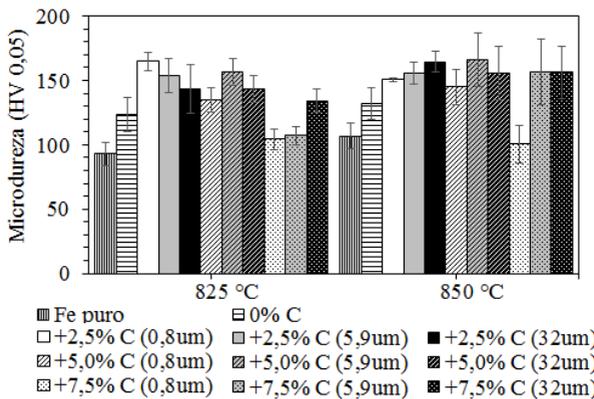
A microdureza da matriz das amostras (indentações realizadas na matriz) é influenciada pela dissolução de carbono, mesmo em baixas temperaturas, o que leva a um aumento de até 57% em média com relação ao Fe puro e, para 2,5% e 5% de C, também em relação à amostra contendo apenas MoS₂ (0% C no gráfico da Figura 88).

Figura 87: Microestrutura de amostras com Fe + 9% MoS₂ + 2,5% Grafite com diferentes tamanhos de partícula (A) 0,8µm (B) 32µm sinterizadas em 1150 °C.



Fonte: próprio autor.

Figura 88: Microdureza da matriz das amostras contendo MoS₂ mais C sinterizadas em baixa temperatura.



As amostras contem 9% em volume de MoS₂, exceto a ‘Fe puro’.

Fonte: próprio autor.

Neste tipo de amostra, contendo MoS₂ e C, o aumento de microdureza da matriz é propiciado por dois fatores: a dissolução do C na matriz; a dissolução de Mo e S oriundo da reação do MoS₂ com a matriz ferrosa (discutido em detalhes na abordagem ‘Influência da temperatura’), verifique na Figura 88 a diferença de valores entre Fe puro e a amostra contendo Fe + 9% MoS₂ (0% C). Como será mostrado posteriormente, o grafite é capaz de retardar o consumo do MoS₂ nesta reação, porém não a impede totalmente.

Desta forma, o baixo valor de microdureza da matriz encontrado para o teor de 7,5% C (0,8 μ m e 5,9 μ m em 825 °C e 0,8 μ m em 850 °C) poderia estar associado ao fato de que para estas amostras o carbono impede a difusão de Mo e S para a matriz ferrítica e por isso o valor de microdureza permanece mais baixo. Note que enquanto o aumento de microdureza oriundo da difusão do carbono é desejável, o aumento oriundo da reação do MoS₂ com a matriz não o é e conquanto que estes mecanismos ocorram simultaneamente é dificultoso afirmar, apenas observando os resultados de microdureza, qual seria a amostra com melhor desempenho em relação a impedir o consumo de MoS₂ durante a reação com a matriz.

Considerando-se os desvios padrões associados às medidas não é possível observar uma tendência clara em relação ao tamanho de partícula inicial do grafite ou a temperatura de sinterização no aumento da microdureza da matriz.

Durante a abordagem ‘Influência da composição química da matriz’ verificou-se que o carbono possuía um efeito benéfico ao retardar a reação MoS₂ com a matriz ferrosa. Este é motivo pelo qual nesta abordagem as temperaturas de sinterização são ligeiramente superiores – 825 e 850 °C – à abordagem anterior. Nesta abordagem procurou-se verificar se o tamanho de partícula inicial do grafite adicionado possuía influência neste efeito benéfico (aumentando-o ou diminuindo-o) e/ou nas fases formadas. A Tabela 17 e a Figura 89 mostram, respectivamente, a identificação e os picos referentes às fases formadas de amostras contendo Fe + 9% MoS₂ + 5% Grafite sinterizadas em 825 e 850 °C. Uma versão completa do difratograma é encontrada no Apêndice (Figura 144).

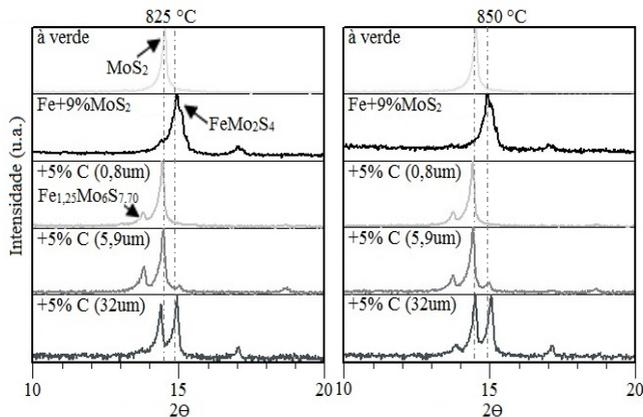
Confirma-se, nestas análises, a eficácia do grafite em retardar o consumo de MoS₂ na reação com a matriz ferrosa, independentemente do tamanho inicial de partícula. Não há influência do tamanho de partícula do grafite na temperatura para a qual ainda existe MoS₂, mas há ligeira diferença entre as fases formadas e para as amostras contendo grafite não se verifica a formação da fase FeS. Nas amostras contendo apenas MoS₂ ocorre primeiramente a formação do sulfeto misto FeMo₂S₄ e posteriormente a formação do também sulfeto misto Fe_{1,25}Mo₆S_{7,7}. Isto está de acordo com o reportado por Wada *et al.*¹⁶⁰. Para o grafite de maior tamanho de partícula (32 μ m) esta relação é mantida, já para os menores tamanho de partícula (0,8 e 5,9 μ m) ocorre a formação preferencial do sulfeto misto Fe_{1,25}Mo₆S_{7,7} em 825 °C. Desta forma, conforme esperado, não apenas a adição de grafite influencia nas fases formadas, mas também o tamanho inicial de partícula do grafite.

Tabela 17: Identificação de fases nas amostras Fe + 9% MoS₂ e desta composição com a adição de 5,0 de grafite com diferentes tamanhos de partícula sinterizadas em 825 °C e 850 °C.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	
	825	850
Fe	Fe α 06-0696	Fe α 06-0696
+ 9% MoS ₂	MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379	FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442 FeS 80-1027
Fe + 9% MoS ₂ + 5,0% C (0,8 μm)	Fe α 06-0696 C 26-1080 MoS ₂ 37-1492 Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442	
Fe + 9% MoS ₂ + 5,0% C (5,9 μm)	Fe α 06-0696 C 26-1080 MoS ₂ 37-1492 Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442	Fe α 06-0696 C 26-1080 MoS ₂ 37-1492
Fe + 9% MoS ₂ + 5,0% C (32 μm)	Fe α 06-0696 C 26-1080 MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379	Fe _{1.25} Mo ₆ S _{7.7} 37-1442 FeMo ₂ S ₄ 71-0379

* número de identificação do cartão, base PDF2-2004. Fonte: próprio autor.

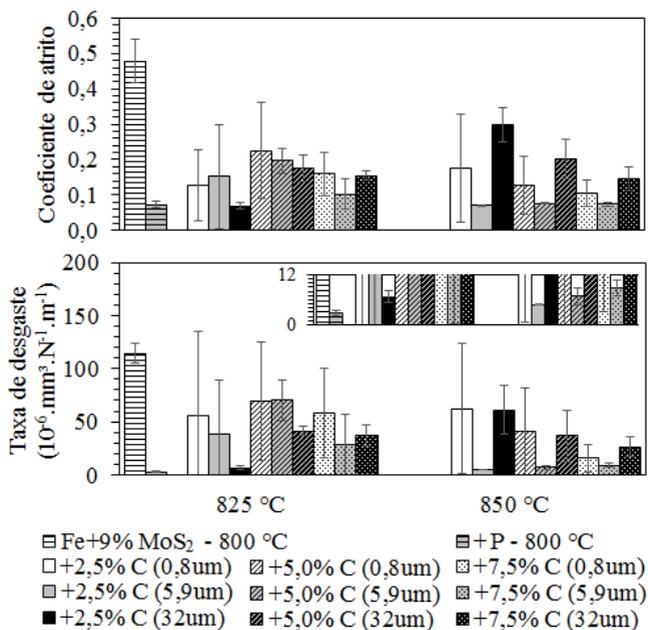
Figura 89: Difratogramas das amostras Fe + 9% MoS₂ e desta composição com a adição de 5,0 de grafite com diferentes tamanhos de partícula sinterizadas em 825 °C e 850 °C.



Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos. Fonte: próprio autor.

Todas as amostras apresentaram valores de coeficiente de atrito médio e taxa de desgaste (Figura 90) menores do que a amostra já reagida (Fe+9%MoS₂-800 °C) e algumas amostras apresentaram valores menores do que 0,2 e da ordem da amostra padrão contendo +0,6% de P (padrão após abordagem 'Influência da composição química da matriz'). É possível notar ainda o decréscimo sensível na taxa de desgaste média em todos os tipos de grafite quando se eleva a temperatura de sinterização de 825 °C para 850 °C.

Figura 90: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras contendo MoS₂ mais grafite sinterizadas em baixa temperatura (825 e 850 °C).



Fonte: próprio autor.

Entretanto, a relação entre tamanho de partícula, teor e temperatura de sinterização não se mostra tão clara. Em 825 °C os melhores resultados são atingidos com a amostra contendo o grafite de maior tamanho de partícula (32 µm). Isto é claro para as amostras contendo 2,5 e 5,0% de C e para o teor de 7,5% a amostra do tamanho médio de partícula (5,9 µm) apresenta um coeficiente de atrito menor. Em 850 °C fica nítida a superioridade deste tipo de grafite (5,9 µm) frente aos outros estudados.

De forma análoga à microdureza, há aqui dois fenômenos concomitantes e com efeitos diversos: a dissolução do C na matriz e o consumo do MoS₂ devido à sua reação com a matriz ferrosa (o que acaba por ocasionar a dissolução de Mo e S na matriz). Ambos são favorecidos pelo aumento da temperatura de sinterização. Enquanto a dissolução de C, Mo e S que endurece a matriz pode ser benéfico, o fato de uma maior quantidade de MoS₂ haver sido consumida na reação não o é.

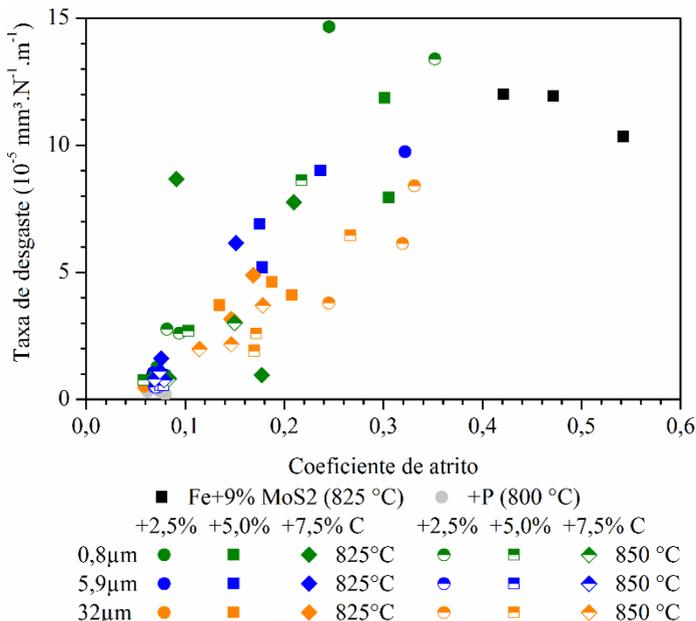
Desta forma, o fato de não haver uma tendência ligada aos resultados de comportamento tribológico provavelmente reside no fato de que há três parâmetros que influem nele: tipo do grafite, teor do grafite e temperatura de sinterização e estas são dependentes.

Além disso, o grafite de 0,8 e 32 μm é fabricado pela Nacional de Grafite, enquanto o grafite de 5,9 μm é fabricado pela Höpfgans. Não foi possível obter dos fabricantes informações detalhadas dos processos de fabricação do pó (de forma a ser identificado algum diferencial), mas registra-se aqui esta diferença entre os fornecedores o que pode influir na pureza, cristalinidade e porosidade do grafite¹⁷³.

No estudo realizado por Groszek e Witheridge¹⁷⁴ mostrou que diferentes tipos de grafite (natural e sintético), além de diferentes processos de fabricação (moagem sólida, moagem com líquido e grafitização) levam a comportamentos totalmente diferentes durante a compactação. Já o estudo publicado por Pambaguian e Merstallinger¹⁷⁵ mostrou que o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste em matrizes de Cu contendo grafite como lubrificante variou não apenas conforme o teor, mas também conforme o tipo de grafite que foi utilizado. De forma análoga, acredita-se que os diferentes tipos de grafite aqui utilizados possam apresentar propriedades diversas não apenas influenciadas pelo tamanho de partícula, mas pelo próprio processo de fabricação.

Um gráfico da relação do coeficiente de atrito com a taxa de desgaste é mostrado na Figura 91. É possível notar que quanto maior o coeficiente de atrito associado à amostra, maior é o desgaste desta. Verifica-se claramente o efeito benéfico da adição de grafite no comportamento tribológico, ao comparar-se a amostra de Fe+9%MoS₂ sem adição de grafite (quadrados pretos).

Figura 91: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras contendo MoS₂ mais grafite sinterizadas em 825 e 850 °C.

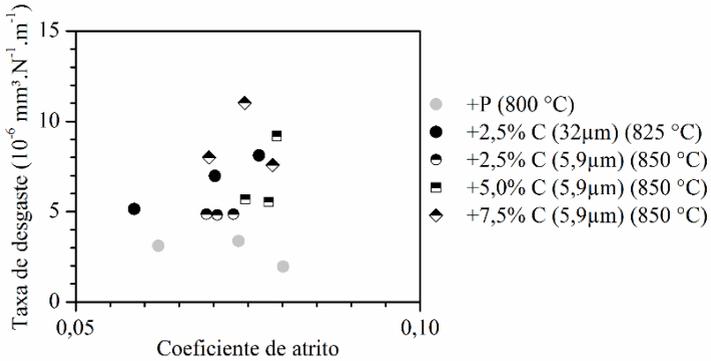


Fonte: próprio autor.

Para algumas amostras, os resultados mostraram-se ainda mais promissores (Figura 92). Note-se a reduzida escala do gráfico: coeficiente de atrito variando entre 0,05 e 0,10 e taxa de desgaste entre 0 e $15 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Neste caso as amostras contendo adição de grafite que apresentaram os melhores resultados foram as amostras com +2,5% C ($32\mu\text{m}$ 825 °C) e +2,5%, 5,0 e 7,5% C ($5,9\mu\text{m}$ 850 °C).

Com base nestes resultados foram selecionadas para estudo posterior as amostras com apenas 2,5% de C sobre as amostras com 5% e 7,5%. Esta escolha baseia-se no fato de que usualmente quanto maior o teor de lubrificantes sólidos adicionados na amostra, menor é a resistência mecânica desta.

Figura 92: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras contendo MoS₂ mais grafite sinterizadas em 825 e 850 °C – zoom na região de interesse*.



*baixo coeficiente de atrito ($<0,10$) e baixo desgaste ($<15 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$) associado. Fonte: próprio autor.

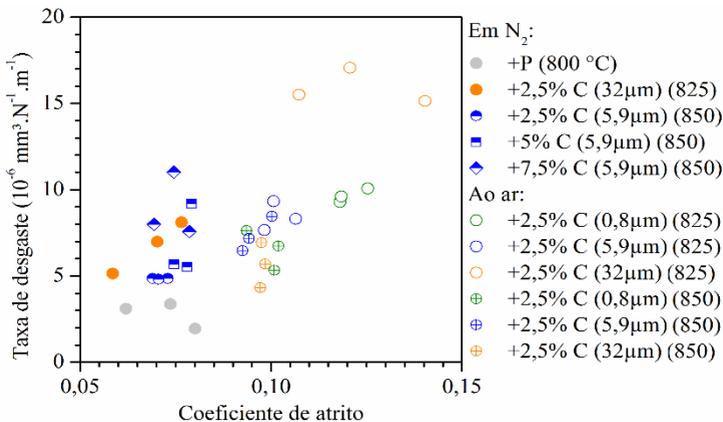
É importante frisar que a atmosfera de N₂ (utilizada em todos os ensaios tribológicos, exceto onde especificado) não favorece a lubrificação do grafite^{98,112,168}, mas ressalta o comportamento do MoS₂, que provavelmente atua como lubrificante sólido principal. Como comparação, foram realizados ensaios das mesmas amostras ao ar (Figura 93) e nesse caso fica clara a influência exercida pelo grafite e o efeito sinérgico dos dois lubrificantes, já reportado por outros autores^{89,98,112}.

Todas as amostras testadas ao ar apresentam coeficiente de atrito ligeiramente superior (entre 0,09 e 0,14) do que as amostras testadas em N₂ (0,06 e 0,08), mas também abaixo de 0,2. Este fato abre a possibilidade de utilização destes compósitos em situações onde haja a necessidade de atuação em atmosferas diversas (ao vácuo e ao ar, por exemplo) ao longo de sua vida útil.

Os resultados expostos nesta abordagem confirmam o efeito benéfico do grafite em retardar o consumo do MoS₂ na reação com a matriz, independente do teor ou tipo de grafite. Não há influência do tipo ou teor de grafite na densidade relativa, mas sim na microdureza da matriz, porém não é possível observar uma tendência clara. A microestrutura é claramente afetada pelo tamanho de partícula inicial, bem como pelo teor de grafite. O comportamento tribológico apresentou-se promissor (baixo coeficiente de atrito e baixa taxa de desgaste) para amostras contendo MoS₂+grafite, testadas tanto em N₂ quanto ao ar. Com base nos resultados foram selecionadas para estudo posterior (abordagem

‘Teor total de lubrificantes’) as amostras contendo adição de 2,5% C sinterizadas em 825 °C (32 μm) e 850°C (5,9 μm).

Figura 93: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste das amostras contendo MoS₂ mais grafite testadas sob atmosfera de nitrogênio e ao ar – zoom na região de interesse.



*baixo coeficiente de atrito (<0,15) e baixo desgaste (<20x10⁻⁶ mm³N⁻¹m⁻¹) associado. Fonte: próprio autor.

Como principais conclusões da Fase II enumeram-se:

- I. O tipo de MoS₂ utilizado apresentou influência no desempenho tribológico e mecânico. O melhor resultado foi apresentado pelo MoS₂ Molykote (d₅₀=32 μm) em comparação com o MoS₂ Jetlube (d₅₀=1,5 μm) e Chemetall (d₅₀=20 μm);
- II. A adição de elementos de liga modificou a forma como o MoS₂ reagiu com a matriz ferros e o comportamento tribológico do composto. Alguns elementos apresentam resultados similares ao Fe puro (Ni e P pré-misturado), outros possuem caráter deletério (Cr e Mo misturados e Mo pré-ligado) e alguns apresentam caráter benéfico (C e P misturado e Cr pré-ligado). Destes, a adição de Cr pré-ligado, P e C misturado apresentaram os melhores resultados tribológicos, sendo escolhida a matriz Fe+0,6% m P para as abordagens posteriores;
- III. Não foi possível diminuir a quantidade de MoS₂ nas amostras sem prejudicar o desempenho tribológico, sendo estabelecido o teor de 9% em volume como valor mais adequado para a matriz contendo Fe+P;

IV. Apesar de tanto o grafite quanto o h-BN retardarem a reação, apenas as amostras com adição de grafite apresentaram um bom desempenho tribológico. Associa-se o mau desempenho do h-BN à reação deste lubrificante com a matriz, bem como à queda de resistência na matriz causada pelo mesmo. Independente do teor ou tipo utilizado nos estudos desta tese, o carbono possui efeito benéfico em retardar o consumo do MoS_2 na reação com a matriz e o desempenho tribológico é otimizado através da adição de 2,5% grafite sinterizado em 825 °C (32 μm) e 850°C (5,9 μm).

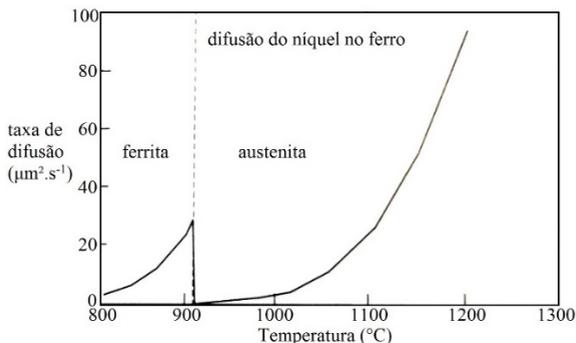
7.5. Fase III: Processamento e propriedades do compósito

7.5.1. Sinterização em baixa temperatura

É sabido que as propriedades de amostras ferrosas sinterizadas dependem de diversos fatores, como, por exemplo, as características iniciais dos pós utilizados, densidade a verde do compactado, atmosfera, tempo e temperatura de sinterização^{21,22}. Cada fator irá contribuir, usualmente de forma interdependente, nas propriedades finais do sinterizado.

Além disso, quando há a sinterização de ligas essencialmente ferrosas, é necessário levar em conta a estrutura cristalina que estará estável durante a sinterização (ferrita ou austenita), pois a taxa de autodifusão do ferro e dos elementos de liga na matriz, varia de acordo com a temperatura e também com a estrutura cristalina. Note no exemplo da Figura 94, a queda acentuada da taxa de difusão do Ni no Fe quando ocorre a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, sendo que a taxa não é recuperada até aproximadamente 1120 °C. Como os mecanismos principais de ligação das partículas ferrosas são a difusão superficial e via contorno de grão²¹, a sinterização como um todo é de certa forma afetada e a retração associada, para um compactado de Fe e temperaturas próximas de sinterização, é menor na fase austenita do que na ferrita¹⁴³. Isto ocorre devido ao maior fator de empacotamento da estrutura cristalina cúbica de faces centradas do Fe (Fe γ) resultando em uma maior dificuldade de mobilidade de átomos nesta fase.

Figura 94: Taxa de difusão de átomos de Ni no Fe de acordo com a temperatura (calculado).

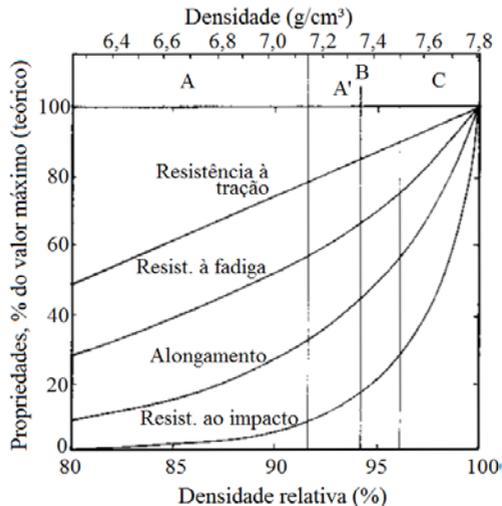


Fonte: Adaptado de ²¹.

De forma geral, um aumento na temperatura de sinterização usualmente leva à obtenção de melhores propriedades, desde que a este aumento esteja associado a um incremento na densificação e coalescimento dos poros do sinterizado¹⁴³. Esta relação não é linear e nem absoluta, de forma que uma maior temperatura de sinterização poderá ocasionar, por exemplo, o surgimento de uma fase líquida indesejada geradora de inchamento, porosidade secundária, redução da densificação e consequentemente deterioração das propriedades²². No caso do presente estudo o uso de uma maior temperatura de sinterização favorece a reação do lubrificante sólido adicionado (MoS_2) com a matriz ferrosa, conforme elucidado no tópico 'Influência da temperatura', o que deteriora as propriedades tribológicas do sinterizado.

Outro fator determinante das propriedades do sinterizado é a densidade. Enquanto a densidade do sinterizado é também uma propriedade (e depende, entre outros, dos fatores citados anteriormente), a densidade a verde é uma característica que depende basicamente dos pós utilizados e do processo de conformação. Isto é importante pois indica uma limitação no valor de densidade do sinterizado que poderá ser atingido, de acordo com cada processo (Figura 95).

Figura 95: Gráfico esquemático da evolução das propriedades do sinterizado de acordo com a densidade.

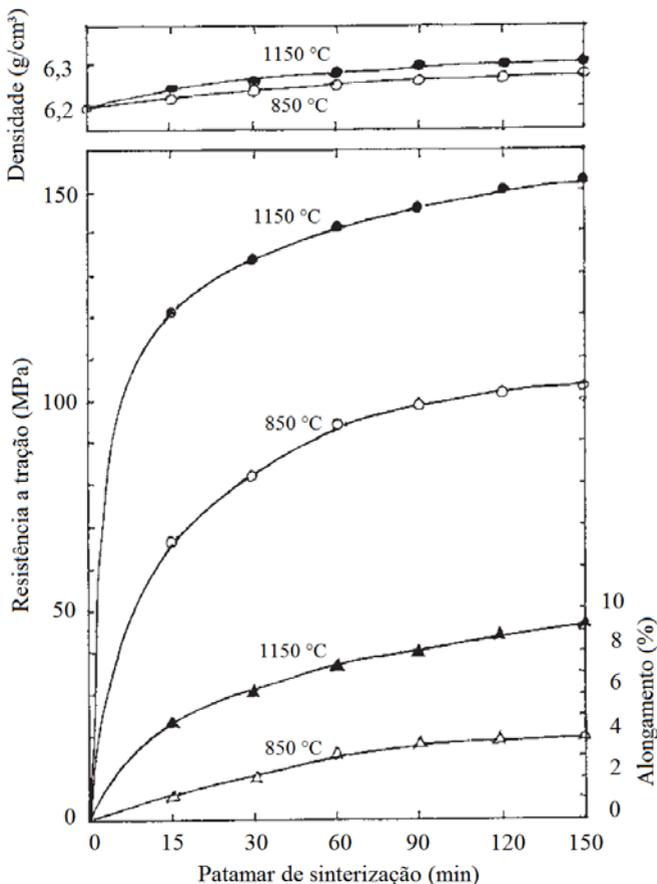


Região A = simples compactação, A' = compactação à quente, B = dupla compactação, dupla sinterização e C = forjamento + sinterização. Fonte: Adaptado de ¹⁷⁶.

No caso deste trabalho a densidade a verde dependerá apenas dos pós utilizados e suas características, haja vista que o processo de compactação foi o mesmo para todas as amostras (compactação simples a 700MPa).

Além dos fatores citados acima há ainda a influência do tempo de sinterização (que será melhor discutida no tópico ‘Tempo de patamar de sinterização’), ilustrada na Figura 96 (dados experimentais).

Figura 96: Propriedades experimentais de amostras de Fe* de acordo com o tempo e temperatura de sinterização.



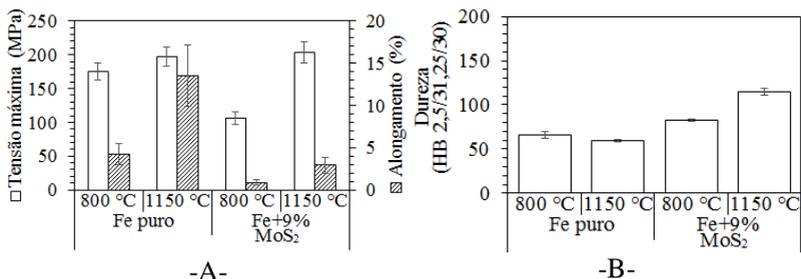
* Pó de Fe Höganas MH100.24. A densidade inicial (à verde) é a mesma para todos as amostras. Fonte: Höganas Corporation ^{Höganas Corporation [177]}.

Note que a densidade do sinterizado (Fe puro tipo esponja Höganas MH100.24) é pouco alterada tanto pelo aumento de temperatura (de 850 para 1150 °C) quanto pelo tempo de sinterização (15 até 150 minutos). As propriedades de resistência à tração e alongamento, contudo, são significativamente alteradas e beneficiadas, tanto pelo incremento de temperatura quanto pelo tempo. Neste caso a temperatura possui uma influência mais pronunciada do que o tempo de sinterização e após 60 minutos, o benefício do aumento do tempo de patamar é discreto.

Mediante o exposto, questionou-se qual seria a escala de redução de propriedades para amostras sinterizadas em baixa temperatura. Desta forma, esta abordagem teve como objetivo avaliar a influência da sinterização em baixa temperatura (800 °C) nas propriedades de resistência à tração, alongamento e dureza aparente (Brinell) do sinterizado. Foram testadas amostras de diferentes planejamentos, sendo o fluxograma de processamento de cada tipo de amostra descrito no tópico apropriado.

Na Figura 97, é possível avaliar a influência da baixa temperatura de sinterização e também da adição de do lubrificante sólido MoS₂. É possível verificar para a amostra de Fe puro o aumento da temperatura de sinterização (de 800 para 1150 °C) causa um grande aumento da propriedade de alongamento (~3 vezes em média), mas apenas um ligeiro aumento na resistência à tração. Valores similares são expostos por Oberacker e Thümmeler¹⁴³ e German²¹ para o Fe puro sinterizado.

Figura 97: (A) Resistência à tração e (B) Dureza aparente de amostras de Fe puro e Fe+9%MoS₂ sinterizadas em alta (1150 °C) e baixa (800 °C) temperatura.



Fonte: Próprio autor.

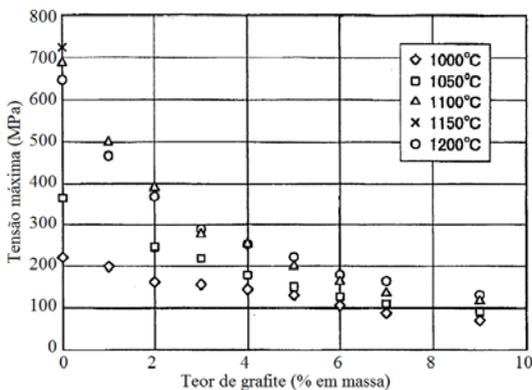
O aumento no alongamento ocorre na mesma magnitude (~3x) para as amostras contendo adição de MoS₂. Neste tipo de amostra a resistência à tração aumenta de forma significativa devido à dissolução do Mo na

matriz ferrosa (oriundo da reação)², o que acaba gerando uma liga ferrosa com aproximadamente 3,2% de Mo. A dissolução do Mo, e consequente endurecimento da matriz via solução sólida, acaba por aumentar também a dureza aparente da amostra, enquanto a dureza da amostra de Fe puro permanece praticamente inalterada.

A adição do lubrificante diminui o alongamento em até 79% para ambas as temperaturas de sinterização, o que já era esperado, e diminui a resistência à tração em 39% em média para a amostra sinterizada em 800 °C. Isto é devido a presença do lubrificante sólido MoS₂ que é uma fase de baixa resistência disperso por toda a matriz.

Isto indica que a temperatura é um fator importante para as propriedades, porém no caso do presente estudo, a adição do lubrificante MoS₂ (que está invariavelmente presente em todas as amostras) é o fator mais impactante. Note que a amostra de Fe puro apresenta uma redução de 11% em média na resistência à tração quando sinterizada em baixa temperatura (800 °C), enquanto que a adição do lubrificante reduz esta propriedade em 39% (amostras sinterizadas em 800 °C). No caso da propriedade de alongamento a adição do lubrificante indica uma redução de 79% em média enquanto para a temperatura há uma redução de 68% em média. Este comportamento é verificado por outros autores^{82,169,170}, conforme exemplo da Figura 98.

Figura 98: Resistência à tração de acordo com a temperatura de sinterização e teor de lubrificante sólido para amostras de Fe+16%wt Al+25%wt Cu.

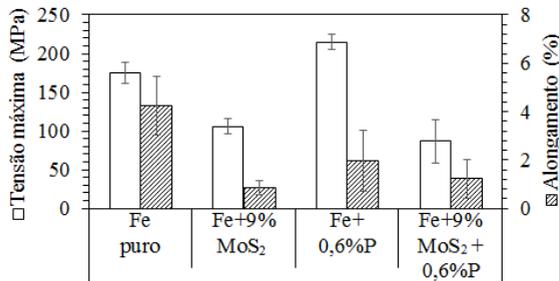


Fonte: Adaptado de ¹⁷⁰.

A redução é agravada (Figura 99) quando da adição do pó de Fe₃P na mistura (compósitos '+P'). É sabido que a adição de P é comumente

usada na metalurgia do pó para, entre outros fatores, aumento de resistência à tração dos materiais¹⁵⁵. Entretanto, esse aumento só é significativo quando há a homogeneização do P por toda a extensão da matriz durante a sinterização, o que não é o caso dos compósitos aqui estudados devido à baixa temperatura na qual são sinterizados, ou seja, o pó de Fe_3P permanece isolado (Figura 54) e há dissolução de P apenas nas regiões próximas às partículas originais. Ainda assim há um pequeno aumento na resistência à tração associado à adição de P na matriz de Fe puro (compare os dados de Fe Puro e Fe+0,6%P). Este aumento não é verificado nos compósitos contendo MoS_2 .

Figura 99: Resistência à tração de amostras sinterizadas em 800 °C – efeito da adição do MoS_2 nas amostras contendo P.

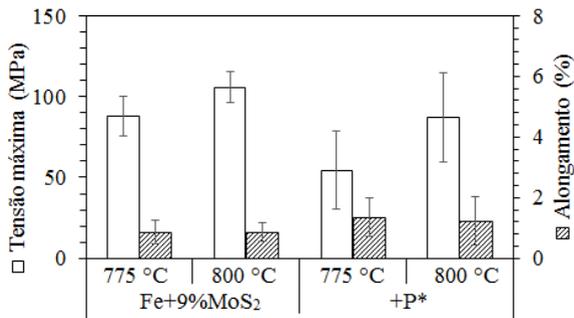


Fonte: Próprio autor.

É possível verificar ainda, a influência singular da temperatura para estas amostras Fe+9% MoS_2 e +P (Figura 100). Nota-se que um aumento de apenas 25 °C provê um aumento de 16%, em média, na resistência à tração das amostras de Fe+9% MoS_2 e 37% em média para as amostras +P.

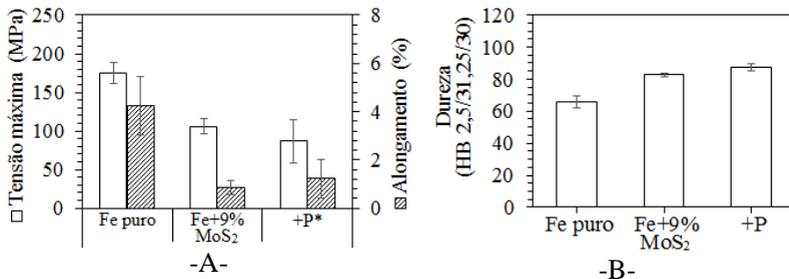
Ao avaliar-se a comparação entre amostras de Fe Puro, Fe+9% MoS_2 e Fe+ MoS_2 +P (Figura 101) verifica-se que há um ligeiro aumento na dureza aparente nas amostras contendo P e que, avaliando-se os desvios padrões associados, as amostras Fe+9% MoS_2 e Fe+ MoS_2 +P são muito similares.

Figura 100: Resistência à tração de amostras de Fe+MoS₂ e Fe+MoS₂+P sinterizadas em 775 e 800 °C.



*Fe+9% vol MoS₂+0,6% m P. Fonte: Próprio autor.

Figura 101: (A) Resistência a tração e (B) dureza aparente de amostras de Fe puro, Fe+MoS₂ e Fe+MoS₂+P sinterizadas em 800 °C.



*Fe+9% vol MoS₂+0,6% m P. Fonte: Próprio autor.

É importante ressaltar que, apesar de baixos os resultados de resistência e dureza aqui expostos, encontram-se em conformidade com valores típicos para materiais autolubrificantes (produzidos sob diferentes matrizes – vide resumo na Tabela 18), o que indica a possibilidade do uso dos materiais desenvolvidos nesta tese para este tipo de aplicação.

Tabela 18: Propriedades mecânicas de materiais autolubrificantes produzidos via metalurgia do pó.

Composição da matriz (% em massa)	Lub*	Processamento**	Poros (%)	σ_t (MPa)	ε (%)	HB	Fonte (ano)
Fe-0,6%P	9%v MoS ₂	700 MPa, 800 °C, 60 min	10%	59-115	0,5-2,0	85-89	Próprio autor (2015)
Fe	18%v grafite	Prensagem à quente	-	117	-	65	178 (1969)
Cu-Sn	6% m grafite		-	62	-	80	179 (1972)
Cu-10%Sn	1% m grafite	-	25%	75	-	-	
Cu-9,5%Sn	1,75% m grafite	-	7%	137	3	-	
Cu-9,5%Sn	1,75% m grafite		18%	76-103	0,5-2	-	27 (1990)
Cu-9,5%Sn-2%Pb	<1,75% m grafite		18%	78,5	2	-	
Fe-7%Cu-0,5%Sn	2,5% m grafite + 3,5% talco	700 MPa, 850 °C, 60 min	8%	≈65	-	-	180 (2004)
Fe-20%Cu-2,5%Sn	2% m grafite + 2,5% m. talco		15%	50	-	-	
Fe-5%Cu-1%Sn-7,5%Pb***	1% m MoS ₂	500 MPa, 800 °C, 50 min	-	144	-	-	96 (2011)

*%v = % em volume e %m = % em massa, teor inicial na mistura. **Pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização, quando há mais de um valor, indica o processo de dupla compactação/dupla sinterização. ***Neste material é o Pb que atua como lubrificante sólido pois o MoS₂ reage com o Cu.

Mediante os resultados expostos verifica-se que a produção de amostras ferrosas via sinterização em baixa temperatura (800 °C) provê propriedades aceitáveis (vide dados para o Fe puro), porém a adição do lubrificante sólido reduz drasticamente a propriedade de alongamento, o que limita o uso destes compósitos em situações contendo esforços trativos. Com a adição de P há um ligeiro aumento na dureza aparente e alongamento (em média). Indicar-se-ia o uso deste tipo de compósitos em situações contendo esforços majoritariamente ou unicamente compressivos e sugere-se como proposta futura o estudo das propriedades de resistência à compressão deste tipo de compósitos.

Neste contexto, a maioria das abordagens seguintes foram elaboradas com o objetivo de, basicamente, intensificar a densificação das amostras sinterizadas e possivelmente aprimorar as propriedades mecânicas, sem degradar as propriedades tribológicas.

7.5.2. Sinterização via fase líquida

A presença de fase líquida em um sistema aumenta a cinética do processo de sinterização. Quando da formação de fase líquida ocorre o espalhamento do líquido devido à molhabilidade do mesmo, quando houver, 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 homogeneização²².

Em face disto, iniciou-se uma busca, dentre os elementos e compostos passíveis de serem produzidos na forma de pó, por um que formasse fase líquida com a matriz ferrosa (através de um ponto eutético ou peritético) ou que houvesse a formação de fase líquida através da fusão do próprio composto ou elemento em temperatura próxima à temperatura de sinterização. Era necessário ainda que o elemento ou composto fossem solúveis na matriz ferrosa.

Os elementos Cu ou P formam eutéticos com o Fe¹⁸¹ e são amplamente empregados na metalurgia do pó para sinterização com a presença de fase líquida. Entretanto, estes eutéticos localizam-se em temperaturas acima de 1000 °C, ou seja, além da temperatura de sinterização permitida (800 °C - definida em abordagem anterior).

Após análise de diversos diagramas de fases, observou-se que os sistemas Cu-Si e Cu-P possuíam eutéticos abaixo de 800 °C e seus elementos eram solúveis na matriz ferrosa até certo teor. Iniciou-se então

uma extensa busca de fornecedores de pós destes compostos com composição próxima aos eutéticos. Buscava-se ainda pós com tamanho de partícula reduzido, de forma que a homogeneização durante a sinterização fosse facilitada. Foi encontrado apenas um pó de Cu_3P sob estas características, que foi fornecido como doação pela empresa William Rowland da Inglaterra e utilizado neste trabalho.

Em sua tese de doutoramento no LabMat (1991), Marcondes¹⁸² utilizou tabletes de Cu_3P , cominuiu-os mecanicamente na forma de pó e produziu amostras contendo Fe (ASC 100.29) + 1,25 a 12,5% em massa do pó produzido e sinterizou-as entre 870 e 1100 °C. Ele verificou e explicou a influência de diversos parâmetros (teor de Cu_3P , temperatura, tempo de patamar e atmosfera) nas propriedades mecânicas das amostras sinterizadas, constatando a potencialidade do uso deste elemento como ativador da sinterização.

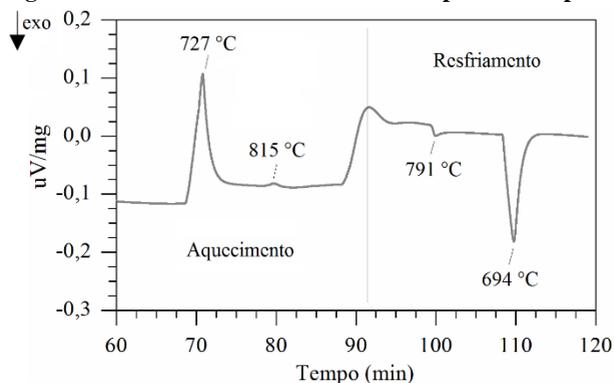
Também o estudo de Preusse e Bolton¹⁸³ em matriz de aço inoxidável 316L demonstrou que o Cu_3P foi efetivo para promover a densificação e aumentar a dureza do material. Resultados similares foram reportados por Akhtar *et al.*¹⁸⁴.

Desta forma, procurou-se avaliar nesta abordagem a influência da adição de Cu_3P (5% em massa) nas propriedades tribológica e mecânica das amostras.

Antes de iniciar-se o processamento, verificaram-se, através de análise térmica, as características do pó de Cu_3P puro (condição recebida) a fim de conferir se a temperatura exibida no diagrama de fase para formação de fase líquida seria obedecida. O resultado desta análise encontra-se na Figura 102. Nota-se que o pó puro funde em 727 °C, o que viabiliza seu uso para condições de sinterização via fase líquida em baixa temperatura. Esta temperatura encontra-se muito próxima à exibida no diagrama de fases Cu-P¹⁸¹ que é de 714 °C para 8,3% m de P, sendo que o pó possui de 6 a 8% m de P (conforme certificado de fornecimento), o que conforme o diagrama elevaria levemente a temperatura de fusão.

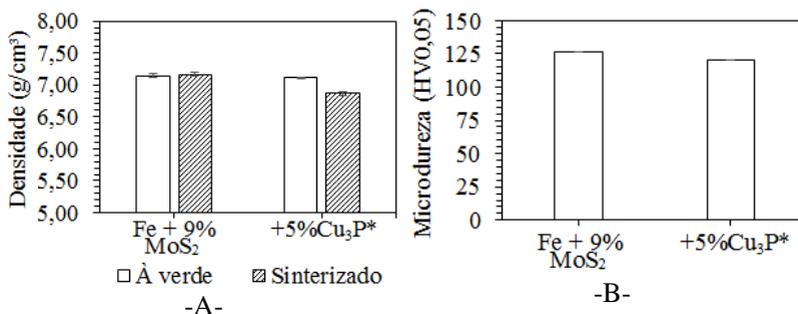
A densidade e microdureza da matriz das amostras (Figura 103) mostrou-se inferior à amostra contendo apenas Fe+MoS₂. O decréscimo no valor de densidade do sinterizado não é associado a uma perda de massa, já que está foi pequena (vide Tabela 19), mas sim a um inchamento em ambas as dimensões (diâmetro e altura) possivelmente relacionado à formação de fase líquida. A microdureza da matriz das amostras não é aumentada com a adição do Cu_3P , ainda que o elemento P seja um endurecedor substancial da ferrita¹⁵⁵.

Figura 102: Análise térmica diferencial do pó de Cu_3P puro.



Fonte: próprio autor

Figura 103: (A) Densidade e (B) microdureza da matriz de amostras de $\text{Fe}+\text{MoS}_2$ e $\text{Fe}+\text{MoS}_2+\text{Cu}_3\text{P}$ sinterizadas em 800 °C.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 19: Valores de perda de massa e variação no diâmetro e altura para amostras sinterizadas em 800 °C.

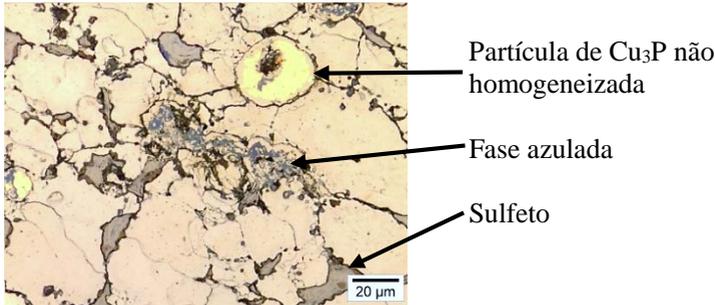
Amostra	ρ verde (g/cm ³)	ρ sint (g/cm ³)	Perda de massa (%)	Variação* diâmetro (%)	Variação altura (%)
Fe+9% MoS ₂	7,15 ± 0,04	7,16 ± 0,04	0,15 ± 0,01	-0,07 ± 0,02	-0,25 ± 0,07
Fe+9% MoS ₂ + 5% Cu ₃ P	7,11 ± 0,02	6,87 ± 0,03	0,15 ± 0,01	0,82 ± 0,01	1,64 ± 0,25

*Retração(-) / Expansão(+). Fonte: próprio autor.

A microestrutura da amostra (

Figura 104) contendo Cu_3P sinterizada em 800°C apresenta os reservatórios onde originalmente localizava-se o MoS_2 contendo uma fase de coloração azulada. É possível notar ainda, para ambas as temperaturas, a presença de Cu_3P não dissolvido nas amostras após a sinterização.

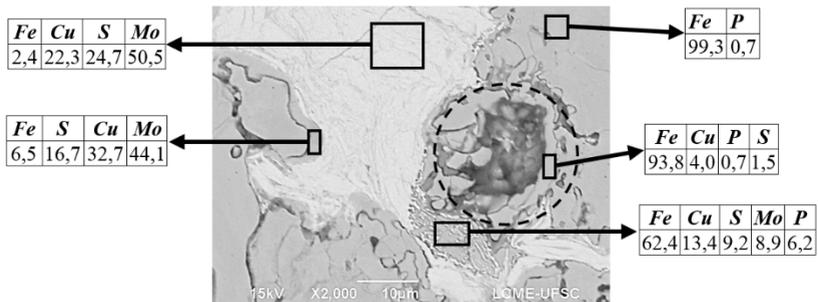
Figura 104: Microestrutura das amostras de $\text{Fe}+\text{MoS}_2+\text{Cu}_3\text{P}$ sinterizadas em 800°C .



MO. Fonte: Próprio autor.

A tentativa de análise desta fase em um microscópio eletrônico de varredura (Figura 105) revela a existência de outras três fases, localizadas ao redor de onde originalmente haviam reservatórios de MoS_2 ou partículas de Cu_3P (indicada por um marcador circular na Figura 105).

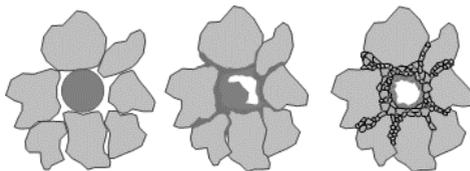
Figura 105: Análise via microscopia eletrônica de varredura e química por espectroscopia de energia dispersiva* da amostra $\text{Fe}+9\%\text{MoS}_2+5\%\text{Cu}_3\text{P}$ sinterizada em 800°C .



*Percentuais em massa. O marcador circular indica a região da possível localização da partícula original de Cu_3P . Fonte: Próprio autor.

Próximo as partículas de Cu_3P encontram-se duas fases, ricas em Fe, o que leva a crer que estas fases foram formadas através da difusão de Cu e P da partícula de Cu_3P , deixando vazios para trás, conforme esquema da Figura 106. Há ainda a presença de Mo e S oriundos do reservatório de MoS_2 . Em pontos mais afastados da partícula de Cu_3P e dos reservatórios de MoS_2 é possível encontrar apenas P na matriz ferrosa ou então Fe puro.

Figura 106: Desenho esquemático da fusão da partícula de Cu_3P (cinza escuro) e difusão do Cu e P deixando vazios na matriz.



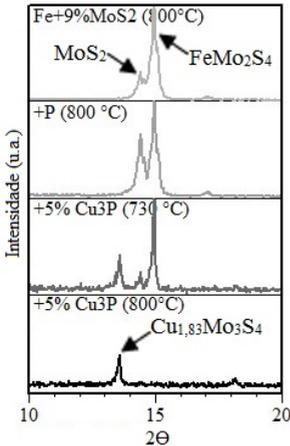
Fonte: Adaptado de ¹⁸⁵ e ¹⁸⁶.

Os reservatórios de MoS_2 encontram-se agora ricos em Mo (áreas azuladas no microscópio óptico) ou Cu (áreas ao redor da fase azulada) e com baixo teor de Fe. Isto indica a possível formação de um sulfeto misto de Cu e Mo, ao invés do sulfeto misto de Fe e Mo (FeMo_2S_4) comumente encontrado nas amostras de Fe+9% MoS_2 (sem adição de Cu_3P).

A formação desta nova fase é confirmada através da análise por DRX (Figura 107). Ocorre nestas amostras a formação de um sulfeto misto de Cu e Mo ($\text{Cu}_{1,83}\text{Mo}_3\text{S}_4$), com conseqüente consumo do MoS_2 durante a sinterização (Tabela 20). A versão completa do difratograma, com todos os picos identificados, é encontrada no Apêndice (Figura 145).

Esta reação é dependente da temperatura e em 730 °C ainda se encontra o pico relacionado ao MoS_2 , porém com baixa intensidade, como na amostra de Fe+9% MoS_2 , o que indica que esta reação do MoS_2 com as partículas de Cu_3P inicia-se em baixa temperatura, assim como a reação deste com a matriz ferrosa e que o fato de o Cu estar pré-ligado não impede a reação. A reação do MoS_2 já havia sido reportada por outros autores^{75,78,82}, porém em temperaturas de sinterização mais elevadas do que as praticadas aqui e em matrizes de Cu, ou seja, com alto percentual de Cu disponível para a reação.

Figura 107: Difratoograma das amostras de Fe+MoS₂ e Fe+MoS₂+Cu₃P sinterizadas em 800 °C.



Região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos.

Tabela 20: Identificação de fases de acordo com a temperatura de sinterização para amostras contendo Fe+MoS₂, Fe+MoS₂+P e Fe+MoS₂+Cu₃P.

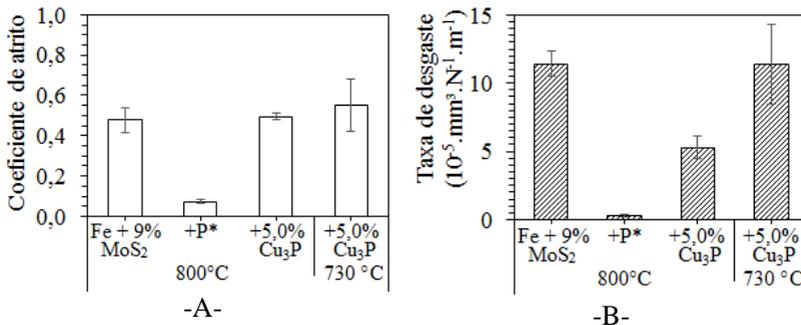
Amostra	730 °C	800 °C
Fe		Fe α
+9%MoS ₂	-	06-0696
Fe		MoS ₂ 37-1492
+9%MoS ₂	-	FeMo ₂ S ₄ 71-0379
+0,6%P		
	Fe α 06-0696*	Fe α
	MoS ₂ 37-1492	06-0696
Fe	FeMo ₂ S ₄	Cu _{1,83} Mo ₃ S ₄
+9%MoS ₂	71-0379	71-0218
+5%Cu ₃ P	Cu _{1,83} Mo ₃ S ₄ 71-0218	

* número de identificação do cartão, base PDF2-2004. Fonte: próprio autor.

De forma a verificar se este novo sulfeto formado seria lubrificante realizaram-se ensaios tribológicos de carga constante (Figura 108). Os resultados de coeficiente de atrito mostraram-se péssimos, similares à amostra Fe+9%MoS₂ e muito aquém da amostra padrão (Fe+9%MoS₂+0,6%P). A taxa de desgaste para a amostra sinterizada em 800 °C é inferior à amostra sem adição de Cu₃P (Fe+9%MoS₂) sinterizada na mesma temperatura, mas superior para a amostra sinterizada em 730 °C.

Desta forma, apesar de o pó de Cu₃P fundir-se a temperatura de 730 °C e, portanto, atender ao quesito de formar fase líquida em 800 °C (temperatura de sinterização praticada neste abordagem), ele reage com o MoS₂ formando um sulfeto misto de Cu e Mo (Cu_{1,83}Mo₃S₄) e este sulfeto formado não é lubrificante sólido, não sendo possível o uso desta rota para produção de compósitos autolubrificantes.

Figura 108: (A) Coeficiente de atrito e (B) taxa de desgaste de amostras de Fe+MoS₂ e Fe+MoS₂+Cu₃P sinterizadas em 800 °C.



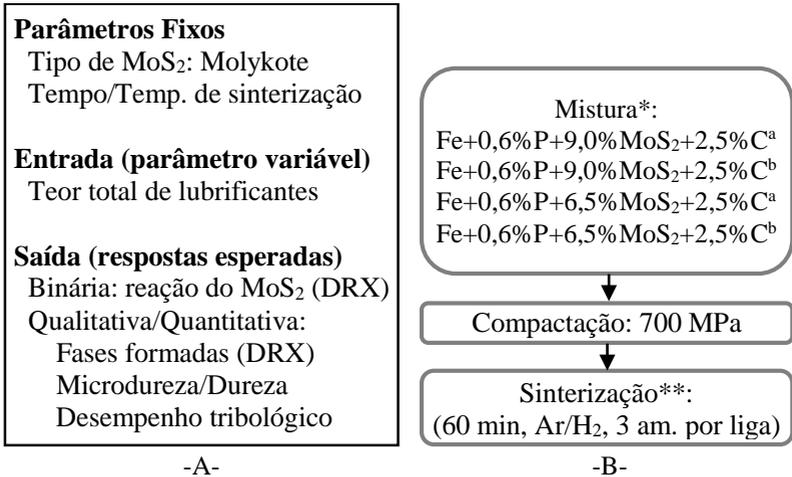
Fonte: Próprio autor,

7.5.3. Teor total de lubrificantes

Após os resultados obtidos nas abordagens ‘Influência da composição química da matriz’, ‘Influência de outros lubrificantes I’ e ‘Influência de outros lubrificantes II’, procurou-se avaliar a possibilidade de produção de compósitos autolubrificantes contendo MoS₂ e grafite sinterizados em baixa temperatura e além disso compósitos contendo um menor teor total de lubrificantes (9,0 contra 11,5% em volume) visando uma melhoria nas propriedades mecânicas. Esta abordagem (Figura 109) visou o estudo da interação entre o MoS₂ e o grafite em uma matriz contendo adições de P (selecionada na abordagem ‘Influência da composição química da matriz’). O teor de lubrificantes selecionado foi baseado nos resultados obtidos em abordagens anteriores e também no estudo realizado por outro autor em matrizes de Ni⁸⁹.

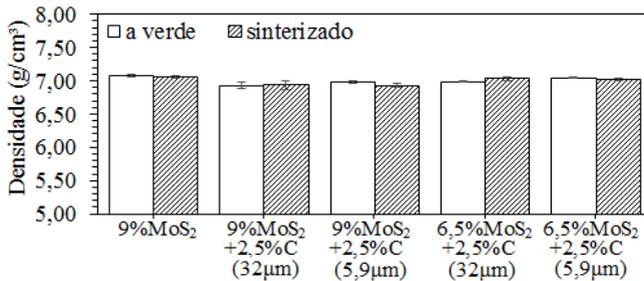
É possível verificar que a densidade das amostras (Figura 110) diminui levemente com a adição de grafite, mas para compósitos contendo o mesmo teor total de lubrificantes sólidos (9% MoS₂ e 6,5% MoS₂+2,5%C) ela é muito similar.

Figura 109: (A) parâmetros de entrada e respostas esperadas (B) Fluxograma básico da abordagem ‘Teor total de lubrificantes’.



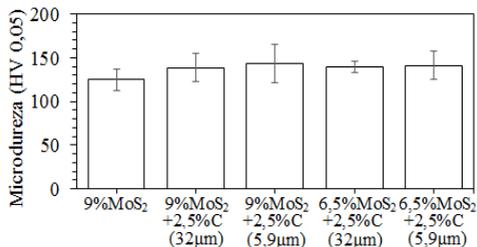
*Percentuais em volume ^aNacional de grafite 99545 ^bHögånas UF4 (para informações detalhadas veja Tabela 5 da p.61). **Temperatura fixa para cada compósito (definida em abordagens anteriores – vide Tabela 7 da p.64). Fonte: próprio autor.

Figura 110: Densidade dos compósitos* contendo MoS₂ e grafite.



*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P.
 Fonte: Próprio autor.

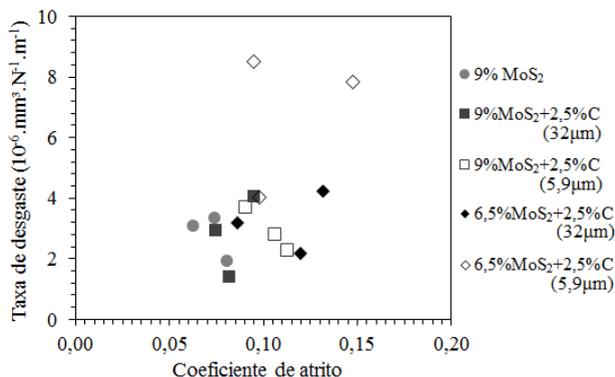
A microdureza da matriz dos compósitos (Figura 111) também apresenta valores similares, sendo, em média, ligeiramente maiores nas amostras contendo grafite, possivelmente devido a dissolução, ainda que pequena, do carbono.

Figura 111: Microdureza da matriz dos compósitos* contendo MoS₂ e grafite.

*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P.

Fonte: Próprio autor.

O coeficiente de atrito das amostras testadas em 7 N (Figura 112) apresentou-se abaixo do valor limite considerado para este estudo (0,2) para todas as composições e tipos de carbono. A taxa de desgaste associada a estes testes também se apresentou reduzida (escala 10⁻⁶) para todas as amostras. Desta forma tornou-se difícil a diferenciação entre as amostras (teor e tipo de carbono), já que todas apresentaram bons resultados. Decidiu-se então aumentar a carga do ensaio para 15 N, o que significa um aumento na severidade deste^{10,163}.

Figura 112: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste dos compósitos* contendo MoS₂ e grafite testados em 7N.

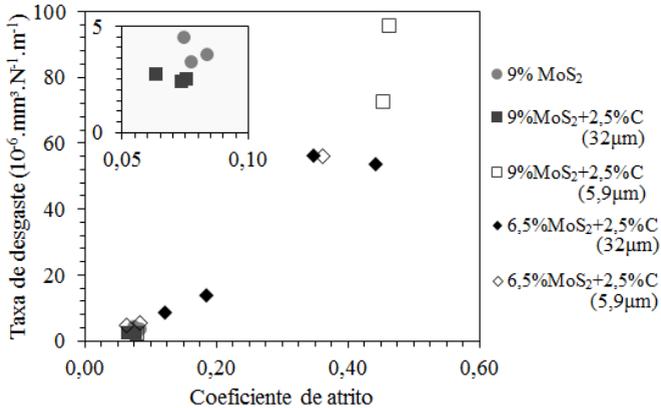
*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P.

Cada ponto no gráfico representa um ensaio. Fonte: Próprio autor.

O resultado dos testes realizados com carga de 15 N pode ser visualizado na Figura 113. Neste caso, apenas as amostras contendo 9%MoS₂ e 9%MoS₂+2,5%C (32µm) apresentaram coeficiente de atrito

abaixo do limite autolubrificante ($<0,2$) e baixa taxa de desgaste associada, em todos os ensaios realizados.

Figura 113: Coeficiente de atrito vs. taxa de desgaste dos compósitos* contendo MoS_2 e grafite testados em 15 N.



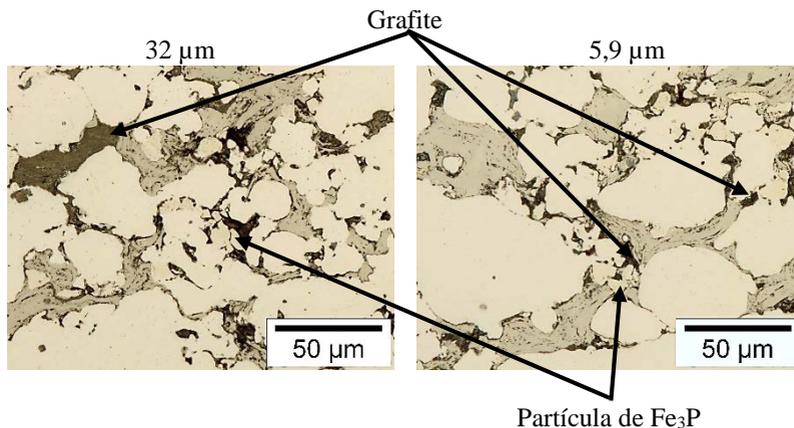
*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P.

Cada ponto no gráfico representa um ensaio. Fonte: Próprio autor.

O baixo desempenho das amostras contendo 6,5% $\text{MoS}_2 + 2,5\% \text{C}$ pode ser justificado pelo menor teor de MoS_2 nestas amostras, conforme elucidado no tópico ‘Teor mínimo de MoS_2 ’. É importante lembrar que todos os ensaios foram realizados sob atmosfera de N_2 , onde o grafite apresenta conhecido péssimo desempenho^{98,112,168}. Como o objetivo primário desta tese é o desenvolvimento de materiais autolubrificantes de matriz ferrosa contendo MoS_2 , o enfoque dos ensaios foi no desempenho do MoS_2 como lubrificante, sabendo-se que sua melhor performance é obtida em vácuo ou N_2 e não ao ar tanto para compósitos^{98,112}, quanto em filmes^{187,188}. De qualquer forma sugere-se aqui o estudo destas composições que não apresentaram bom desempenho em N_2 em testes ao ar.

Já o desempenho inferior da amostra contendo 9% $\text{MoS}_2 + 2,5\% \text{C}$ (5,9 μm) está possivelmente associado à aspectos microestruturais (Figura 114).

Figura 114: Microestrutura das amostras Fe+0,6%P+9%MoS₂+2,5%C sinterizadas em 825 °C com diferentes tamanhos de partícula do grafite.

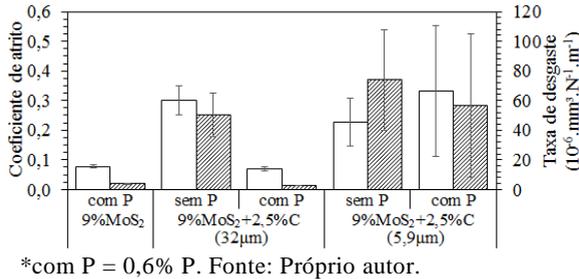


Fonte: Próprio autor.

No tópico ‘Influência da composição química da matriz’ elucidou-se a importância da quantidade e localização das partículas de Fe₃P no desempenho das amostras sinterizadas. Ao alterar-se o tamanho de partícula do grafite de 32 para 5,9 µm a distribuição deste na matriz se modifica e, conseqüentemente, modifica-se a distribuição das partículas de Fe₃P. No caso do grafite de menor tamanho de partícula há aglomerados de partículas de Fe₃P em alguns pontos da microestrutura e usualmente estas partículas encontram-se circundadas por grafite, ou seja, o grafite interpõe-se como uma barreira física entre as partículas de Fe₃P e a matriz ou entre as partículas e os reservatórios de MoS₂, podendo dificultar a difusão do P. Para o maior tamanho de partícula, o grafite localiza-se majoritariamente em reservatórios de tamanho elevado e portanto não age como possível barreira.

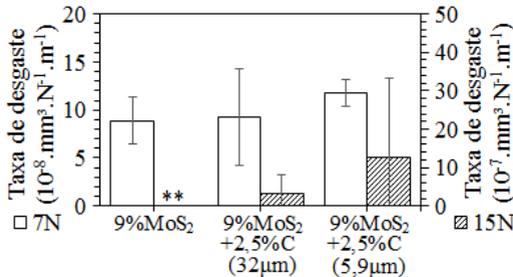
O efeito da adição de P e do grafite de menor tamanho de partícula pode ser claramente visualizado Figura 115. Note que, para o maior tamanho de partícula (32 µm), a adição de P diminui o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste em aproximadamente 4 vezes e 25 vezes em média, respectivamente, atingindo valores muito similares à amostra sem grafite (‘9%MoS₂’=Fe+0,6%P+9%MoS₂). Isto não ocorre para a amostra contendo o grafite de menor tamanho de partícula (5,9 µm), sendo que o coeficiente de atrito sofre inclusive um aumento (em média).

Figura 115: Efeito da adição do P no coeficiente de atrito e taxa de desgaste dos compósitos* contendo MoS₂ e grafite testados em 15 N.



O desgaste do contra corpo (Figura 116) é similar para as amostras testadas em 7N (todas com coeficiente de atrito <0,2), estando na ordem de 10⁻⁸ mm³.N⁻¹.m⁻¹. Ele aumenta para os testes realizados em 15 N, passando de 10⁻⁸ para 10⁻⁷ e é elevado para a amostra que apresentou coeficiente de atrito acima do limite auto lubrificante (9%MoS₂+2,5%C - 5,9µm), mas ainda assim apresenta valores considerados baixos. O alto desvio padrão associado a esta amostra é justificado pelo fato de que um dos ensaios realizados apresentou-se auto lubrificante e com conseqüente menor desgaste.

Figura 116: Taxa de desgaste do contra corpo (esferas) sob diferentes cargas (7 e 15 N).

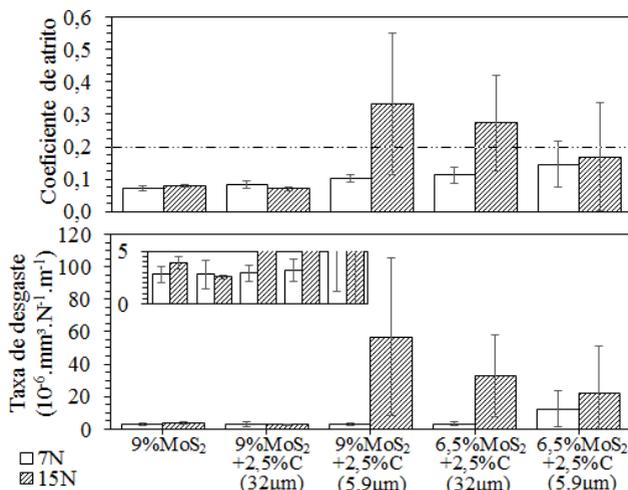


*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P.

**Não foi possível realizar a medida. Fonte: Próprio autor.

Um resumo de todos os resultados de coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras desta abordagem testadas em 7 e 15 N é apresentado na Figura 117.

Figura 117: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste dos compósitos* contendo MoS₂ e grafite testados sob diferentes cargas (7 e 15 N).



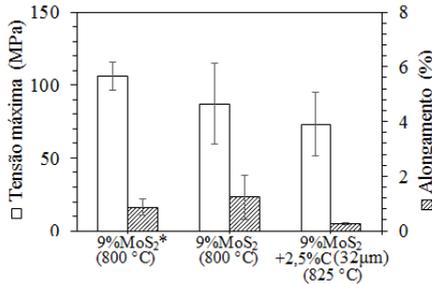
*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P. A linha tracejada indica o limite para as amostras serem consideradas autolubrificantes.

Fonte: Próprio autor.

A resistência à tração e alongamento (Figura 118) diminuem em comparação com a amostra sem adição de grafite, estando este comportamento diretamente associado à maior quantidade total de lubrificante sólido na matriz (11,5% contra 9% em volume). Este resultado mostra mais uma vez que o parâmetro determinante para estas propriedades é a adição de lubrificante sólido e não a temperatura (vide tópico ‘Sinterização em baixa temperatura’) e neste caso o aumento em 25 °C na temperatura de sinterização não suprime o efeito da adição de mais 2,5% de lubrificante sólido (compare estes resultados com os expostos na Figura 100).

De qualquer forma, os valores de resistência à tração obtidos (72±21 MPa) encontram-se próximos a resultados reportados na literatura¹⁷⁰.

Figura 118: Resistência à tração e alongamento de amostras sinterizadas de Fe+9%MoS₂, Fe+0,6%P+9%MoS₂ e Fe+0,6%P+9%MoS₂+2,5%C.**



**Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P, exceto a '9%MoS₂*' que possui matriz de Fe apenas. Fonte: Próprio autor.

Conclui-se que é possível produzir compósitos autolubrificantes de matriz ferrosa contendo ambos os lubrificantes, grafite e MoS₂, sinterizados em baixa temperatura. Em testes tribológicos sob carga de 7N, todas as composições desta abordagem apresentaram-se autolubrificantes e com baixo desgaste, enquanto que em 15 N (situação mais severa) apenas a composição Fe+0,6%P+9%MoS₂+2,5%C (32 μm) manteve-se autolubrificante e com baixo desgaste tanto do corpo, quanto do contra corpo. Desta forma, as abordagens seguintes ('Tempo de patamar de sinterização' e 'Atmosfera de sinterização') são focadas nesta composição, sempre em comparação com a amostra padrão (+P da abordagem 'Influência da composição química da matriz').

7.5.4. Tempo de patamar de sinterização

Durante a sinterização em altas temperaturas, a maior parte da retração das peças sinterizadas ocorre no início do patamar de sinterização¹⁴³, bem como o aumento das propriedades¹⁵⁵(vide Figura 96). Após este estágio inicial, o tempo de sinterização promove um incremento nas propriedades e retração, porém de forma limitada, atingindo um platô. Isto é devido a alta influência da temperatura, que acaba por encobrir o efeito do tempo de patamar de sinterização¹⁵⁵.

De forma geral, o tempo de patamar de sinterização é um parâmetro de processamento que afeta tanto as propriedades quanto as dimensões da peça. Ainda que seu efeito seja menor do que o da temperatura, ele existe e um aumento no tempo de sinterização leva, no primeiro estágio da sinterização, a um maior crescimento dos *necks* e nos estágios posteriores,

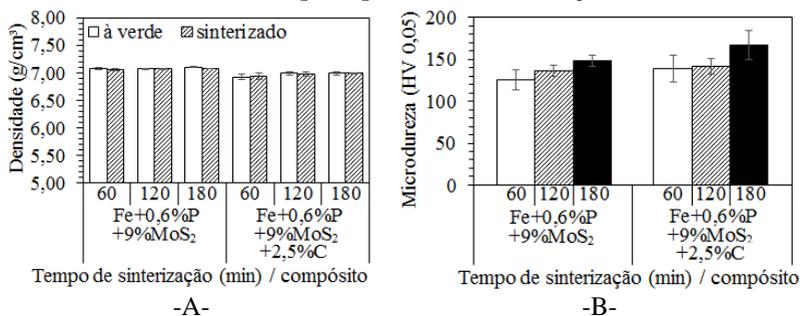
maior retração e coalescimento dos poros que levam a um aumento de determinadas propriedades¹⁴³, como por exemplo, o alongamento.

Por outro lado, a reação do MoS_2 com a matriz ferrosa, como qualquer outra reação química, ocorre com uma determinada velocidade, ou seja, está atrelada ao tempo. Considerando uma situação onde duas amostras são sinterizadas sob mesma temperatura, mesma atmosfera e possuam a mesma composição química e concentração química local, espera-se que a amostra sinterizada com um maior tempo de patamar de sinterização possua um maior percentual de reação (conversão do MoS_2 em outros sulfetos – conforme resultados expostos na abordagem ‘Influência da taxa de aquecimento’).

Desta forma, temos novamente dois fenômenos concomitantes e com efeitos diversos: o aumento de propriedades como o alongamento e o consumo de MoS_2 na reação com a matriz ferrosa. Ambos possivelmente favorecidos pelo aumento do tempo de sinterização, sendo investigados nesta abordagem.

A densidade das amostras sinterizadas (Figura 119-A) é muito similar para todos os tempos de sinterização praticados e ambas as composições, sendo levemente inferior na composição contendo grafite, devido à presença deste elemento com baixa densidade.

Figura 119: (A) Densidade e (B) microdureza da matriz das amostras de acordo com o tempo de patamar de sinterização.



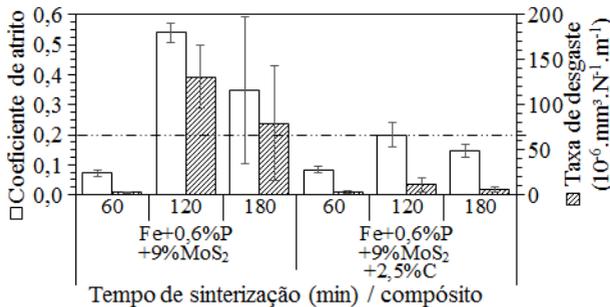
Fonte: Próprio autor.

Já a microdureza da matriz (Figura 119-B) aumenta com o aumento do tempo de sinterização. Para a amostra contendo apenas MoS_2 como lubrificante, este aumento está possivelmente ligado a um maior percentual de MoS_2 reagido, o que libera Mo que difunde para dentro da matriz ferrosa, endurecendo-a. Na amostra contendo MoS_2 +grafite

observa-se um incremento superior na amostra sinterizada com 180 minutos, possivelmente associado à difusão do carbono na matriz (além do Mo), endurecendo-a ainda mais.

O coeficiente de atrito e a taxa de desgaste (Figura 120) das amostras contendo apenas MoS_2 é prejudicado, aumentando com o aumento do tempo de sinterização. Isto reforça a hipótese de que há um maior percentual de MoS_2 reagido (que não age mais como lubrificante). A adição de grafite possui um efeito benéfico e as amostras contendo MoS_2 +grafite apresentam-se autolubrificantes em sua maioria, com baixa taxa de desgaste associada.

Figura 120: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras testadas em 7N de acordo com o tempo de sinterização.

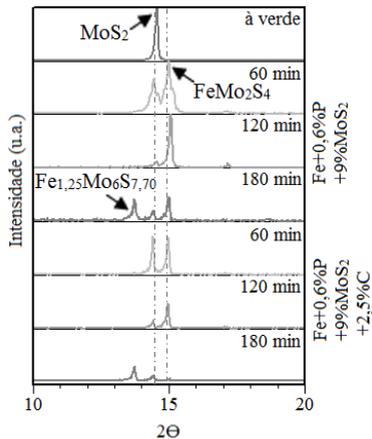


A linha tracejada indica o limite abaixo do qual as amostras são consideradas autolubrificantes. Fonte: Próprio autor.

Os resultados das análises por DRX (Figura 121 e Tabela 21) confirmam que a reação do MoS_2 com a matriz ferrosa foi intensificada com o aumento do tempo de sinterização, sendo que para 120 e 180 minutos o pico principal relativo à fase MoS_2 quase desaparece dos difratogramas. Uma versão completa dos difratogramas identificados é apresentada no Apêndice (Figura 146).

Conforme o praticado na abordagem anterior, de forma a diferenciar as três amostras que apresentaram bons resultados em 7N, elevou-se a carga dos ensaios de 7 para 15 N (Figura 122). Neste caso, apenas as amostras sinterizadas com 60 minutos de patamar apresentaram bons resultados. A amostra contendo MoS_2 +grafite sinterizada em 180 minutos falhou em um dos ensaios, com consequente elevação do coeficiente de atrito acima do limite considerado autolubrificante ($\mu \leq 0,2$), sendo, portanto, descartada para análises posteriores.

Figura 121: Análise via DRX de amostras com diferentes patamares de sinterização.



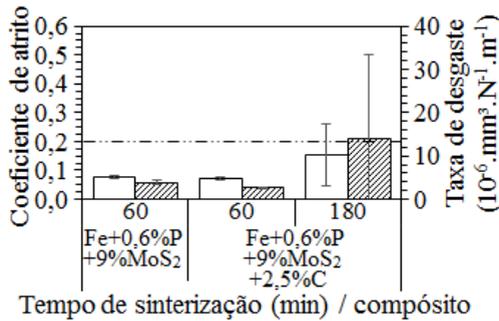
Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos. Fonte: próprio autor.

Tabela 21: Identificação de fases de acordo com o tempo de patamar de sinterização.

Tempo de Sinterização (min)	Fe+0,6%P +9%MoS ₂	Fe+0,6%P +9%MoS ₂ +2,5%C (32µm)
	60	Fe α 06-0696 MoS ₂ 37-1492
120	FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe ₃ P 89-2712	MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379
180	Fe α 06-0696 MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70} 37-1442	Fe α 06-0696 C _{hex} 26-1080 MoS ₂ 37-1492 FeMo ₂ S ₄ 71-0379 Fe _{1,25} Mo ₆ S _{7,70} 37-1442

* número de identificação do cartão, base PDF2-2004. Fonte: próprio autor.

Figura 122: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste das amostras testadas em 15 N com diferentes patamares de sinterização.



Fonte: Próprio autor.

Conclui-se, portanto, que o tempo de sinterização possui um efeito negativo nas amostras sinterizadas contendo MoS₂ e MoS₂+grafite, devido ao maior percentual de consumo do MoS₂ na sua reação com a matriz ferrosa.

7.5.5. Atmosfera de sinterização

Em 1990, Nayar e Wasiczko¹⁸⁹ publicaram um estudo acerca do controle da absorção de nitrogênio em aço inoxidável AISI 304, sabendo que maiores teores absorvidos implicam em menor resistência à corrosão deste aço. Eles introduziram folhas de 0,02 mm de espessura em um forno industrial de sinterização à 1120 °C e variaram o percentual de N₂ (0 a 80%) na atmosfera de N₂+H₂. Ficou claro neste caso que a quantidade de absorção de nitrogênio nas folhas estava diretamente relacionada ao teor de N₂ na atmosfera.

De forma mais ampla Gierl e Danninger¹³³ utilizaram análises térmicas (DSC/TG e DTA/TG) para verificar a influência de três diferentes atmosferas (N₂, Ar e vácuo) nas transformações ocorridas e gases liberados (via espectroscopia de massa) durante o aquecimento e resfriamento (20-1400-200 °C a 20 °C/min) de amostras de ferro puro (Högänas ASC 100.29). Eles verificaram que o ponto de Curie e a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ durante o aquecimento não são afetadas pela atmosfera, porém, a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ durante o resfriamento é. Sob N₂ é verificado um ganho de massa, indicando a reação desta atmosfera com o ferro ou dissolução de nitrogênio na matriz, o que acaba por abaixar a

temperatura de transformação (882 para 861°C, em comparação com o Ar) já que o nitrogênio é um elemento estabilizador da austenita. Eles concluem, portanto, que o N₂ não é uma atmosfera totalmente inerte para a sinterização de matrizes ferrosas.

Já Bergman¹⁹⁰ avaliou o grau de absorção de nitrogênio (*nitrogen intake*) em liga pré-ligada ao Cr e Mo (Fe-3Cr-0,5Mo) sem e com adição de grafite (0,45% em massa). A produção das amostras se deu através da compactação (600 a 700 MPa) e sinterização (1120 °C, 30 min) sob atmosfera de 90%N₂/10%H₂ e diferentes taxas de resfriamento (0,05 e 0,75 °C.s⁻¹). Foi verificado que a absorção de nitrogênio é amplamente influenciada pela taxa de resfriamento, sendo maior para menores taxas de resfriamento (0,13% em massa contra 0,06% em massa). Já a densidade a verde e o teor de carbono não exercem influência. O teor de nitrogênio absorvido correspondeu ao previsto e acredita-se que a absorção ocorra durante a sinterização e no início da etapa de resfriamento. Para a maior taxa de resfriamento, o nitrogênio encontra-se em solução sólida, enquanto para a menor taxa há tempo suficiente disponível para ocorrer a precipitação de CrN nos contornos de grão, possivelmente prejudicando as propriedades mecânicas.

O grupo de Momeni *et al.*^{131,132} avaliou, também via análises térmicas (DTA/TG e DIL), a interação de atmosferas de Ar ou N₂ na sinterização de misturas de Fe-C-Fe18B (Fe-0,8%C-0,8%B) e Fe-C-h-BN (Fe-0,8%C-2%h-BN). No primeiro estudo, o teor de nitrogênio absorvido nas amostras durante a sinterização sob N₂ chega a 0,1823% em massa contra 0,0014% sob Ar. Os autores indicam que a dissolução do carbono na matriz diminui a solubilização de nitrogênio neste, havendo então a possibilidade de formação de nitreto de boro; mas, de alguma forma, a dissolução de carbono na matriz também é prejudicada pelo nitrogênio, resultando em um aço de matriz ferrítica para sinterização em N₂, enquanto ela é majoritariamente perlítica em argônio. No segundo estudo eles mostram ainda que a adição de h-BN impede a difusão do carbono na matriz e que o uso de uma atmosfera de N₂ impede a decomposição do h-BN (que ocorre parcialmente em atmosfera de Ar).

Mediante os resultados obtidos nestes estudos e tendo conhecimento de que a reação do MoS₂ com a matriz ocorre com a difusão do S e Mo para a matriz e também do Fe para os reservatórios, procurou-se avaliar qual seria a influência da modificação da atmosfera na reação do MoS₂. Sabendo que o S e N são elementos que formam solução sólida intersticial com o ferro, acredita-se que ao realizar-se a sinterização sob N₂ seria possível diminuir a solubilidade de S na matriz (de forma análoga ao

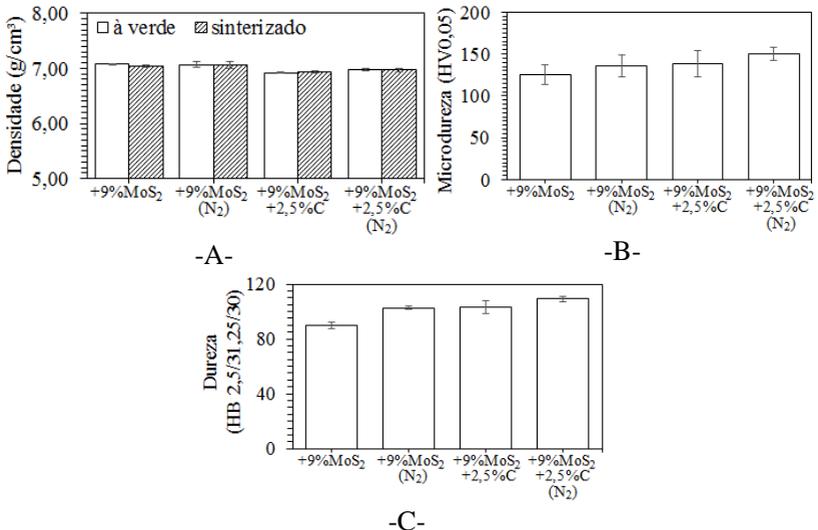
estudo de Momeni *et al.*¹³¹) considerando que houvesse absorção/dissolução de nitrogênio durante a sinterização.

A apresentação dos resultados é realizada com a comparação entre amostras processadas sob atmosfera de 95% argônio e 5% hidrogênio durante todo o ciclo e amostras processadas sob Ar/H₂ até 700 °C e a partir de 700 °C até o fim do ciclo sob N₂ (para detalhes veja a Tabela 7 da p.64). Estas amostras encontram-se identificadas nos gráficos como 'N₂'.

A densidade das amostras sinterizadas (Figura 123-A) é muito similar, independente da atmosfera de sinterização utilizada.

Já a microdureza da matriz (Figura 123-B) eleva-se, em média, para atmosfera de N₂. Entretanto, considerando-se os desvios padrões associados, as amostras podem ser consideradas similares. Os valores de dureza (Figura 123-C) confirmam que as amostras sinterizadas sob N₂ são ligeiramente mais duras que as sinterizadas sob Ar/H₂.

Figura 123: (A) Densidade, (B) microdureza da matriz e (C) dureza dos compósitos* de acordo com a atmosfera de sinterização.

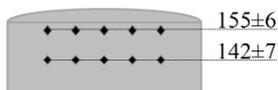


*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P. Fonte: Próprio autor.

Ao analisar-se a microdureza de regiões específicas da amostra contendo MoS₂+grafite (Figura 124), é possível verificar que a borda exposta à atmosfera durante o ciclo de sinterização possui microdureza maior do que o centro da amostra, em média. Realizaram-se tentativas de

análise do teor de nitrogênio nas amostras sinterizadas através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), porém não se obteve sucesso. Devido ao baixo peso atômico do nitrogênio frente ao peso atômico da matriz de Fe, este elemento é quantificado com um erro associado maior do que a média obtida, tornando a análise não confiável.

Figura 124: Desenho esquemático da microdureza na região da borda em comparação com o centro da amostra de Fe+0,6%P+9%MoS₂+2,5%C sinterizada sob atmosfera de N₂.

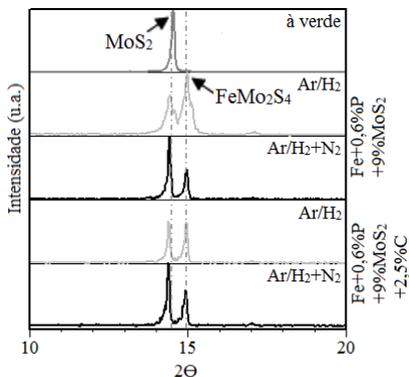


Fonte: Próprio autor.

A análise via DRX (

Figura 125 e Tabela 22) mostra que as fases formadas são as mesmas para ambas as atmosferas de sinterização, porém a intensidade dos picos associados à fase MoS₂ é maior na amostra sinterizada em N₂. Isto indica que possivelmente as amostras sinterizadas em N₂ possuam uma menor quantidade de MoS₂ reagido do que as amostras sinterizadas sob atmosfera de Ar/H₂, ou seja, maior quantidade de MoS₂ disponível para lubrificação. A versão completa dos difratogramas, com todos os picos identificados, é localizada no Apêndice (Figura 147).

Figura 125: Análise via DRX de amostras processadas sob diferentes atmosferas de sinterização.



Foco na região de interesse, onde se localizam os picos mais intensos de sulfetos. Fonte: próprio autor.

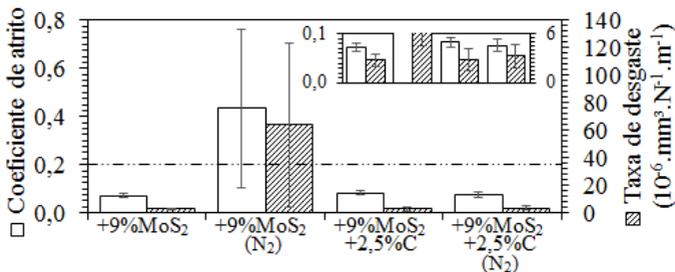
Tabela 22: Identificação de fases de acordo com a atmosfera de sinterização.

Composição	Atmosfera**	Fases*
Fe+0,6%P +9%MoS ₂	Ar/H ₂	Fe α 06-0696 MoS ₂ 37-1492
	Ar/H ₂ +N ₂	FeMo ₂ S ₄ 71-0379
		Fe ₃ P 89-2712
Fe+0,6%P +9%MoS ₂ +2,5%C (32µm)	Ar/H ₂	Fe α 06-0696 C _{hex} 26-1080
	Ar/H ₂ +N ₂	MoS ₂ 37-1492
		FeMo ₂ S ₄ 71-0379

*Número de identificação do cartão, base PDF2-2004. **Para informações detalhadas veja o Tabela 7 da p.64 ou a introdução desta abordagem. Fonte: próprio autor.

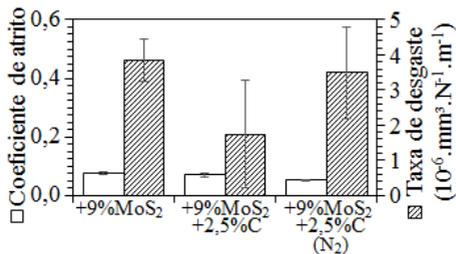
Isto causa uma diferença no comportamento do coeficiente de atrito e taxa de desgaste (Figura 126). Entretanto, os resultados apresentam-se antagônicos de acordo com a composição da amostra. O uso da atmosfera contendo N₂ é eficaz apenas para a amostra contendo MoS₂+grafite, mas não para a amostra contendo apenas MoS₂. Este comportamento é mantido quando eleva-se a carga do teste de deslizamento alternado de 7 pra 15 N (Figura 127), havendo apenas uma maior taxa de desgaste, em média, para a amostra sinterizada em N₂. São necessários estudos posteriores visando compreender este comportamento.

Figura 126: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de acordo com a atmosfera de sinterização para amostras* testadas em 7N.



*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P.
Fonte: Próprio autor.

Figura 127: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de acordo com a atmosfera de sinterização para amostras* testadas em 15 N.



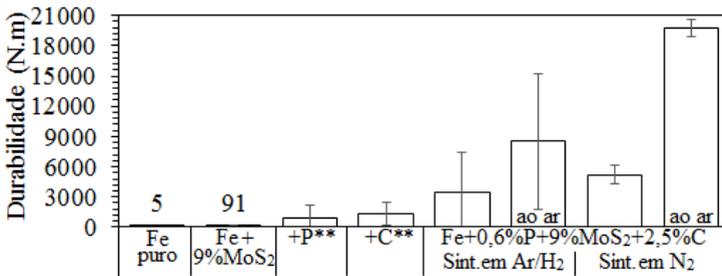
*Todas as amostras apresentam matriz de Fe+0,6% P.
 Fonte: Próprio autor.

Conclui-se que a alteração da atmosfera de sinterização de Ar/H₂ para Ar/H₂+N₂ possui um efeito benéfico nas amostras sinterizadas contendo MoS₂+grafite, mas não para as amostras contendo apenas MoS₂.

7.5.6. Evolução das propriedades tribológicas

Após os resultados das diversas abordagens expostas e elucidadas nesta tese, retornou-se ao modo de teste tribológico de durabilidade visando a comparação entre os compósitos estudados com melhores resultados. Ao analisar-se o gráfico da Figura 128 fica clara a influência da composição química, do efeito benéfico do grafite, do efeito sinérgico entre C e P e da atmosfera de sinterização.

Figura 128: Evolução na durabilidade dos compósitos de acordo com a composição, atmosfera de sinterização e atmosfera de teste.



**+P=Fe+9% MoS₂+0,6%P e +C= Fe+9% MoS₂+1% C - composições estudadas na abordagem 'Influência da composição química da matriz'.
 Fonte: Próprio autor.

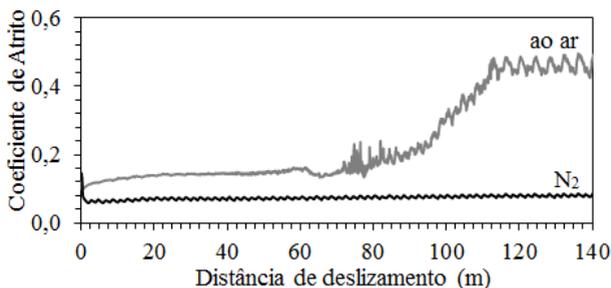
Ao comparar-se a amostra inicial contendo apenas Fe+9%MoS₂ ('Influência da temperatura') com a amostra +P ('Influência da composição química da matriz') nota-se um incremento de aproximadamente 9 vezes na durabilidade, através da determinação da temperatura limite para processamento (800 °C) para amostra com adição de P. Já a amostra contendo grafite (+C - 'Influência da composição química da matriz', 'Influência de outros lubrificantes I' e 'Influência de outros lubrificantes II') apresenta durabilidade 14 vezes maior, em média do que a amostra contendo apenas Fe+MoS₂.

A combinação entre grafite e P (Fe+0,6%P+9%MoS₂+2,5%C - 'Teor total de lubrificantes') eleva mais ainda a durabilidade, sendo esta 38 vezes maior, em média, do que a amostra Fe+9%MoS₂ e 2 e 4 vezes maior do que as amostras contendo apenas grafite (+C) ou P (+P), respectivamente. Estas amostras contendo grafite foram processadas em temperatura ligeiramente superior (825 °C) do que as outras amostras. Isto foi possível devido ao efeito benéfico do carbono em retardar a reação do MoS₂ com a matriz, permitindo sua sinterização em temperaturas ligeiramente superiores.

A sinterização desta composição contendo grafite e MoS₂ em N₂ (Fe+0,6%P+9%MoS₂+2,5%C - 'Atmosfera de sinterização') eleva a durabilidade em 1,5 vezes, em média, em relação a mesma composição processada sob atmosfera de Ar/H₂.

Estes compósitos contendo MoS₂+grafite apresentam bom desempenho tanto quando testados em N₂ quanto ao ar, sendo ambivalentes. Ressalta-se o fato de que a composição padrão +P (mesma composição, porém sem a adição de grafite) não apresenta bom desempenho ao ar, conforme ilustrado na Figura 129, apresentando ainda elevado desgaste (≈ 10 vezes maior). É sabido que o grafite possui melhor desempenho quando em ambientes com oxigênio ou vapor d'água, não sendo indicado para uso em vácuo ou altas altitudes^{98,112,168}. Por outro lado, o desempenho do MoS₂ é afetado negativamente pela presença de agentes oxidantes e umidade^{98,112,187,188}, formando MoO₃¹⁹¹ que é considerado abrasivo para a maioria das ligas¹⁹². Autores reportam^{98,193} que a adição de grafite em materiais contendo MoS₂ reduz a potencialidade de oxidação do sulfeto, servindo como uma barreira à difusão do oxigênio nos planos externos do MoS₂ e um captador de oxigênio no contato tribológico.

Figura 129: Evolução do coeficiente de atrito em função da atmosfera de teste (ao ar e em N₂) para a amostra +P sinterizada em 800 °C.



*+P=Fe+9%MoS₂+0,6%P. Fonte: Próprio autor.

Este caráter ambivalente ocorre para os compósitos processados em ambas as atmosferas (Ar/H₂ ou N₂), porém o melhor desempenho é alcançado para os compósitos sinterizados sob nitrogênio. Neste caso a durabilidade é elevada em 1,5 e 2,3 vezes, em média, para os compósitos testados sob N₂ e ao ar, respectivamente. Além disso, os compósitos processados sob nitrogênio aparentam possuir uma maior estabilidade (vide o baixo desvio padrão apresentado durante os ensaios).

Ao comparar-se o compósito com melhor desempenho (Fe+0,6%P+9%MoS₂+2,5%C sinterizado sob N₂) com a amostra contendo apenas Fe+9%MoS₂ a diferença é notória, sendo 57 vezes maior quando testado sob N₂ e 217 vezes maior, em média, quando testado ao ar.

Estes resultados demonstram que, através da definição e controle da matéria-prima inicial, composição do compósito e parâmetros de processamento, foi possível atingir o objetivo inicial desta tese resultando em um material autolubrificante de matriz ferrosa contendo MoS₂ como fase lubrificante sólido majoritária.

8. CONCLUSÕES

Conclui-se que, através da definição e controle da matéria-prima (nomeadamente tamanho de partícula da matriz e do MoS_2), composição do compósito e parâmetros de processamento (temperatura, tempo e atmosfera de sinterização) é possível a produção de materiais autolubrificantes de matriz ferrosa contendo MoS_2 como fase lubrificante sólido majoritária.

De forma a facilitar a localização de informações, as conclusões detalhadas encontram-se descritas abaixo e divididas de acordo com as fases de desenvolvimento deste trabalho.

Fase I:

A temperatura influiu de forma preponderante na reação do MoS_2 com a matriz ferrosa, sendo a temperatura limite de sinterização, acima da qual não existe mais MoS_2 , para uma composição contendo Fe+9% MoS_2 , de 825 °C;

A taxa de aquecimento não apresentou influência e, portanto, deduz-se que a cinética da reação seja muito rápida;

O uso de um pó de Fe de menor tamanho de partícula influenciou negativamente na reação, havendo um maior consumo de MoS_2 ;

A adição de grafite ou h-BN retardou a reação. Isto se deve à alteração da solubilidade de Mo e de S na matriz ferrosa, ocasionada pela dissolução de átomos de boro e carbono provenientes do h-BN, bem como, por átomos de carbono provenientes da grafita.

Fase II:

O tipo de MoS_2 utilizado apresentou influência no desempenho tribológico e mecânico. O melhor resultado foi apresentado pelo MoS_2 Molykote ($d_{50}=32\mu\text{m}$) em comparação com o MoS_2 Jetlube ($d_{50}=1,5\mu\text{m}$) e Chemetall ($d_{50}=20\mu\text{m}$);

A adição de elementos de liga modificou a forma como o MoS_2 reagiu com a matriz ferros e o comportamento tribológico do compósito. Alguns elementos apresentam resultados similares ao Fe puro (Ni e P pré-misturado), outros possuem caráter deletério (Cr e Mo misturados e Mo pré-ligado) e alguns apresentam caráter benéfico (C e P misturado e Cr pré-ligado). Destes, a adição de Cr pré-ligado, P e C misturado apresentaram os melhores resultados tribológicos, sendo escolhida a matriz Fe+0,6% m P para as abordagens posteriores;

Não foi possível diminuir a quantidade de MoS_2 nas amostras sem prejudicar o desempenho tribológico, sendo estabelecido o teor de 9% em volume como valor mais adequado;

Apesar de tanto o grafite quanto o h-BN retardarem a reação, apenas as amostras com adição de grafite apresentaram um bom desempenho tribológico. Associa-se o mau desempenho do h-BN à reação deste lubrificante com a matriz, bem como à queda de resistência na matriz causada pelo mesmo. Independente do teor ou tipo utilizado nos estudos desta tese, o carbono possui efeito benéfico em retardar o consumo do MoS_2 na reação com a matriz e o desempenho tribológico é otimizado através da adição de 2,5% grafite sinterizado em $825\text{ }^\circ\text{C}$ ($32\text{ }\mu\text{m}$) e $850\text{ }^\circ\text{C}$ ($5,9\text{ }\mu\text{m}$).

Fase III:

É viável a produção de amostras ferrosas via sinterização em baixa temperatura ($800\text{ }^\circ\text{C}$) e os resultados de resistência mecânica obtidos são equiparáveis aos materiais tipicamente utilizados como autolubrificantes, o que confirma a possibilidade do uso dos materiais desenvolvidos nesta tese para este tipo de aplicação;

O pó de Cu_3P adicionado reagiu com o MoS_2 formando um sulfeto misto de Cu e Mo ($\text{Cu}_{1,83}\text{Mo}_3\text{S}_4$), que não possui características de lubrificante sólido;

Compósitos contendo MoS_2 +grafite apresentaram ótimo desempenho tribológico;

O aumento do tempo de sinterização aumentou o consumo do MoS_2 na reação com a matriz ferrosa.

O uso do gás nitrogênio durante a sinterização das amostras apresentou um efeito benéfico no desempenho tribológico.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Estudar as propriedades de resistência à compressão dos compósitos com melhor desempenho tribológico em comparação com Fe puro e com liga autolubrificante conhecida^{75,169,175,194,195};
- II. Estudar a produção de compósitos autolubrificantes de matriz ferrosa contendo MoS₂ via *spark plasma sintering* focando em baixo tempo de processo e baixa temperatura, minimizando a exposição e possível reação do MoS₂ com a matriz;
- III. Estudar a influência do teor de fósforo nas propriedades, especialmente tribológicas, das composições +P e Compo 1;
- IV. Estudar a possibilidade de substituição do P por Si ou B, também endurecedores substanciais da ferrita¹⁵⁵, avaliando as propriedades tribológicas obtidas;
- V. Estudar a possibilidade de endurecimento superficial via nitretação e cementação em baixa temperatura¹⁹⁶ das misturas contendo Fe+MoS₂ e Fe+MoS₂+P, visando a obtenção de camadas de difusão apenas, e estudo tribológico dos materiais obtidos em comparação com os expostos neste trabalho e liga autolubrificante conhecida;
- VI. Estudar de forma sistemática o revestimento via eletrodeposição de partículas de MoS₂ com Ag, o escalonamento desta síntese e as propriedades mecânicas e tribológicas de amostras sinterizadas produzidas com este pó revestido+Fe;
- VII. Estudar diferentes processos de moldagem, visando atingir maiores densidades a verde (exemplos: compactação a quente, *high velocity compaction*). Vide ¹⁹⁷⁻¹⁹⁹;
- VIII. Avaliar o uso de um pó de Fe com maior compressibilidade, exemplos ABC100.30 da Höpöganäs (indicam densidade a verde de 7,4 g/cm³ com compactação única) e o SC100.26 (alta densidade após compactação e sinterização)¹⁷⁷;
- IX. Estudar o comportamento tribológico das composições expostas no tópico 'Teor total de lubrificantes' ao ar sob carga de 15 N;
- X. Estudar a influência do contra corpo nas propriedades tribológicas das composições +P e Compo 1;
- XI. Estudar a influência da rugosidade da peça sinterizada (controlando-a através de diferentes rugosidades em punções de compactação) nas propriedades tribológicas das composições +P e Compo 1;

- XII. Estudar a influência de diferentes atmosferas e pressões nas reações existentes entre MoS_2 e a matriz ferrosa;
- XIII. Avaliar as propriedades tecnológicas dos compósitos com melhor desempenho tribológico em comparação com Fe puro e com ligas autolubrificantes conhecidas.

10. PUBLICAÇÕES

Artigos em periódicos

- I. Furlan, K. P., Prates, P. B., Santos, T. A., Dias, M. V. G., Ferreira, H. T., Rodrigues Neto, J. B., Klein, A. N. Influence of Alloying Elements on the Sintering Thermodynamics, Microstructure and Properties of Fe-MoS₂ Composites. **Journal Of Alloys And Compounds**, V.652, P.450 - 458, 2015.
- II. Furlan, K. P., Assuncao, J. Z., Paz, G. A. R., Binder, C., Klein, A. N. Sintering Studies and Microstructural Evolution Of Fe-MoS₂ Mixtures. **Materials Science Forum**, V.802, P.415 - 420, 2014.

Patente

- I. Furlan, K. P., Klein, A. N., Binder, C., Binder, R. Processo para Obtenção de um Componente Autolubrificante de Matriz Ferrosa e um Componente Autolubrificante, 2014. Aplicação número: BR1020140248404. Data: 10/10/2014.

Artigos publicados em conferências e congressos

- I. Furlan, K. P., Consoni, D. R., Leite, B., Klein, A. N. Solid State Reaction Detected Between Hexagonal Boron Nitride and Iron During Sintering. In: **Microscopy & Microanalysis (M&M), 2016**. Columbus, Ohio.
- II. Furlan, K. P., Santos, T. A., Binder, C., Klein, A. N. Sintering Thermodynamics of Iron-Based Materials Containing the Solid Lubricant Molybdenum Disulfide. In: **Proceedings of the 2014 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials**, 2014. Orlando, Fl.
- III. Furlan, K. P., Goncalves, P. C., Binder, D., Binder, C., Klein, A. N. Tailoring the Microstructure of Sintered Steels by In Situ Liquid-Phase Formation. In: **Proceedings of the 2014 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials**, 2014. Orlando, Fl.

Artigos aguardando aceite ou em redação

- I. Furlan, K. P., Goncalves, P. C., Consoni, D. R., Dias, M.V.G., Araújo, G., de Mello, J.D.B, Klein, A. N. Metallurgical aspects of self-lubricating materials containing h-BN, graphite and MoS₂. **Journal of Materials Engineering and Performance**. *Aguardando aceite.*

- II. Furlan, K. P, Klein, A. N. Self-lubricating Composites Containing MoS₂: A Review. *Em redação*.
- III. Furlan, K. P, Zimmermann, J. A., Araujo, G., Klein, A. N. Effect of graphite addition on the thermal stability of MoS₂. *Em redação*.
- IV. Furlan, K. P, de Mello, J.D.B, Klein, A. N. Friction and wear behavior of iron-based self-lubricating composites containing graphite and MoS₂ in different atmospheres. *Em redação*.

REFERÊNCIAS

- 1 HOLMBERG, K., ANDERSSON, P. e ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**. 47, p. 221-234, 2012.
- 2 FURLAN, K. P., **Estudo da sinterização e evolução microestrutural de misturas de fe-mos₂**. Dissertação de Mestrado, Orientador: Aloisio Nelmo Klein. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- 3 GALLIOTO, A., **Estudo da sinterabilidade de materiais ferrosos contendo elevados teores de sulfetos como aditivos**. Dissertação de Mestrado, Orientador: Aloisio Nelmo Klein. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- 4 MIYOSHI, K. **Solid lubrication fundamentals and applications**. UK: Taylor & Francis, 2001.
- 5 BUSCH, C. **Solid lubrication** In: Lubricants and lubrication, MANG, T. e DRESEL, W. (Ed.), Wiley-Vch (2007).
- 6 ERDEMIR, A. **Solid lubricants and self-lubricating films** In: Modern tribology handbook, v. 2 - materials, coating, and industrial applications, BHUSHAN, B. (Ed.), CRC Press (2001).
- 7 LANSDOWN, A. R. **Molybdenum disulphide lubrication**. UK: Elsevier, 1999.
- 8 LUDEMA, K. C. **Friction, wear, lubrication – a textbook in tribology**. Florida: CRC Press, 1996.
- 9 SLINEY, H. E. **Solid lubricants** In: Friction, lubrication, and wear technology - metals handbook, COMMITTEE, A. I. H. (Ed.), ASM (1993).
- 10 STACHOWIAK, G. W. e BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. US: B.H.Elsevier, 2001.
- 11 MARTIN, P. J. **A survey of solid lubricant technology**. Rock Island, EUA: Weapons Laboratory at Rock Island, 1972.
- 12 DONNET, C. e ERDEMIR, A. Solid lubricant coatings: Recent developments and future trends. **Tribology Letters**. 17, 3, p. 389-397, 2004.
- 13 ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**. 37, 4–6, p. 129-281, 2002.
- 14 DALLAVALLE, M., SANDIG, N. e ZERBETTO, F. Stability, dynamics, and lubrication of mos₂ platelets and nanotubes. **Langmuir**. 28, 19, p. 7393-7400, 2012.
- 15 FLEISCHER, N., GENUT, M., RAPOPORT, L. e TENNE, R. **New nanotechnology solid lubricants for superior dry lubrication** In: 10th european space mechanisms and tribology symposium, proceedings, HARRIS, R. A. (Ed.), (2003).

- 16 RAPOPORT, L., FLEISCHER, N. e TENNE, R. Fullerene-like ws2 nanoparticles: Superior lubricants for harsh conditions. **Advanced Materials**. 15, 7-8, p. 651-655, 2003.
- 17 RAPOPORT, L., LESHCHINSKY, V., LVOVSKY, M., LAPSKER, I., VOLOVIK, Y., FELDMAN, Y., POPOVITZ-BIRO, R. e TENNE, R. Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles. **Wear**. 255, 7-12, p. 794-800, 2003.
- 18 EPMA, **European powder metallurgy association. Economic advantages of powder metallurgy.** Disponível em: http://www.epma.com/New_non_members/economic_advantages.htm. Acesso em: 29-jan-2016.
- 19 GERMAN, R. M. **Powder metallurgy science.** Metal powder industries federation (MPIF), 1984.
- 20 GERMAN, R. M. **Particle packing characteristics.** Princeton, New Jersey: MPIF, 1989.
- 21 GERMAN, R. M. **Powder metallurgy of iron and steel.** New York: John Wiley & Sons, 1998.
- 22 GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice.** New York: John Wiley & Sons, 1996.
- 23 SÄLAK, A. **Ferrous powder metallurgy.** Cambridge International Science Publishing, 1995.
- 24 UPADHYAYA, A. e UPADHYAYA, G. S. **Powder metallurgy: Science, technology and materials.** Universities Press, 2011.
- 25 SCHATT, W. **Sintervorgänge.** Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1992.
- 26 MADAN, D. S. e GERMAN, R. M. Quantitative assessment of enhanced sintering concepts. **Powder Metall**. 33, 1, p. 45-52, 1990.
- 27 FEDORCHENKO, I. M. **Materials for frictions assemblies** In: Powder metallurgy, recent advances, ARUNACHALAM, V. S. e ROMAN, O. V. (Ed.), Aspect publishing (1990).
- 28 KOSTORNOV, A. G. e FUSHCHICH, O. I. Sintered antifriction materials. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 46, 9, p. 503-512, 2007.
- 29 DAVIS, J. R.; DAVIS, J. R. (Ed.). **Asm specialty handbook: Copper and copper alloys.** Materials Park, US, American Society for Metals, 2001.
- 30 EVANS, D. C. e SENIOR, G. S. Self-lubricating materials for plain-bearings. **Tribology International**. 15, 5, p. 243-248, 1982.
- 31 DRILUBE_CORPORATION, **Drilube® products containing molybdenum disulfide.** Disponível em: <http://www.drilube.co.jp/english/product/molybdenum.html>. Acesso em: 08-jan-2016.
- 32 FARR, J. P. G. Molybdenum disulphide in lubrication. A review. **Wear**. 35, 1, p. 1-22, 1975.

- 33 WIŚNIEWSKA-WEINERT, H. Experimental study and modelling of mixed particulate lubrication with mos₂ powder solid lubricant. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. 49/2, -, p. 467-476, 2011.
- 34 WYPYCH, F. Molybdenum disulfide, a multifunctional and remarkable material: Twelve years on. **Quimica Nova**. 37, 7, p. 1220-1226, 2014.
- 35 SHANKARA, A., MENEZES, P. L., SIMHA, K. R. Y. e KAILAS, S. V. Study of solid lubrication with mos₂ coating in the presence of additives using reciprocating ball-on-flat scratch tester. **Sadhana-Academy Proceedings in Engineering Sciences**. 33, 3, p. 207-220, 2008.
- 36 DUNCKLE, C. G., AGGLETON, M., GLASSMAN, J. e TABOREK, P. Friction of molybdenum disulfide-titanium films under cryogenic vacuum conditions. **Tribology International**. 44, 12, p. 1819-1826, 2011.
- 37 EFEOGLU, I. e BULBUL, F. Effect of crystallographic orientation on the friction and wear properties of mox₂-ti coatings by pulsed-dc in nitrogen and humid air. **Wear**. 258, 5-6, p. 852-860, 2005.
- 38 VORONIN, S., SMORYGO, O., BERTRAND, P., SMUROV, I., SMIRNOV, N. e MAKAROV, Y. Thermal-diffusion synthesis of thick molybdenum disulphide coatings on steel substrates. **Surface & Coatings Technology**. 180, p. 113-117, 2004.
- 39 WANG, D. Y., CHANG, C. L., CHEN, Z. Y. e HO, W. Y. Microstructural and tribological characterization of mos₂-ti composite solid lubricating films. **Surface & Coatings Technology**. 120, p. 629-635, 1999.
- 40 EFEOGLU, I., BARAN, O., YETIM, F. e ALTINTAS, S. Tribological characteristics of mos₂-nb solid lubricant film in different tribo-test conditions. **Surface & Coatings Technology**. 203, 5-7, p. 766-770, 2008.
- 41 TEER, D. G., HAMPSHIRE, J., FOX, V. e BELLIDO-GONZALEZ, V. The tribological properties of mos₂/metal composite coatings deposited by closed field magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**. 94-5, 1-3, p. 572-577, 1997.
- 42 ZHANG, X. H., LIU, J. J. e ZHU, B. L. The tribological performance of ni/mos₂ composite brush-plating layer in vacuum. **Wear**. 157, 2, p. 381-387, 1992.
- 43 LEE, T. S., ESPOSITO, B., DONLEY, M. S., ZABINSKI, J. S. e TATARCHUK, B. J. Surface and buried-interfacial reactivity of iron and mos₂: A study of laser-deposited materials. **Thin Solid Films**. 286, 1-2, p. 282-288, 1996.
- 44 DING, X. Z., ZENG, X. T. e GOTO, T. Unbalanced magnetron sputtered ti-si-n : Mos_x composite coatings for improvement of tribological properties. **Surface & Coatings Technology**. 198, 1-3, p. 432-436, 2005.
- 45 FAZEL, M., JAZI, M. R. G., BAHRAMZADEH, S., BAKHSHI, S. R. e RAMAZANI, M. Effect of solid lubricant particles on room and elevated

- temperature tribological properties of ni-sic composite coating. **Surface & Coatings Technology**. 254, p. 252-259, 2014.
- 46 CARDINAL, M. F., CASTRO, P. A., BAXI, J., LIANG, H. e WILLIAMS, F. J. Characterization and frictional behavior of nanostructured ni-w-mos₂ composite coatings. **Surface & Coatings Technology**. 204, 1-2, p. 85-90, 2009.
- 47 STEINMANN, M., MULLER, A. e MEERKAMM, H. A new type of tribological coating for machine elements based on carbon, molybdenum disulphide and titanium diboride. **Tribology International**. 37, 11-12, p. 879-885, 2004.
- 48 WU, Y., LI, H., JI, L., YE, Y., CHEN, J. e ZHOU, H. Preparation and properties of mos₂/a-c films for space tribology. **Journal of Physics D-Applied Physics**. 46, 42, p. 2013.
- 49 LI, Z., WANG, J., LU, J. e MENG, J. Tribological characteristics of electroless ni-p-mos₂ composite coatings at elevated temperatures. **Applied Surface Science**. 264, p. 516-521, 2013.
- 50 MOSKALEWICZ, T., ZIMOWSKI, S., WENDLER, B., NOLBRZAK, P. e CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A. Microstructure and tribological properties of low-friction composite mos₂(ti,w) coating on the oxygen hardened ti-6al-4v alloy. **Metals and Materials International**. 20, 2, p. 269-276, 2014.
- 51 SKARVELIS, P. e PAPADIMITRIOU, G. D. Microstructural and tribological evaluation of potential self-lubricating coatings with mos₂/mns additions produced by the plasma transferred arc technique. **Tribology International**. p. 2009.
- 52 GARDOS, M. N. Self-lubricating composites for extreme environment applications. **Tribology International**. 15, 5, p. 273-283, 1982.
- 53 BIJWE, J., LOGANI, C. M. e TEWARI, U. S. Influence of fillers and fiber reinforcement on abrasive wear-resistance of some polymeric composites. **Wear**. 138, 1-2, p. 77-92, 1990.
- 54 TEWARI, U. S. e BIJWE, J. On the abrasive wear of some polyimides and their composites. **Tribology International**. 24, 4, p. 247-254, 1991.
- 55 RAMASUBRAMANIAN, N., KRISHNAMURTHY, R. e MALHOTRA, S. K. Tribological characteristics of filled ultrahigh molecular-weight high-density polyethylene. **Wear**. 162, p. 631-635, 1993.
- 56 BIJWE, J., RAJESH, J. J., JEYAKUMAR, A., GHOSH, A. e TEWARI, U. S. Influence of solid lubricants and fibre reinforcement on wear behaviour of polyethersulphone. **Tribology International**. 33, 10, p. 697-706, 2000.
- 57 KHEDKAR, J., NEGULESCU, I. e MELETIS, E. I. Sliding wear behavior of ptfе composites. **Wear**. 252, 5-6, p. 361-369, 2002.
- 58 JIA, J. H., ZHOU, H. D., GAO, S. Q. e CHEN, J. M. A comparative investigation of the friction and wear behavior of polyimide composites under

- dry sliding and water-lubricated condition. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**. 356, 1-2, p. 48-53, 2003.
- 59 JACOBS, O., JASKULKA, R., YANG, F. e WU, W. Sliding wear of epoxy compounds against different counterparts under dry and aqueous conditions. **Wear**. 256, 1-2, p. 9-15, 2004.
- 60 LONG, C. G. e WANG, X. Y. Wear and mechanical properties of ekonol/g/mos2/peek composites. **Journal of Materials Science**. 39, 4, p. 1499-1501, 2004.
- 61 CHO, M. H., BAHADUR, S. e POGOSIAN, A. K. Friction and wear studies using taguchi method on polyphenylene sulfide filled with a complex mixture of mos2, al2o3, and other compounds. **Wear**. 258, 11-12, p. 1825-1835, 2005.
- 62 CHO, M. H., JU, J., KIM, S. J. e JANG, H. Tribological properties of solid lubricants (graphite, sb2s3, mos2) for automotive brake friction materials. **Wear**. 260, 7-8, p. 855-860, 2006.
- 63 KAWAKAME, M. e BRESSAN, J. D. Study of wear in self-lubricating composites for application in seals of electric motors. **Journal of Materials Processing Technology**. 179, 1-3, p. 74-80, 2006.
- 64 LU, Y. F. A combinatorial approach for automotive friction materials: Effects of ingredients on friction performance. **Composites Science and Technology**. 66, 3-4, p. 591-598, 2006.
- 65 ZHU, P., WANG, X., WANG, X.-D., HUANG, P. e SHI, J. Tribology performances of molybdenum disulfide reinforced thermoplastic polyimide under dry and water lubrication conditions. **Industrial Lubrication and Tribology**. 58, 4, p. 195-201, 2006.
- 66 SUN, L.-H., YANG, Z.-G. e LI, X.-H. Mechanical and tribological properties of polyoxymethylene modified with nanoparticles and solid lubricants. **Polymer Engineering and Science**. 48, 9, p. 1824-1832, 2008.
- 67 WANG, J., HU, K. H., XU, Y. F. e HU, X. G. Structural, thermal, and tribological properties of intercalated polyoxymethylene/molybdenum disulfide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**. 110, 1, p. 91-96, 2008.
- 68 BASAVARAJ, E., RAMARAJ, B. e SIDDARAMAIAH. Polycarbonate/molybdenum disulfide/carbon black composites: Physicomechanical, thermal, wear, and morphological properties. **Polymer Composites**. 33, 4, p. 619-628, 2012.
- 69 HU, K. H., HU, X. G., WANG, J., XU, Y. F. e HAN, C. L. Tribological properties of mos2 with different morphologies in high-density polyethylene. **Tribology Letters**. 47, 1, p. 79-90, 2012.
- 70 BASAVARAJ, E., RAMARAJ, B., LEE, J.-H. e SIDDARAMAIAH. Polyamide 6/carbon black/molybdenum disulphide composites: Friction,

- wear and morphological characteristics. **Materials Chemistry and Physics**. 138, 2-3, p. 658-665, 2013.
- 71 ADERIKHA, V. N., KRASNOV, A. P., SHAPOVALOV, V. A. e GOLUB, A. S. Peculiarities of tribological behavior of low-filled composites based on polytetrafluoroethylene (ptfe) and molybdenum disulfide. **Wear**. 320, p. 135-142, 2014.
- 72 PANIN, S. V., KORNIENKO, L. A., SUAN, T. N., IVANOVA, L. R., POLTARANIN, M. A. e SHIL'KO, S. V. Wear resistance of composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene filled with graphite and molybdenum disulfide microparticles. **Journal of Friction and Wear**. 35, 4, p. 290-296, 2014.
- 73 RAMESH, B. N. e SURESHA, B. Optimization of tribological parameters in abrasive wear mode of carbon-epoxy hybrid composites. **Materials & Design**. 59, p. 38-49, 2014.
- 74 WATANABE, Y. Sliding contact characteristics between composite-materials containing layered solid lubricants and carbon. **Wear**. 155, 2, p. 237-249, 1992.
- 75 CHANDRASEKARAN, M. e SINGH, P. Sintered iron-based antifriction materials with added beta-sic. **Wear**. 206, 1-2, p. 1-7, 1997.
- 76 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**. 205, 1-2, p. 64-70, 1997.
- 77 MASLYUK, V. A. e NAPARA-VOLGINA, S. G. Wear-resistant and corrosion-resistant carbide-steel-type materials having different matrices. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 38, 9-10, p. 521-525, 1999.
- 78 CHANDRASEKARAN, M. e SINGH, P. Sintered iron-copper-tin-lead antifriction materials - effect of temperature. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**. 292, 1, p. 26-33, 2000.
- 79 MASLYUK, V. A., NAPARA-VOLGINA, S. G. e KUD', V. K. Sintered composites based on stainless steel. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 39, 11, p. 549-553, 2000.
- 80 SUSTARSIC, B., KOSEC, L., JENKO, M. e LESKOVSEK, V. Vacuum sintering of water-atomised hss powders with mos₂ additions. **Vacuum**. 61, 2-4, p. 471-477, 2001.
- 81 XIONG, D. S. Lubrication behavior of ni-cr-based alloys containing mos₂ at high temperature. **Wear**. 251, 1-12, p. 1094-1099, 2001.
- 82 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.

- 83 SUSTARSIC, B., KOSEC, L., DOLINSEK, S. e PODGORNIK, B. The characteristics of vacuum sintered m3/2 type hss with mos2 addition. **J. Mater. Process. Technol.** p. 98-104, 2003.
- 84 SUSTARSIC, B., KOSEC, L., KOSEC, A., PODGORNIK, B. e DOLINSEK, S. The influence of mos2 additions on the densification of water-atomized hss powders. **Journal of Materials Processing Technology.** 173, 3, p. 291-300, 2006.
- 85 DHANASEKARAN, S. e GNANAMOORTHY, R. Microstructure, strength and tribological behavior of fe-c-cu-ni sintered steels prepared with mos2 addition. **Journal of Materials Science.** 42, 12, p. 4659-4666, 2007.
- 86 DHANASEKARAN, S. e GNANAMOORTHY, R. Dry sliding friction and wear characteristics of fe-c-cu alloy containing molybdenum di sulphide. **Materials & Design.** 28, 4, p. 1135-1141, 2007.
- 87 DHANASEKARAN, S. e GNANAMOORTHY, R. Abrasive wear behavior of sintered steels prepared with mos2 addition. **Wear.** 262, 5-6, p. 617-623, 2007.
- 88 DHANASEKARAN, S. e GNANAMOORTHY, R. Gear tooth wear in sintered spur gears under dry running conditions. **Wear.** 265, 1-2, p. 81-87, 2008.
- 89 LI, J. L. e XIONG, D. S. Tribological properties of nickel-based self-lubricating composite at elevated temperature and counterface material selection. **Wear.** 265, 3-4, p. 533-539, 2008.
- 90 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.** 265, 3-4, p. 566-575, 2008.
- 91 RAADNUI, S., MAHATHANABODEE, S. e TONGSRI, R. Tribological behaviour of sintered 316l stainless steel impregnated with mos2 plain bearing. **Wear.** 265, 3-4, p. 546-553, 2008.
- 92 WATANABE, Y. High-speed sliding characteristics of cu-sn-based composite materials containing lamellar solid lubricants by contact resistance studies. **Wear.** 264, 7-8, p. 624-631, 2008.
- 93 SHU, L., YI, F., YANG, X., SHUXIAN, C. e JUAN, W. Structure and formation mechanism of surface film of ag-mos2 composite during electrical sliding wear. **Rare Metal Materials and Engineering.** 38, 11, p. 1881-1885, 2009.
- 94 XUE, M. High temperature oxidation and wear behaviour of powder metallurgically developed ni-cr-w-al-ti-mos2 composite. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences.** 16, 2, p. 111-115, 2009.
- 95 KOSTORNOV, A. G., FUSHCHICH, O. I., GORBAN, V. F., CHEVYCHELOVA, T. M., KARPETS, M. V. e KOVAL, A. Y. Service properties of cu-sn-cuwo4-mos2 composite and micromechanical

- characteristics of its friction surface. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 49, 11-12, p. 647-653, 2011.
- 96 TEISANU, C. e GHEORGHE, S. Development of new pm iron-based materials for self-lubricating bearings. **Advances in Tribology**. 2011, p. 11, 2011.
- 97 CELIKTAS, E., TOPUZ, A. e KAZANCI, Z. Friction and wear behaviors of aircraft brake linings material. **Aircraft Engineering and Aerospace Technology**. 84, 5, p. 279-286, 2012.
- 98 CHEN, F., FENG, Y., SHAO, H., ZHANG, X., CHEN, J. e CHEN, N. Friction and wear behaviors of ag/mos₂/g composite in different atmospheres and at different temperatures. **Tribology Letters**. 47, 1, p. 139-148, 2012.
- 99 KOVALCHENKO, A. M., FUSHCHICH, O. I. e DANYLUK, S. The tribological properties and mechanism of wear of cu-based sintered powder materials containing molybdenum disulfide and molybdenum diselenite under unlubricated sliding against copper. **Wear**. 290, p. 106-123, 2012.
- 100 SOLEYMANI, S., ABDOLLAH-ZADEH, A. e ALIDOKHT, S. A. Microstructural and tribological properties of al5083 based surface hybrid composite produced by friction stir processing. **Wear**. 278, p. 41-47, 2012.
- 101 ALIDOKHT, S. A., ABDOLLAH-ZADEH, A. e ASSADI, H. Effect of applied load on the dry sliding wear behaviour and the subsurface deformation on hybrid metal matrix composite. **Wear**. 305, 1-2, p. 291-298, 2013.
- 102 CHEN, F. Y., FENG, Y., SHAO, H., LI, B., QIAN, G., LIU, Y. F. e ZHANG, X. B. Tribological behaviour of silver based self-lubricating composite. **Powder Metallurgy**. 56, 5, p. 397-404, 2013.
- 103 MIYAJIMA, T., TANAKA, Y., IWAI, Y., KAGOHARA, Y., HANEDA, S., TAKAYANAGI, S. e KATSUKI, H. Friction and wear properties of lead-free aluminum alloy bearing material with molybdenum disulfide layer by a reciprocating test. **Tribology International**. 59, p. 17-22, 2013.
- 104 POPESCU, I. N., GHITA, C., BRATU, V. e PALACIOS NAVARRO, G. Tribological behaviour and statistical experimental design of sintered iron-copper based composites. **Applied Surface Science**. 285, p. 72-85, 2013.
- 105 JUSZCZYK, B., KULASA, J., MALARA, S., CZEPELAK, M., MALEC, W., CWOLEK, B. e WIERZBICKI, L. Tribological properties of copper-based composites with lubricating phase particles. **Archives of Metallurgy and Materials**. 59, 2, p. 615-620, 2014.
- 106 MAHATHANABODEE, S., PALATHAI, T., RAADNUI, S., TONGSRI, R. e SOMBATSOMPOP, N. Dry sliding wear behavior of ss316l composites containing h-bn and mos₂ solid lubricants. **Wear**. 316, 1-2, p. 37-48, 2014.

- 107 SHI, X., ZHAI, W., WANG, M., XU, Z., YAO, J., SONG, S. e WANG, Y. Tribological behaviors of nial based self-lubricating composites containing different solid lubricants at elevated temperatures. **Wear.** 310, 1-2, p. 1-11, 2014.
- 108 SHI, X., ZHAI, W., XU, Z., WANG, M., YAO, J., SONG, S. e WANG, Y. Synergetic lubricating effect of mos₂ and ti₃si₂ on tribological properties of nial matrix self-lubricating composites over a wide temperature range. **Materials & Design.** 55, p. 93-103, 2014.
- 109 XU, Z., SHI, X., ZHANG, Q., ZHAI, W., LI, X., YAO, J., CHEN, L., ZHU, Q. e XIAOV, Y. Effect of sliding speed and applied load on dry sliding tribological performance of tial matrix self-lubricating composites. **Tribology Letters.** 55, 3, p. 393-404, 2014.
- 110 VOLOCHKO, A. T. e RUMYANTSEVA, I. N. Thermal-stability of aluminum composite-materials containing sulfides of copper, molybdenum, and zinc. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.** 31, 5, p. 446-448, 1992.
- 111 TSUYA, Y., SHIMURA, H. e UMEDA, K. A study of the properties of copper and copper-tin base self-lubricating composites. **Wear.** 22, 2, p. 143-162, 1972.
- 112 HUANG, S., FENG, Y., DING, K., QIAN, G., LIU, H. e WANG, Y. Friction and wear properties of cu-based self-lubricating composites in air and vacuum conditions. **Acta Metallurgica Sinica-English Letters.** 25, 5, p. 391-400, 2012.
- 113 XUE, Q. J. e LIU, H. W. The effect of solid lubricants on the tribological behaviour of zirconia at high temperatures up to 600 degrees c. **Journal of Physics D-Applied Physics.** 30, 14, p. 1965-1971, 1997.
- 114 KIM, S. H. Influence of sulfides on the tribological properties of composites produced by pulse electric current sintering. **International Journal of Minerals Metallurgy and Materials.** 21, 1, p. 95-103, 2014.
- 115 CURA, M. E., KIM, S.-H., MUUKKONEN, T., VARJUS, S., VAAJOKI, A., SODERBERG, O., SUHONEN, T., KANERVA, U., LEE, S. W. e HANNULA, S.-P. Microstructure and tribological properties of pulsed electric current sintered alumina-zirconia nanocomposites with different solid lubricants. **Ceramics International.** 39, 2, p. 2093-2105, 2013.
- 116 KLENKE, C. J. Tribological performance of mos₂-b₂o₃ compacts. **Tribology International.** 23, 1, p. 23-26, 1990.
- 117 CHEN, S.-X., FENG, Y., LI, S. e XIE, Y.-J. Influences of mos₂ contents on sintering process and properties of cu-mos₂ composites. **Journal of Materials Science and Engineering.** 2, 12, p. 7-12, 2008.
- 118 SLYS', I. G., PEREPELKIN, A. V. e FEDORCHENKO, I. M. Structure and properties of sintered stainless steel containing molybdenum disulfide. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.** 12, 9, p. 710-714, 1973.

- 119 KOSTORNOV, A. G., FUSHCHICH, O. I., CHEVYCHELOVA, T. M. e KOSTENKO, O. D. Sintering of cu-sn-p-mos₂ powder samples at 780 degrees c. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 52, 11-12, p. 651-655, 2014.
- 120 STRAELINI, G. e MOLINARI, A. Dry sliding wear of ferrous pm materials. **Powder Metallurgy**. 44, 3, p. 248-252, 2001.
- 121 DUBRUJEAUD, B., VARDVOULIAS, M. e JEANDIN, M. The role of porosity in the dry sliding wear of a sintered ferrous alloy. **Wear**. 174, 1-2, p. 155-161, 1994.
- 122 MANNHEIM, K. T., **Schwingungs-reibverschleiß-prüfgeräte**. Disponível em: <http://www.tri.mb.hs-mannheim.de/srv.html>. Acesso em: 03-fev-2016.
- 123 PARUCKER, M. L., **Desenvolvimento de materiais compósitos de baixo coeficiente de atrito com partículas de lubrificante sólido dispersas em matriz metálica a base de níquel**. Tese de Doutorado, Orientador: Aloisio Nelmo Klein. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- 124 MOCELLIN, I. C. M., **Uma contribuição para o desenvolvimento de estruturas porosas metálicas via metalurgia do pó**. Dissertação de Mestrado, Orientador: Aloisio Nelmo Klein. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- 125 MPIF. **Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products**. Princeton, New Jersey: 2012.
- 126 YOUNG, R. A. **The rietveld method**. Oxford University Press, 1993.
- 127 INTERNATIONAL, A. **Astm e8/e8m – 11 standard test methods for tension testing of metallic materials**. West Conshohocken, 2011.
- 128 INTERNATIONAL, A. **Astm e 384-99^{e1} - standard test method for microindentation hardness of materials**. West Conshohocken, 1999.
- 129 JUSTE, K. R. D. C., **Caracterização tribológica da lubrificação sólida**. Tese de Doutorado, Orientador: José Daniel Biasoli de Mello. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- 130 SMYKATZKLOSS, W. Application of differential thermal-analysis in mineralogy. **Journal of Thermal Analysis**. 23, 1-2, p. 15-44, 1982.
- 131 MOMENI, M., GIERL, C., DANNINGER, H. e AVAKEMIAN, A. Thermoanalytical sintering studies of fe-c admixed with ferroboreon performed in different atmospheres. **Powder Metallurgy**. 55, 1, p. 54-64, 2012.
- 132 MOMENI, M., GIERL, C., DANNINGER, H., MOHSIN, I. U. e ARVAND, A. Sintering of fe-c-bn steel compacts in different atmospheres studied by dilatometry and dta/tg. **Powder Metallurgy**. 55, 3, p. 212-221, 2012.

- 133 GIERL, C. e DANNINGER, H. **Thermal analysis of plain iron - the effect of "inert" atmospheres**: EUROPM2005. Praga: EPMA, 2005.
- 134 AGEEVA, V. S., PUGINA, L. I. e PADERNO, V. N. Structure formation in sulfidized iron-graphite materials. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 23, 1, p. 30-33, 1984.
- 135 LIM, S. C., GUPTA, M. e NG, W. B. Friction and wear characteristics of al-cu/c composites synthesized using partial liquid phase casting process. **Materials & Design**. 18, 3, p. 161-166, 1997.
- 136 TOCK, K., **Kinetics and thermodynamics**. Disponível em: <http://web.stanford.edu/~kaleeg/chem32/kinT/#2>. Acesso em: 11-jul-2015.
- 137 **Smithells metals reference book** GALE, W. F. e TOTEMEIER, T. C. (Ed.). Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992.
- 138 VAUGHAN, D. J. **Mineral chemistry of metal sulfides** In: Cambridge earth science series, HARLAND, W. B. e AGRELL, S. O. (Ed.), Cambridge University Press (1978).
- 139 SHATYNSKI, S. R. Thermochemistry of transition-metal sulfides. **Oxidation of Metals**. 11, 6, p. 307-320, 1977.
- 140 KUBASCHEWSKI, O., EVANS, E. L. e ALCOCK, C. B. **Metallurgical thermochemistry**. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1967.
- 141 KLEIN, A. N. **Material da disciplina de materiais sinterizados (pgmat-2008.1)**. Florianópolis: 2006.
- 142 GERMAN, R. M. e ANGELO, K. A. D. Enhanced sintering treatments for ferrous powders. **Int. Mater. Rev.** 29, 4, p. 249-272, 1984.
- 143 OBERACKER, R. e THÜMLER, F. **Introduction to powder metallurgy**. Maney Publishing, 1994.
- 144 CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: An introduction**. John Wiley & Sons, 2007.
- 145 SEAH, M. P. e HONDROS, E. D. Grain boundary segregation. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**. 335, 1601, p. 191-212, 1973.
- 146 MURAL, V. V. e FOKIN, A. P. Diffusion of sulfur in gamma iron. **Metal Science and Heat Treatment**. 20, 6, p. 501-504, 1978.
- 147 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)**. 19, p. 311-313, 1965.
- 148 KOMATSU LTD, **Copper sintered sliding material and sintered sliding member using the same**. ONISHI, T., TAKAYAMA, T. e TANAKA, Y. JP JP2008063663A. 2008, 26-jan-2006.
- 149 TAO, J. G., YAO, B., YANG, J. H., ZHANG, S. J., ZHANG, K., BAI, S. Z., DING, Z. H. e WANG, W. R. Mechanism of formation of fe-n alloy in the solid-state reaction process between iron and boron nitride. **Journal of Alloys and Compounds**. 384, 1-2, p. 268-273, 2004.

- 150 MAHATHANABODEE, S., PALATHAI, T., RAADNUI, S., TONGSRI, R. e SOMBATSOMPOP, N. Effects of hexagonal boron nitride and sintering temperature on mechanical and tribological properties of ss316l/h-bn composites. **Materials & Design**. 46, 0, p. 588-597, 2013.
- 151 GORDIENKO, S. P. e NAPARA-VOLGINA, S. G. Thermodynamic modeling of chemical reactions in the heating of stainless steel h18n15 with cr2c3, mos2, and carbon additions in a hydrogen atmosphere. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 39, 1-2, p. 59-62, 2000.
- 152 GRINBERG, E. M., TIKHONOVA, I. V., OLSHANSKII, B. I., OLSHANSKII, A. B. e ZAPOL, M. Y. Reaction of carbon with molybdenum during indirect sintering. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 25, 8, p. 626-630, 1986.
- 153 GILTROW, J. P. Abrasion by impurities in mos2 part 2: Practical tests and the development of a quality control. **Tribology International**. 7, 3, p. 123-129, 1974.
- 154 ALTMAN, V. A., VOLKOVA, G. A., GLUSKIN, Y. A., KUZNETSOV, A. V. e MEMELOV, V. L. Effect of alloying on the interaction between the components of sintered materials containing solid lubricants and on the frictional characteristics of these materials. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 19, 2, p. 126-128, 1980.
- 155 HÖGÄNAS CORPORATION; (Ed.). **Höganäs handbook for sintered components: Design and mechanical properties**. 2015.
- 156 NAPARA-VOLOGINA, S. G., ORLOVA, L. N., MAMONOVA, A. A. e DZEGANOVSKII, V. P. Structure formation processes in sintering of stainless steel-base heterophase materials. Ii. Structure formation processes in sintering of type kh18n15 stainless steel-base materials with additions of cr3c2 and mos2. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 36, 9-10, p. 548-553, 1997.
- 157 HEANEY, D. F., MUELLER, T. W. e DAVIES, P. A. Mechanical properties of metal injection moulded 316l stainless steel using both prealloy and master alloy techniques. **Powder Metallurgy**. 47, 4, p. 367-373, 2004.
- 158 VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciências e tecnologia dos materiais**. Rio de Janeiro: Campus, 1988.
- 159 WWW.PERIODICTABLE.COM, **Atomic radius of the elements**. Disponível em: <http://www.periodictable.com/Properties/A/AtomicRadius.v.wt.html>. Acesso em: 08-out-2015.
- 160 WADA, H., ONODA, M., NOZAKI, H. e KAWADA, I. The phase-relations ad homogeneity range of the iron chevrel compound fexmo6s8-y. **Journal of the Less-Common Metals**. 113, 1, p. 53-63, 1985.

- 161 BINDER, C., HAMMES, G., SCHROEDER, R., KLEIN, A. N., DE MELLO, J. D. B., BINDER, R. e JUNIOR, W. R. 'Fine tuned' steels point the way to a focused future. **Metal Powder Report**. 65, 4, p. 29-37, 2010.
- 162 HEATING, I., **Tudo sobre termopares - parte i**. Disponível em: <http://www.revistaih.com.br/coluna-htd/tudo-sobre-termopares-parte-i/2433>. Acesso em: 08-out-2015.
- 163 BEEK, A. V., **Advanced engineering design: Web calculators**. Disponível em: <http://www.tribology-abc.com/sub10.htm>. Acesso em: 08-out-2015.
- 164 NOWACKI, J. Phosphorus in iron alloys surface engineering. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. 24, 1, p. 57-67, 2007.
- 165 MUCHNIK, S. V. Phosphorus-containing sintered alloys (review). **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**. 23, 12, p. 915-921,
- 166 EYRE, T. S. e WALKER, R. K. Wear of sintered metals. **Powder Metallurgy**. 19, 1, p. 22-30, 1976.
- 167 Mitsubishi Kinzoku Kabushiki Kaisha, **Copper-tin type sintered alloy for oil-impregnated bearing excellent in bearing performance as bearing used in low-load and high-velocity region**. KUNIO, O., KOHNO, T., SAWAGUCHI, H. e SAWAGUCHI, A. EUA US4274874. 1981. 12 p.
- 168 ROWE, G. W. Some observations on the frictional behaviour of boron nitride and of graphite. **Wear**. 3, 4, p. 274-285, 1960.
- 169 CHEN SUIYUAN, WANG JING, LIU YIJIE, LIANG JING e LIU CHANGSHENG. Synthesis of new cu-based self-lubricating composites with great mechanical properties. **Journal of Composite Materials**. 45, 1, p. 51-63, 2011.
- 170 KOMATSU LTD, **Sintered material, ferrous sintered sliding material, producing method of the same, sliding member, producing method of the same and coupling device**. TAKAYAMA, T. US US20080146467. 2008, 26-jan-2006. 41 p.
- 171 BHATTACHARYYA, D., COAD, J. N. O. e DIXON, M. J. Effects of mos₂ concentration on friction. **Wear**. 86, 1, p. 57-63, 1983.
- 172 MARTIN, J. M., LEMOGNE, T., CHASSAGNETTE, C. e GARDOS, M. N. Friction of hexagonal boron-nitride in various environments. **Tribology Transactions**. 35, 3, p. 462-472, 1992.
- 173 GK_GRAPHITE, **Graphit kropfmühl - graphite characterisation**. Disponível em: <http://www.gk-graphite.com/en/graphite/characterisation/>. Acesso em: 08-out-2015.
- 174 GROSZEK, A. J. e WITHERIDGE, R. E. The importance of surface properties and particle shape in the compaction of graphite and mos₂. **Powder Metallurgy**. 15, 30, p. 115-129, 1972.

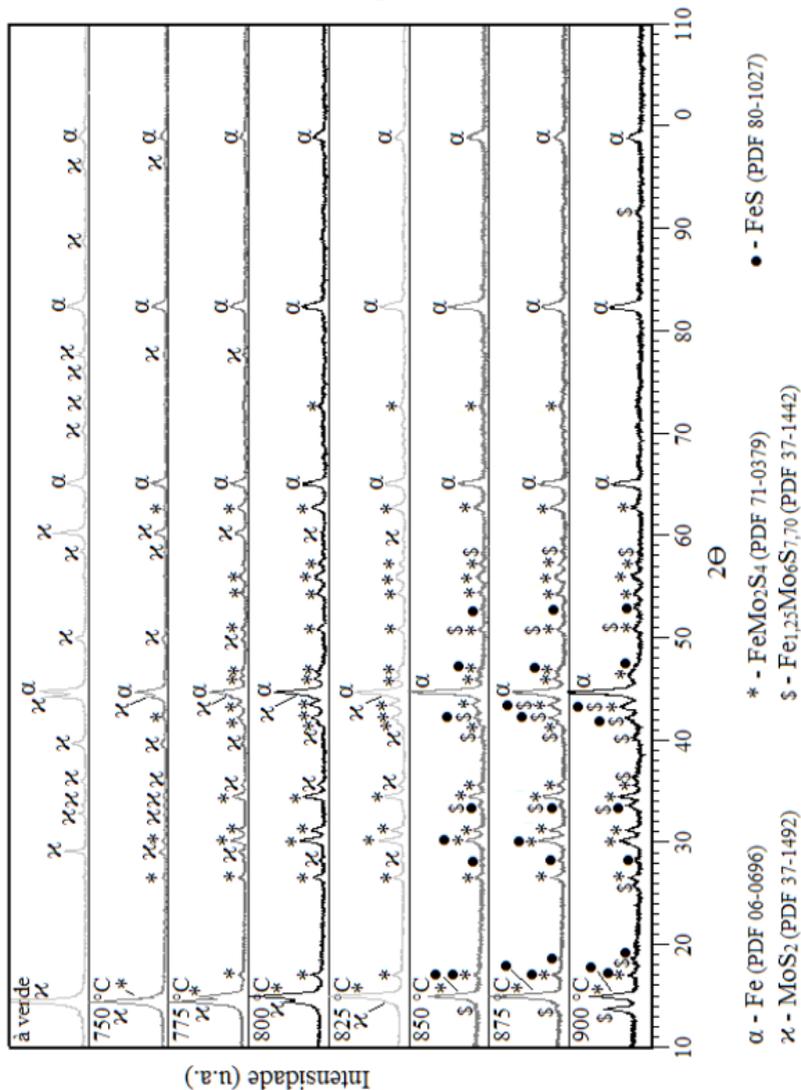
- 175 PAMBAGUIAN, L. e A.MERSTALLINGER. **Self-lubricating copper matrix composites with high contents of lubricants**: World Tribology Congress. Vienna, Austria, 2001.
- 176 HÖGÄNAS CORPORATION; (Ed.). **Höganäs handbook for sintered components: Production of sintered components**. 2015.
- 177 HÖGÄNAS CORPORATION; (Ed.). **Höganäs handbook for sintered components: Material and powder properties**. ?
- 178 CLOUGH, G. e CROOKS, C. S. Further developments in metal-graphite bearing materials. **Powder Metallurgy**. 12, 24, p. 386-399, 1969.
- 179 MORGAN, V. T. The application of porous metal bearings. **Industrial Lubrication and Tribology**. 24, 3, p. 129 - 138, 1972.
- 180 MAMEDOV, V. Microstructure and mechanical properties of pm fe-cu-sn alloys containing solid lubricants. **Powder Metallurgy**. 47, 2, p. 173-179, 2004.
- 181 ASM; BAKER, H. (Ed.). **Alloy phase diagrams**. Materials Park, US, American Society for Metals, 1992.
- 182 MARCONDES, P. V. P., **Caracterização mecânico-microestrutural de liga ferrosa sinterizada em baixa temperatura**. Dissertação de Mestrado, Orientador: Aloisio Nelmo Klein. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1991.
- 183 PREUSSE, H. e BOLTON, J. D. Use of phosphide phase additions to promote liquid phase sintering in 316l stainless steels. **Powder Metallurgy**. 42, 1, p. 51-62, 1999.
- 184 AKHTAR, F., GUO, S. J. e SHAH, K. A. Effect of cu₃p addition on sintering behaviour of elemental powders in the composition of 465 stainless steel. **Powder Metallurgy**. 49, 1, p. 28-33, 2006.
- 185 ORO, R., CAMPOS, M. e TORRALBA, J. M. **New alloying systems for pm-steels: Opportunities for the mn-si master alloys**: EUROPM. Gotemburgo, Suécia, 2013.
- 186 GERMAN, R. M. **Liquid phase sintering**. Springer Science & Business Media, 1985.
- 187 KHARE, H. S. e BURRIS, D. L. Surface and subsurface contributions of oxidation and moisture to room temperature friction of molybdenum disulfide. **Tribology Letters**. 53, 1, p. 329-336, 2014.
- 188 FUSARO, R. L. Lubrication and failure mechanisms of molybdenum disulfide films: I - effect of atmosphere **NASA Technical Paper**. 1343, p. 27, 1978.
- 189 NAYAR, H. S. e WASICZKO, B. Nitrogen absorption control during sintering of stainless steel parts. **Metal Powder Report**. 45, 9, p. 611-614, 1990.

- 190 BERGMAN, O., **Studies of oxide reduction and nitrogen uptake in sintering of chromium-alloyed steel powder**. Trabalho de Conclusão de Curso, KTH Industrial Engineering and Management, Suécia, 2008.
- 191 JUN, T. e QUNJI, X. The effect of Cr_2O_3 on the friction and wear of MoS_2 transfer film. **Applied Surface Science**. 108, 4, p. 471-475, 1997.
- 192 ALLAM, I. M. Solid lubricants for applications at elevated-temperatures - a review. **Journal of Materials Science**. 26, 15, p. 3977-3984, 1991.
- 193 GARDOS, M. N. The synergistic effects of graphite on the friction and wear of MoS_2 films in air. **Tribology Transactions**. 31, 2, p. 214-227, 1988.
- 194 MOUSTAFA, S. F., EL-BADRY, S. A. e SANAD, A. M. Effect of graphite with and without copper coating on consolidation behaviour and sintering of copper-graphite composite. **Powder Metallurgy**. 40, 3, p. 201-206, 1997.
- 195 NAYAK, D. e DEBATA, M. Effect of composition and milling time on mechanical and wear performance of copper-graphite composites processed by powder metallurgy route. **Powder Metallurgy**. 57, 4, p. 265-273, 2014.
- 196 LAMIM, T., **Cementação e nitretação-cementação a plasma em baixa temperatura em ferro puro sinterizado**. Dissertação de Mestrado, Orientadores: Aloisio Nelmo Klein e Euclides Alexandre Bernardelli. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- 197 BOCCHINI, G. F. Warm compaction of metal powders: Why it works, why it requires a sophisticated engineering approach. **Powder Metallurgy**. 42, 2, p. 171-180, 1999.
- 198 SIMCHI, A. e VELTL, G. Behaviour of metal powders during cold and warm compaction. **Powder Metallurgy**. 49, 3, p. 281-287, 2006.
- 199 HANEJKO, F. Single press/single sinter solutions to high density. **Powder Metallurgy**. 53, 2, p. 100-102, 2010.

APÊNDICE

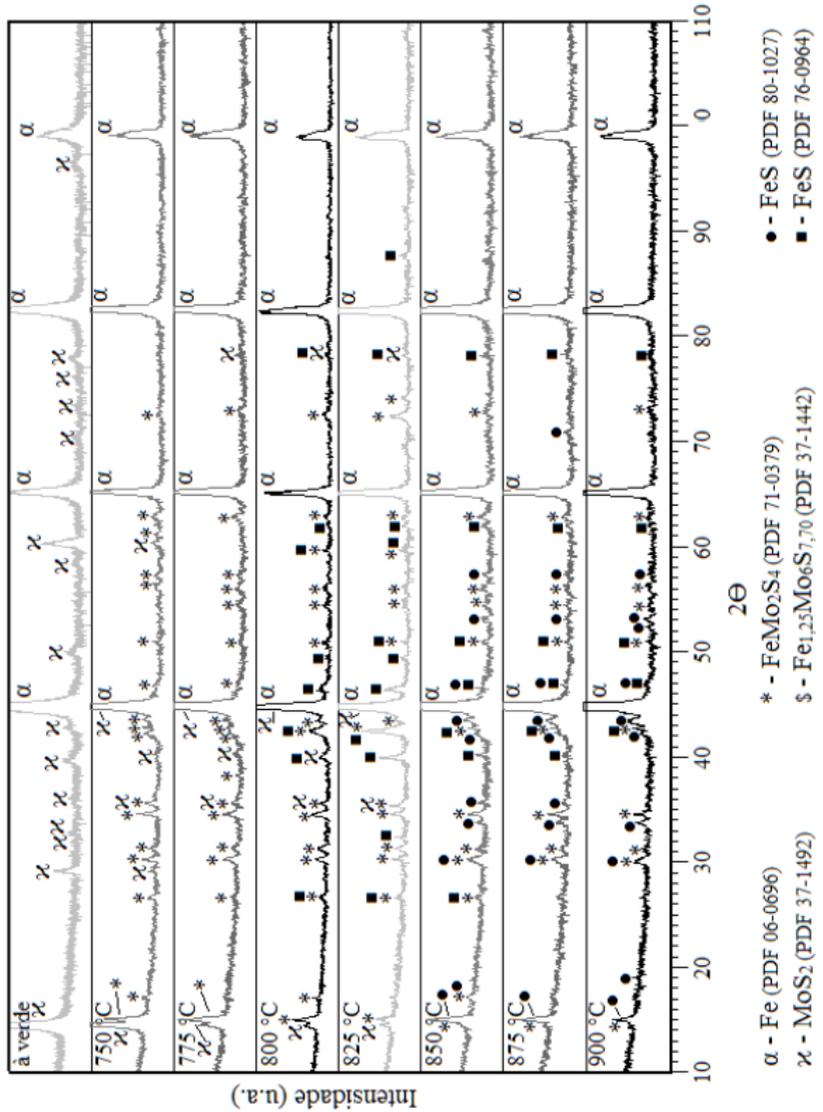
Difratogramas completos e identificação das fases

Figura 130: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência da temperatura’.



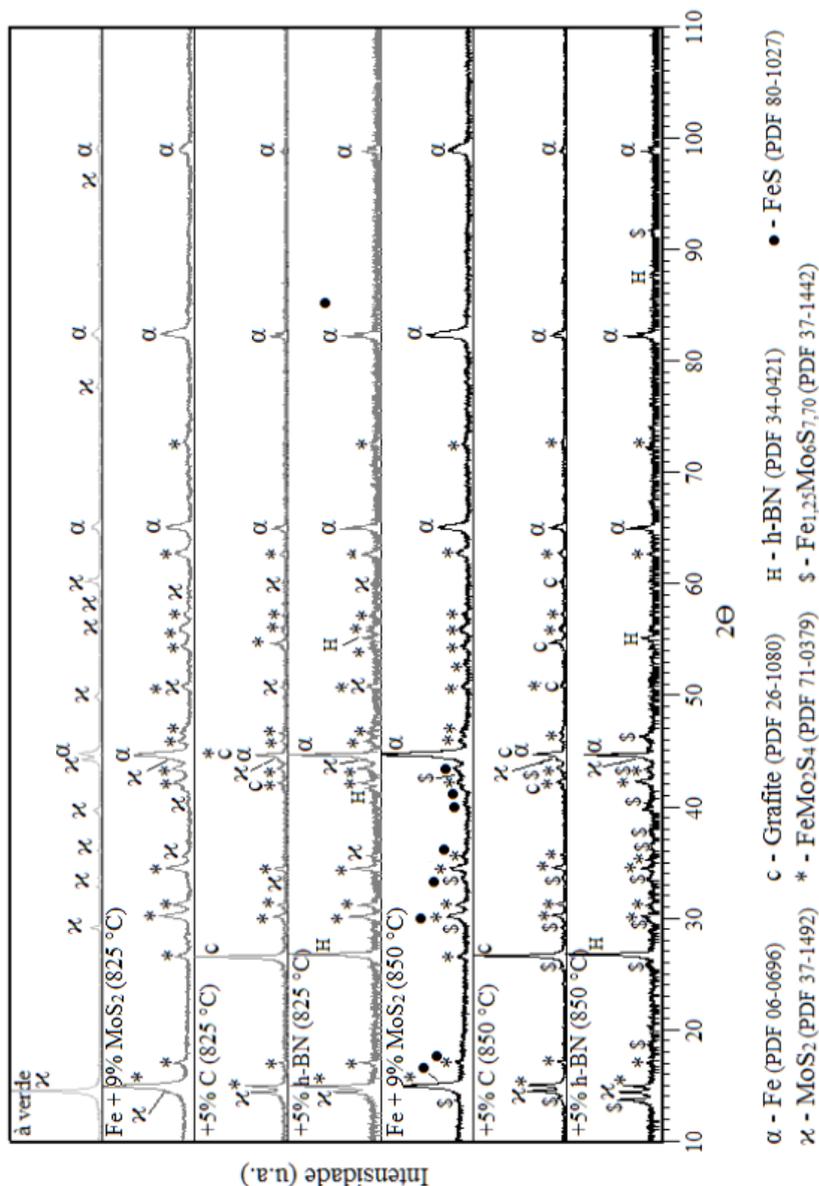
Fonte: próprio autor.

Figura 131: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência do tamanho de partícula’.



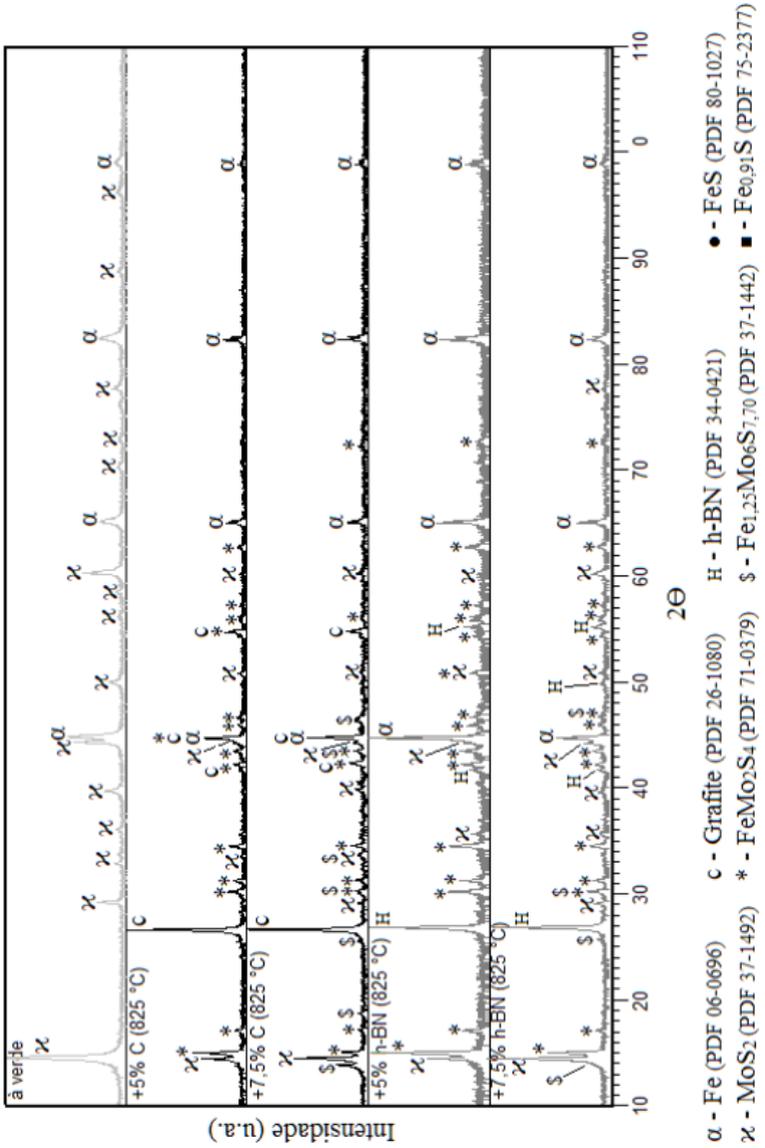
Fonte: próprio autor.

Figura 132: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência de outros lubrificantes I’ – 5% de Grafite ou h-BN (sinterizadas em 825 e 850 °C).



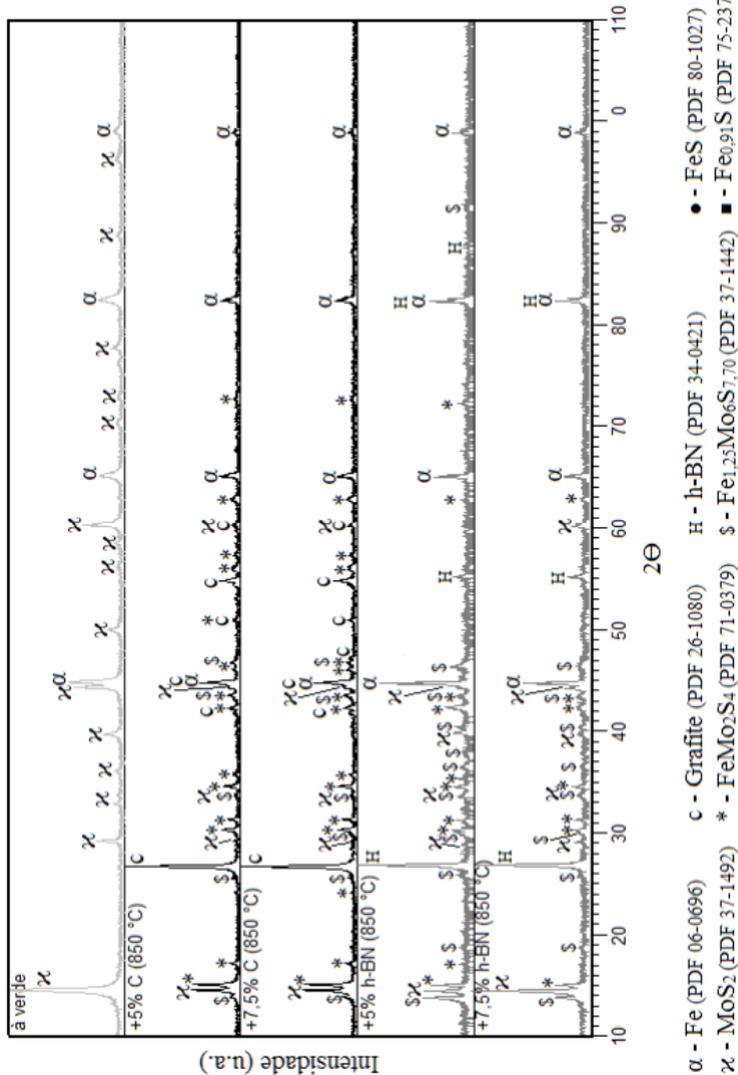
Fonte: próprio autor.

Figura 133: Difratogramas completos e identificados da abordagem 'influência de outros lubrificantes I' - 5% e 7,5% de Grafite ou h-BN (sinterizadas em 825 °C).



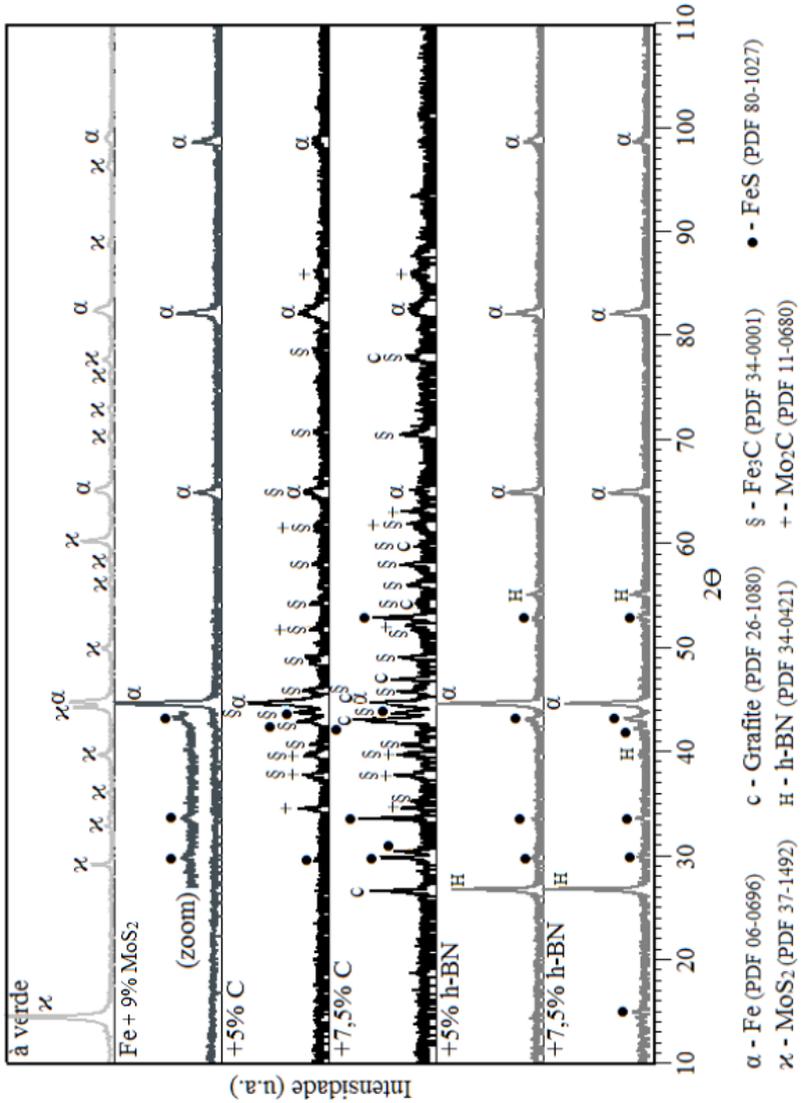
Fonte: próprio autor.

Figura 134: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência de outros lubrificantes I’ - 5% e 7,5% de Grafite ou h-BN (sinterizadas em 850 °C).



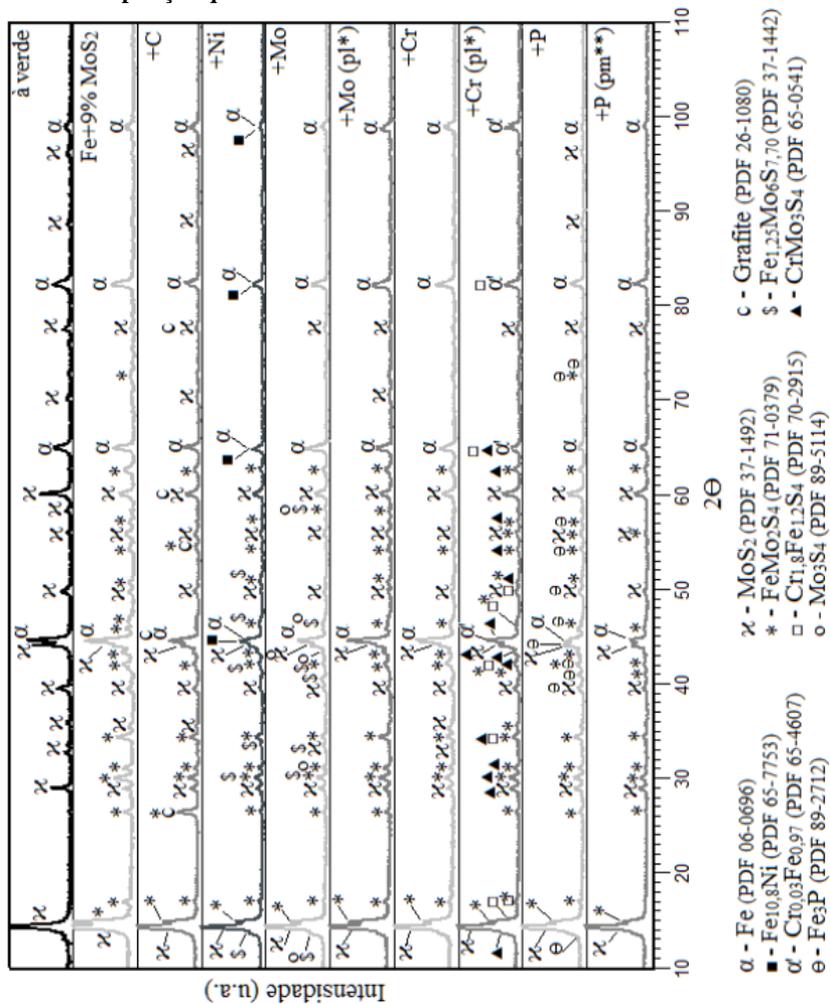
Fonte: próprio autor.

Figura 135: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência de outros lubrificantes I’ - 5% e 7,5% de Grafite ou h-BN (sinterizadas em 1150 °C).



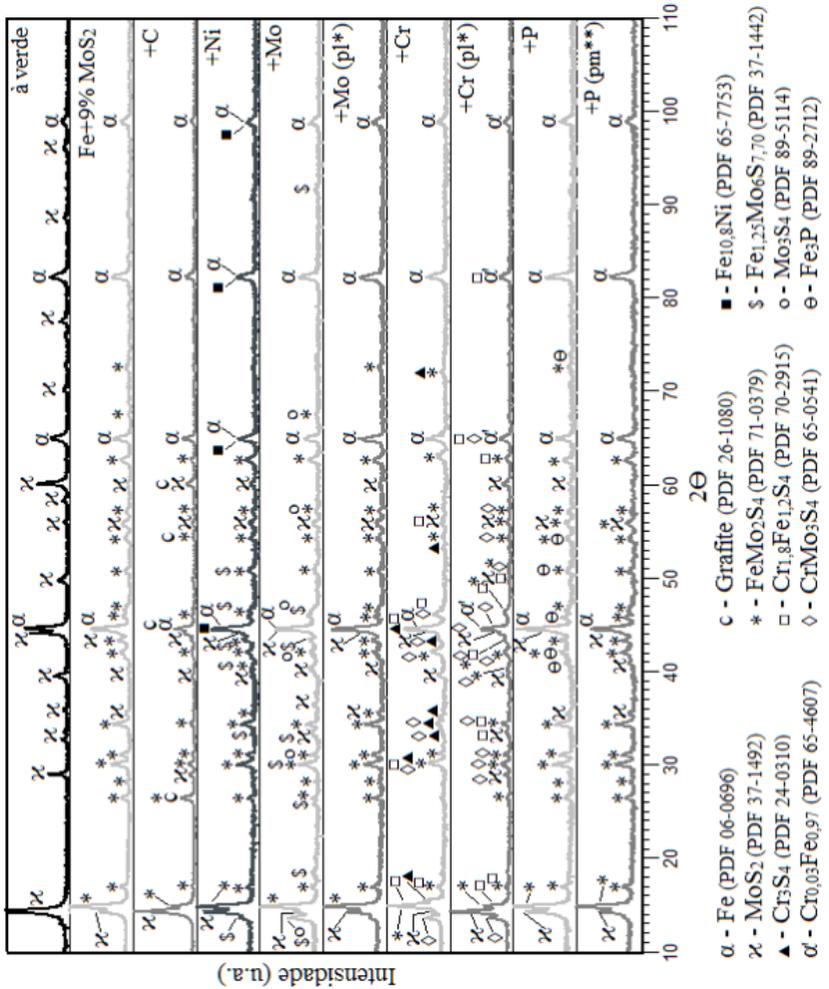
Fonte: próprio autor.

Figura 136: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência da composição química da matriz’ – amostras sinterizadas em 775 °C.



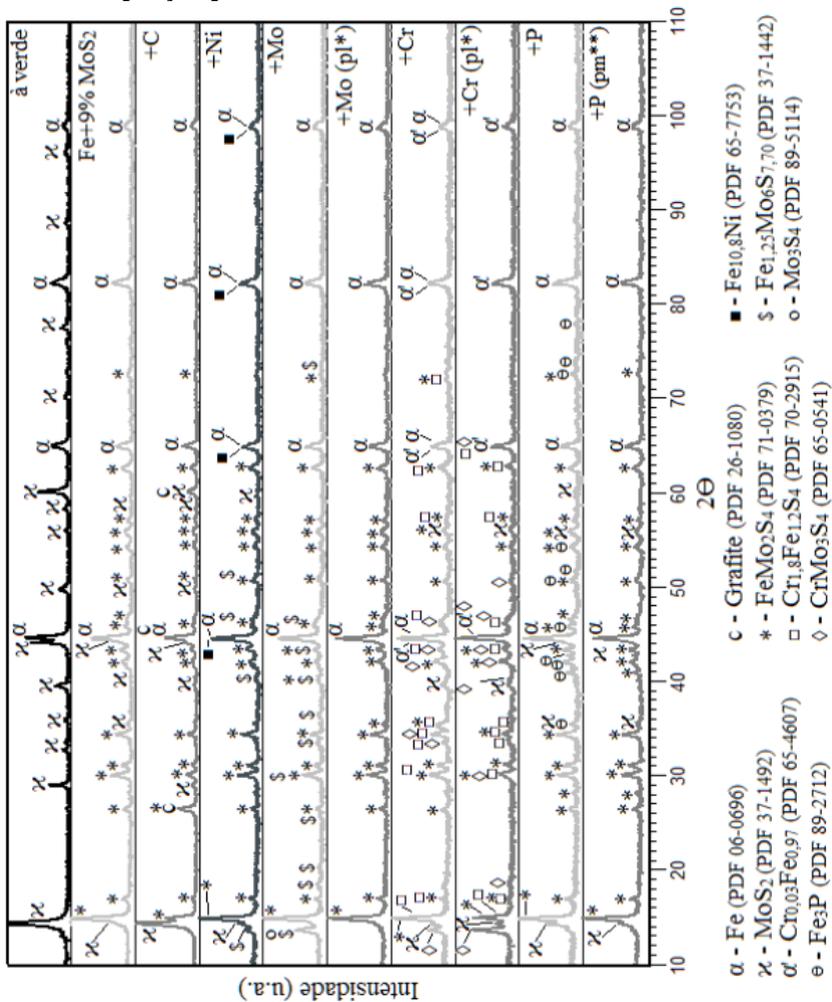
Fonte: próprio autor.

Figura 137: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência da composição química da matriz’ – amostras sinterizadas em 800 °C.



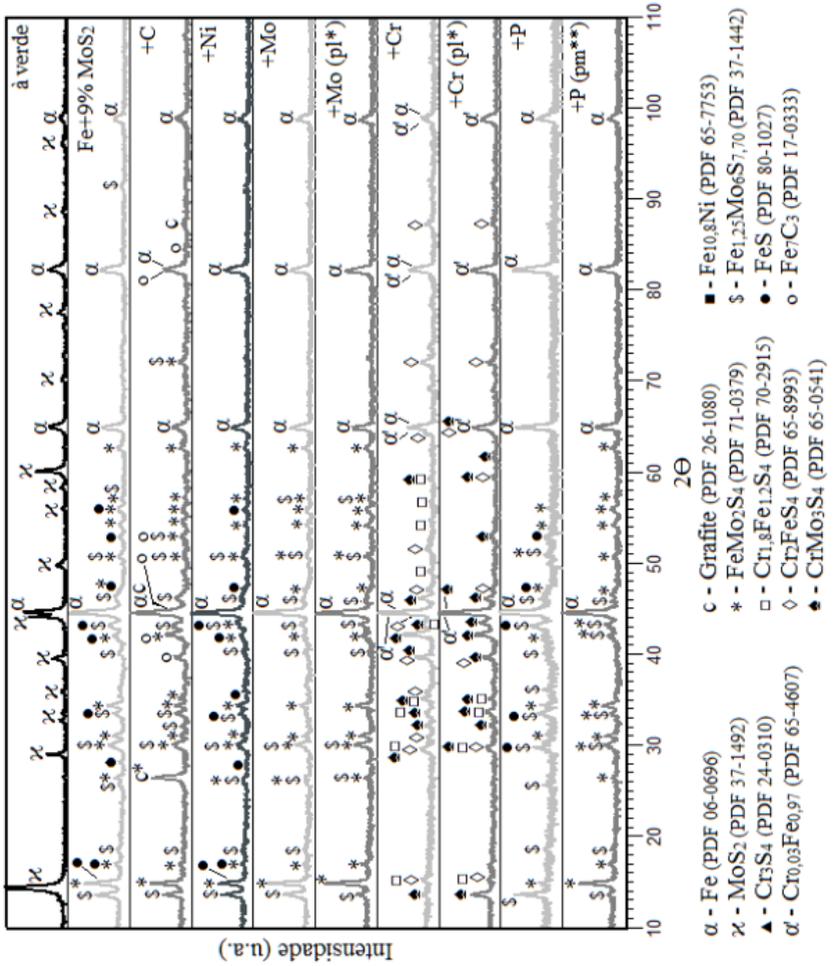
Fonte: próprio autor.

Figura 138: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência da composição química da matriz’ – amostras sinterizadas em 825 °C.



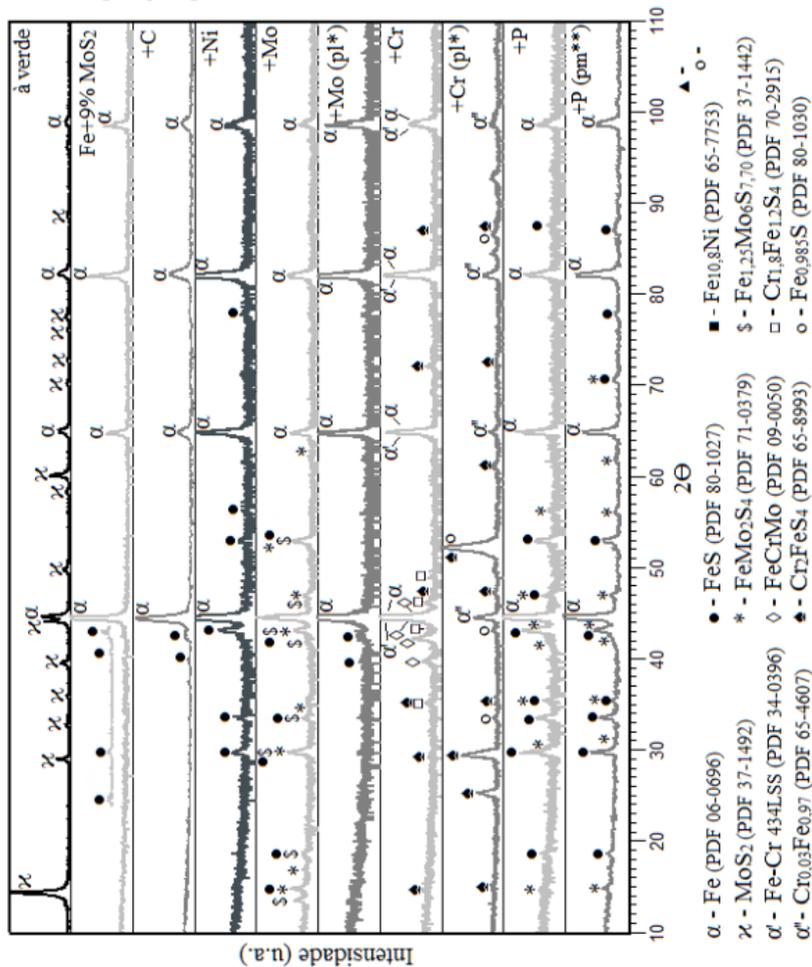
Fonte: próprio autor.

Figura 139: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência da composição química da matriz’ – amostras sinterizadas em 900 °C.



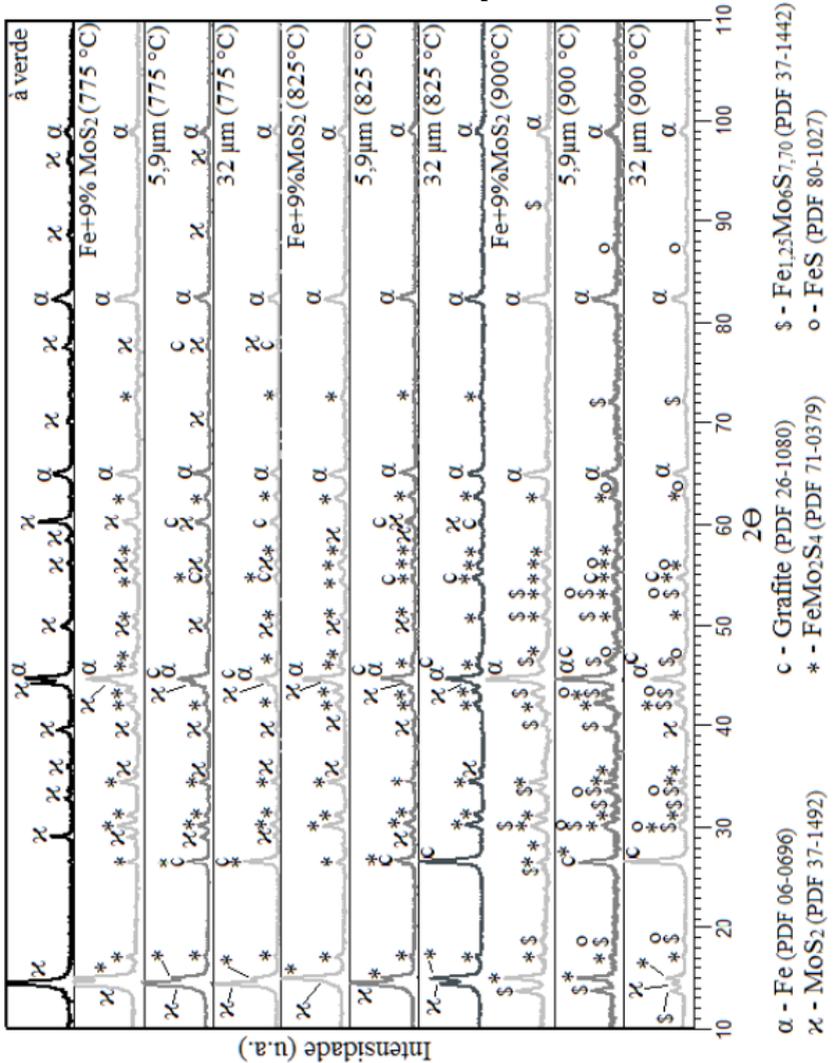
Fonte: próprio autor.

Figura 140: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência da composição química da matriz’ – amostras sinterizadas em 1150 °C.



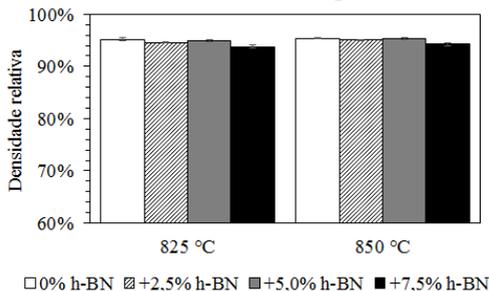
Fonte: próprio autor.

Figura 141: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência da composição química da matriz’ – amostras contendo adições de C com diferentes tamanhos de partícula.



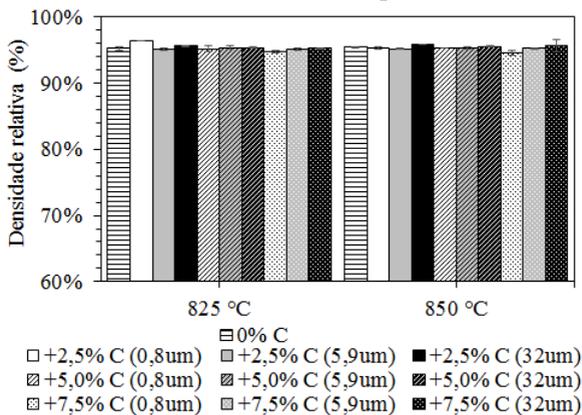
Fonte: próprio autor.

Figura 142: Densidade relativa das amostras contendo MoS₂ + hBN sinterizadas em baixa temperatura.



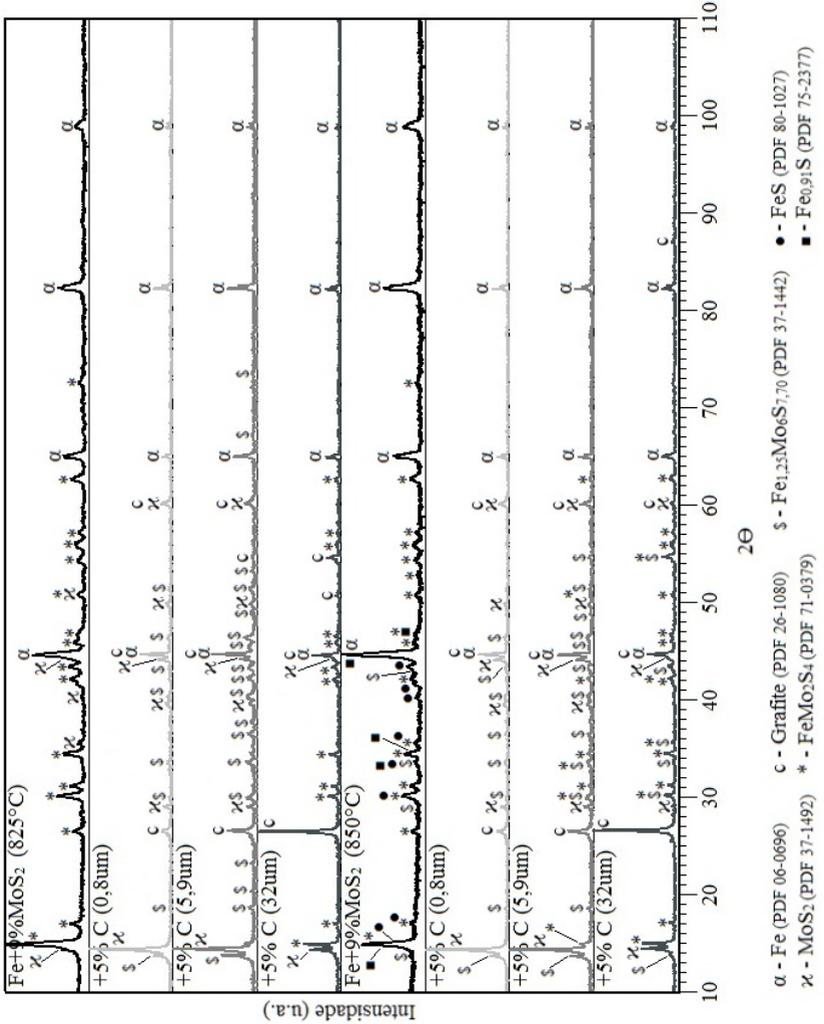
Fonte: próprio autor.

Figura 143: Densidade relativa das amostras contendo MoS₂ + grafite sinterizadas em baixa temperatura.



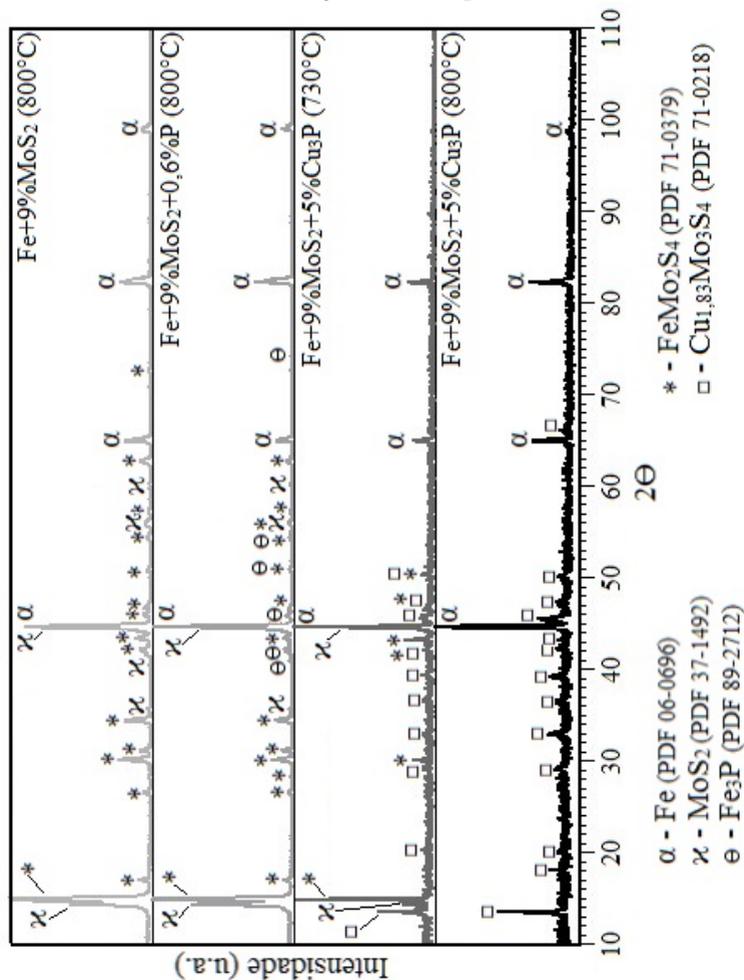
Fonte: próprio autor.

Figura 144: Difratogramas completos e identificados da abordagem ‘influência de outros lubrificantes II – Grafite’ – amostras sinterizadas em 825 e 850 °C.



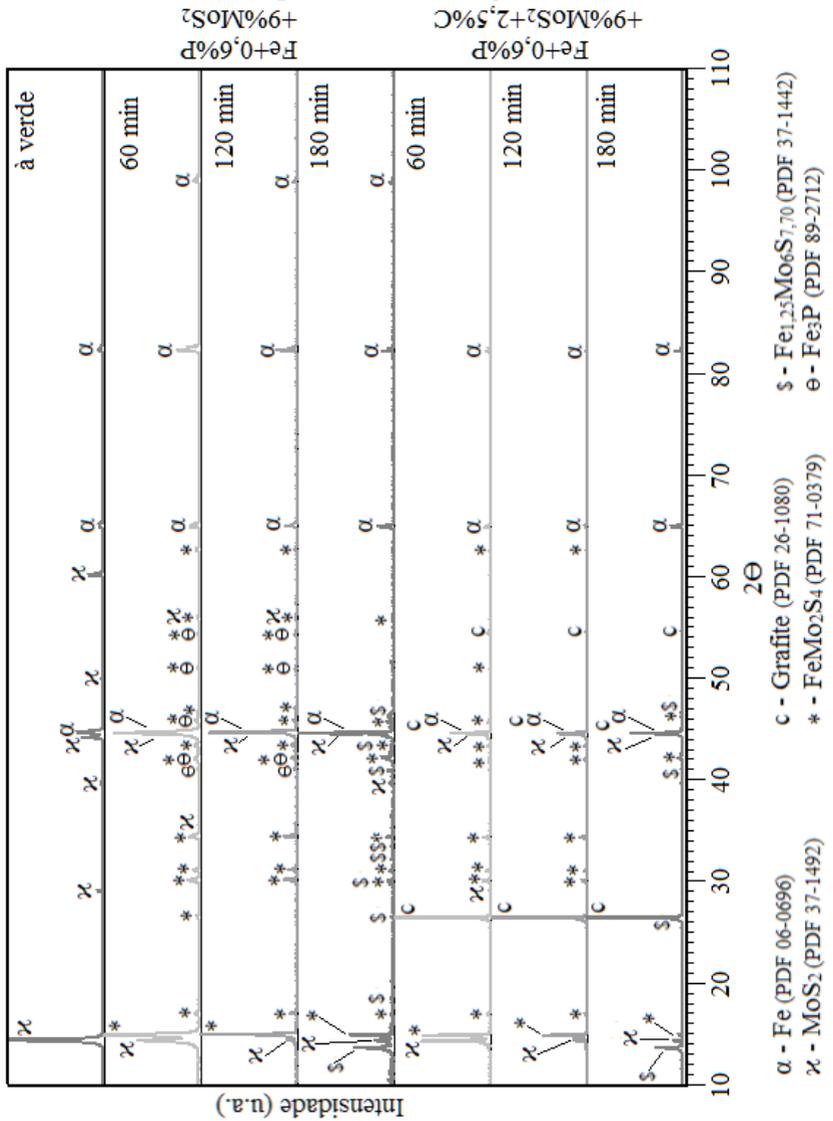
Fonte: próprio autor.

Figura 145: Difratomogramas completos e identificados da abordagem 'Sinterização via fase líquida'.



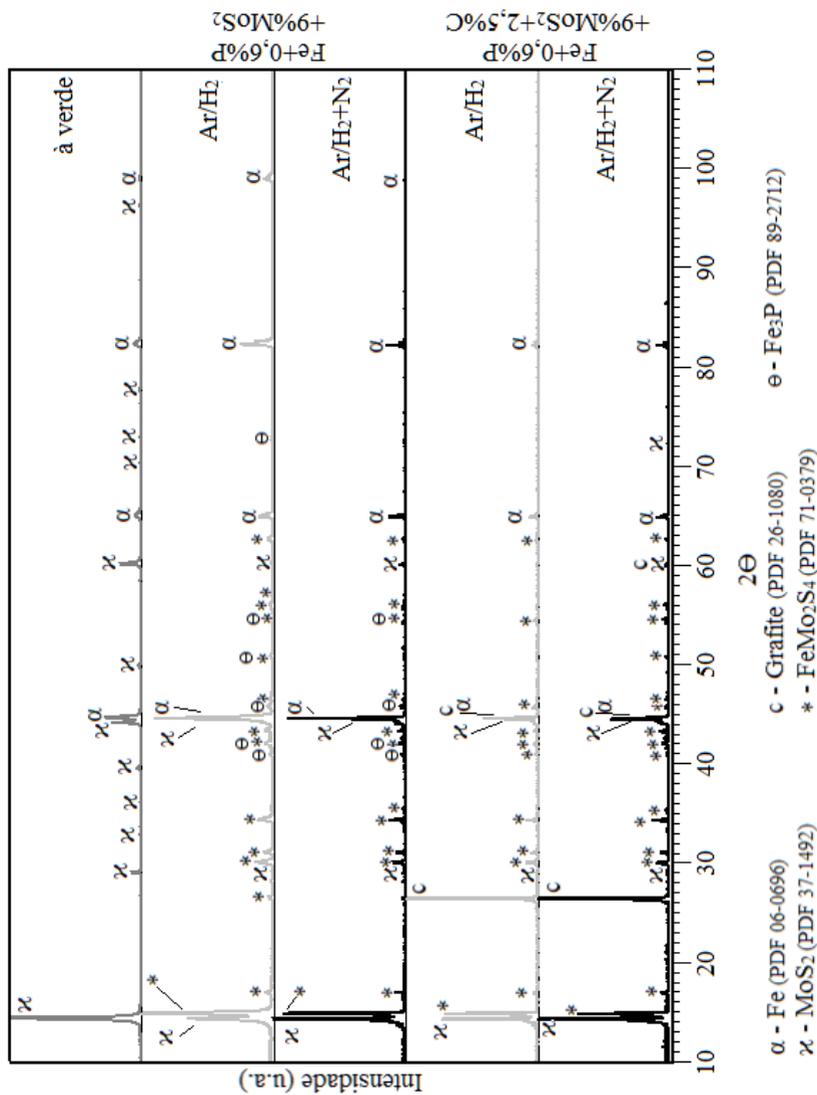
Fonte: próprio autor.

Figura 146: Difratogramas completos e identificados da abordagem 'Tempo de patamar de sinterização'.



Fonte: próprio autor.

Figura 147: Difratogramas completos e identificados da abordagem 'Atmosfera de sinterização'.



Fonte: próprio autor.