



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

Keli Vanessa Salvador Damin

Enriquecimento de compósitos autolubrificantes utilizando plasma DC

FLORIANÓPOLIS

2019

Keli Vanessa Salvador Damin

Enriquecimento de compósitos autolubrificantes utilizando plasma DC

Tese submetido(a) ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Binder

Coorientador: Dr^a. Tatiana Bendo

Florianópolis

2019

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

Damin, Keli vanessa Salvador
Enriquecimento de compósitos autolubrificantes
utilizando plasma DC / Keli vanessa Salvador Damin
; orientador, Cristiano Binder, coorientador,
Tatiana Bendo, 2019.
193 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. I. Binder,
Cristiano . II. Bendo, Tatiana. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Keli Vanessa Salvador Damin

Enriquecimento de compósitos autolubrificantes utilizando plasma DC

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Antônio Eduardo Martinelli, Dr.
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. José Daniel Biasoli de Mello, Dr.
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Cristiano Binder
Orientador

Florianópolis, 01 de agosto de 2019.

Este trabalho é dedicado a mim, porque eu também mereço
dedicatórias.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maria Aparecida Salvador Damin pelo apoio incondicional em todas as horas e pelo incentivo para a realização desse trabalho.

Ao meu pai, Miguel Damin, que sempre me estimulou a estudar.

Ao meu padrasto Vinício Dal Pont pelo apoio na realização desse trabalho.

Ao meu orientador, Cristiano Binder, pela atenção e por suas fundamentais contribuições, que muito ajudaram no desenvolvimento do trabalho.

À minha coorientadora, Tatiana Bendo, por sua dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Ana Maria Maliska que foi minha orientadora do mestrado e que abriu as portas da UFSC para mim.

Aos amigos que fiz ao longo desse caminho, companheiros de discussões e entretenimento: Thiago de Souza Lamim, Priscila da Costa Gonçalves, Patrícia Bodanese, Francisco Vicente, Daiany Wagner, Letícia Anselmo, Bruno Borges Ramos e Nicolás Araya.

Aos alunos de iniciação científica Alícia Lucena Correa, Gabriel da Rosa Tasior e Francisco Cavilha, pela amizade e pelo fundamental apoio na realização dos experimentos.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao programa UNIEDU de pós-graduação e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina que me proporcionou estar afastada das minhas atividades para a conclusão da tese.

Às pessoas que, de alguma forma, me ajudaram e que não agradeço nominalmente aqui.

A Deus e a todos, muito obrigado.

Quem faz, faz. Quem não faz vê os outros fazendo.
(DAMIN, 2019)

RESUMO

Componentes mecânicos sinterizados cujo lubrificante sólido se encontra disperso em todo o volume do componente geralmente apresentam baixas propriedades mecânicas e tribológicas. Isso ocorre porque a adição de lubrificante sólido reduz o grau de continuidade da fase matriz, que é justamente o elemento responsável pela resistência mecânica do material. Uma alternativa de alto custo amplamente utilizada para aumentar as propriedades mecânicas da matriz é a adição de elementos. Um processo menos explorado é o enriquecimento de superfície. No enriquecimento o elemento de liga é adicionado ao componente na superfície e na região logo abaixo dela, produzindo microestruturas e propriedades diferentes entre a superfície e o núcleo. Neste caso obtém-se, no volume próximo à superfície, o mesmo resultado obtido pelo uso de pós ligados, mas a um custo muito menor. Compósitos autolubrificantes são especialmente complexos de serem enriquecidos porque deve-se evitar a deposição dos elementos de liga sobre os estoques de lubrificante. A fim de avaliar isso, a primeira etapa do trabalho consistiu em testar dois tipos de lubrificantes sólidos frente ao processo de enriquecimento com molibdênio. O lubrificante foi disperso em todo o volume de uma matriz Fe+0,6%C. Os dois lubrificantes utilizados foram: nódulos de grafita obtidos pela dissociação *in situ* do carboneto de silício (SiC) e; um lubrificante granulado obtido pela mistura do grafite e do nitreto de boro hexagonal. Observou-se que praticamente não houve recobrimento dos estoques de lubrificante quando utilizado o lubrificante obtido por meio da dissociação do SiC. Desta forma para as demais etapas este foi o lubrificante sólido utilizado. Na segunda etapa do trabalho amostras de Fe + 0,6 % C + 3 % SiC foram produzidas através de moldagem de pós por injeção e submetidas ao tratamento de enriquecimento de superfície com molibdênio via plasma. Três grupos de amostras foram igualmente enriquecidas e submetidas a três tratamentos térmicos distintos com o intuito de avaliar o comportamento tribológico obtido com diferentes microestruturas. Amostras somente sinterizadas também foram produzidas para fins comparativos. A caracterização tribológica foi realizada em função da durabilidade, taxa de desgaste e coeficiente de atrito. Os resultados indicaram que o processo de enriquecimento melhorou todas as propriedades tribológicas acima citadas. Sendo a amostra que passou pelo tratamento térmico a 425°C a que apresentou os melhores resultados, com um aumento expressivo de 1950% na durabilidade e redução de 95% na taxa de desgaste dos espécimes e contra corpos em relação a amostra similar somente sinterizada. Com base nisso, a última etapa do trabalho consistiu em produzir amostras com a mesma composição química que a amostra que passou pelo tratamento térmico a 425°C (Fe + 0,6 % C + 3 % SiC + 1,6% Mo), mas fazendo o uso de pós de Mo para atingir o percentual de 1,6%. As amostras foram então submetidas ao mesmo tratamento térmico e as propriedades tribológicas das amostras foram avaliadas. Comparando o desempenho tribológico da amostra enriquecida com a amostra produzida na etapa 3 observou-se que os melhores resultados foram obtidos com a amostra que foi enriquecida com molibdênio via plasma. Isso comprova que o enriquecimento de compósitos autolubrificantes é uma alternativa viável para a melhoria das propriedades tribológicas destes materiais.

Palavras-chave: Lubrificação sólida. Metalurgia do pó. Engenharia de superfície. Tratamento térmico. Molibdênio.

ABSTRACT

Sintered mechanical components whose solid lubricant is dispersed throughout the component volume generally have low mechanical and tribological properties. This is because the addition of solid lubricant reduces the continuity of the matrix phase, which is precisely responsible for the mechanical strength of the material. A high cost alternative widely used to increase the mechanical properties of the matrix is the addition of alloying elements. A less explored process is surface enrichment. In enrichment the alloying element is added to the component on the surface and in the region just below it, producing different microstructures and properties between the surface and the bulk. In this case, in the region close to the surface, the same result is obtained by using bonded powders, but at a much lower cost. Self-lubricating composites are especially complex to be enriched because the deposition of alloying elements on lubricant stocks should be avoided. In order to assess this, the first step of the work was to test two types of solid lubricants in the molybdenum enrichment process. The lubricant was dispersed throughout the volume of a Fe + 0.6% C matrix. The two lubricants used were: graphite nodules obtained by silicon carbide (SiC) in situ dissociation and; a granular lubricant obtained by mixing graphite and hexagonal boron nitride. It was observed that there was practically no coating of lubricant stocks when using the lubricant obtained through the dissociation of SiC. Thus, for the other steps this was the solid lubricant used. In the second stage Fe + 0.6% C + 3% SiC samples were produced by injection molding and submitted to surface enrichment with molybdenum via plasma. Three groups of samples were equally enriched and subjected to 3 different heat treatments in order to evaluate the tribological behavior obtained with different microstructures. Only sintered samples were also produced for comparative purposes. Tribological characterization was performed based on scuffing resistance, wear rate and coefficient of friction. The results indicated that the enrichment process improved all tribological properties evaluated. The heat treated sample at 425oC showed the best results, with a significant 1950% increase in scuffing resistance and a 95% reduction in wear rate compared to a similar sintered sample. Based on this, the last step of the work was to produce samples with the same chemical composition as the sample that was heat treated at 425oC (Fe + 0.6% C + 3% SiC + 1.6% Mo), but using Mo powders to reach 1.6%. The samples were then subjected to the same heat treatment and the tribological properties of the samples were evaluated. Comparing the tribological performance of the enriched sample with the sample produced in step 3, it was observed that the best results were obtained with the sample that was enriched with molybdenum via plasma. This proves that the enrichment of self-lubricating composites is a viable alternative for improving the tribological properties of these materials.

Keywords: Solid lubrication. Powder metallurgy. Surface engineering. Heat treatment. Molybdenum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Panorama geral da área de atuação do trabalho.	34
Figura 2.1 - Modelo idealizado da microestrutura de um compósito autolubrificante a seco..	40
Figura 2.2 - Dispersão de partículas de lubrificante sólido. (a) Por um processo de mistura simples. (b) Produção <i>in situ</i> por dissociação de um precursor.....	42
Figura 2.3 – Esquema ilustrativo das principais etapas do processo moldagem de pós por injeção.....	44
Figura 2.4 - Coeficiente de atrito e resistência à tração dos compósitos produzidos por simples compactação (SC) e dupla compactação (DC). Todos possuem como matriz Fe+1,5Mo+0,8C+4Ni+1Si.....	46
Figura 2.5 – Tensão de escoamento (a) e durabilidade (b) das amostras de matriz ferrosa com diferentes teores de grafite (C) e nitreto de boro hexagonal (h).	47
Figura 2.6 - Granulado obtido com (a) 1% de PVA e (b) 4% de PVA.	48
Figura 2.7 - Evolução da dissociação da partícula de SiC e formação da partícula de grafita durante a sinterização.	49
Figura 2.8 - Coeficiente de atrito (a) e taxa de desgaste (b) para as amostras estudadas.....	50
Figura 2.9 - Variação do COF e da taxa de desgaste de diferentes matrizes em função da quantidade de grafita adicionada.	51
Figura 2.10 - Desenho esquemático do mecanismo de enriquecimento superficial.....	55
Figura 2.11 - Perfis de concentração de níquel das amostras tratadas e micrografia das mesmas. 1150 °C, 700V, 1,95Torr, 20%H ₂ /80%Ar, 180 μs, 20 sccm (a) 60 min, (b) 120 min.	56
Figura 2.12 - Micrografias da superfície das amostras sinterizadas usando (a) cátodo de aço carbono ABNT 1020 e (b) cátodo de aço inoxidável ABNT 430. (c) Perfil de concentração de cromo para nas amostras sinterizadas com cátodo ABNT 430.	57
Figura 2.13 - Perfil de concentração de molibdênio para: (a) diferentes tensões (t_{on} 180 μs, 20%H ₂ +80%Ar, 1h, 1150 °C), (b) diferentes temperaturas (t_{on} 180 μs, 300 sccm, 10%H ₂ +90%Ar, 700V, 1Torr, 1h).	57
Figura 2.14 - Micrografias ópticas da seção transversal das amostras enriquecidas com Mo e cementadas (a) EC700 – enriquecida à tensão de 700 V apresentando ~10%Mo na superfície, (b) EC500 – enriquecida à tensão de 500 V apresentando ~5%Mo na superfície.	59
Figura 2.15 - Perfis de dureza obtidos na seção transversal das amostras enriquecidas e cementadas: (a) enriquecida com Mo à tensão de 700 V, (b) enriquecida com Mo à tensão de 500 V.	59

Figura 2.16 - Morfologia da seção transversal das amostras sinterizadas e enriquecidas com Mo. (a) Ferro puro, (b) Fe+0,2%C, (c) Fe+0,45%C e (d) Fe+1,0%C (t_{on} 150 μ s, 500V, 20%H ₂ +80%Ar, 1150 °C, 1h).....	60
Figura 2.17 - Micrografia eletrônica da seção transversal destacando a camada de carbonetos Fe ₃ Mo ₃ C presente na amostra Fe+0,6%C (t_{on} 150 - 180 μ s, 500V, 20%H ₂ +80%Ar, 1150 °C, 1h).	60
Figura 2.18 - Perfil de concentração de amostras de ferro puro enriquecidas com molibdênio.	61
Figura 2.19 - Coeficiente de atrito à temperatura ambiente, (b) coeficiente de atrito a 450 °C e (c) taxa de desgaste das amostras.....	62
Figura 2.20 - Curvas de coeficiente de atrito (a) e perda de massa (b) para o substrato Ti-6Al-4V original e enriquecido.....	63
Figura 2.21 - Diagrama de Fases Fe-Mo.....	65
Figura 2.22 - Diagramas TRC das ligas: (a) Fe+0,6%C+2%Si e (b) Fe+0,6%C+2%Si+1%Mo.	66
Figura 2.23 - Influência dos elementos de liga na capacidade de endurecimento da ferrita. ..	67
Figura 2.24 - Percentual de fases encontradas para diferentes taxas de resfriamento da liga Astaloy Mo+0,6%C. F= ferrita, B=Bainita, M=Martensita (sinterizada por 30 min à 1120 °C).	67
Figura 2.25 – Liga Astaloy Mo+0,55%C (Fe+1,5%Mo+0,55%C) apresentando microestrutura totalmente bainítica, conforme observada pela imagem obtida (a) por microscopia óptica e (b) por microscopia eletrônica de varredura.	68
Figura 3.1 - Esquema do possível recobrimento do lubrificante devido ao processo de enriquecimento.....	70
Figura 3.2 – Visão geral das 3 etapas realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.	71
Figura 3.3 - Esquema do granulado: pó de grafite recoberto pelo pó de hBN.....	72
Figura 3.4 - Fluxograma de processamento das amostras da etapa 1.	73
Figura 3.5 – Diagrama TTT para a liga Fe+0,6%C+2%Si+1,6%Mo	75
Figura 3.6 - Fluxograma de processamento e caracterização da etapa 2.4	75
Figura 3.7 – Fluxograma de processamento e caracterização das amostras da etapa 3.....	76
Figura 4.1- Imagem dos pós utilizado na produção da matriz ferrosa: (a) pó de ferro puro AHC 100.29, (b) pó de carbono UF4.	80

Figura 4.2 - Imagem dos pós utilizados para a fabricação do lubrificante granulado (a) grafite - Micrograf 99545 HF (b) hBN - AC 6004.....	80
Figura 4.3 – Etapas do processo de granulação.....	81
Figura 4.4 – Imagens dos pós utilizados no processo MPI: (a) pó de ferro OM-CL, (b) pó de SiC, e (c) pó de molibdênio.....	83
Figura 4.5 - Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado na etapa de injeção. H: 19,0mm; D: 3,0mm; L: 69,8mm.....	85
Figura 4.6 - O sistema experimental utilizado nos processos de sinterização e sinterização e enriquecimento simultâneo.....	87
Figura 4.7 - Suporte utilizado para a sinterização com enriquecimento de superfície simultâneo.	87
Figura 4.8 – Diagrama esquemático dos ciclos térmicos utilizados no trabalho. (a) ciclo térmico 675 com patamar a 675°C, (b) ciclo térmico 425 com patamar a 425°C, (c) ciclo térmico TR com resfriamento livre seguindo por (i) têmpera à 990°C e (ii) revenido à 180°C.....	89
Figura 4.9- Forno tubular usado no processo de têmpera. (a) com o tubo dentro do forno (b) com o tubo fora do forno possibilitando o resfriamento com ventiladores.....	91
Figura 4.10 – Imagem esquemática da obtenção do volume desgastado: (a) projeção axonométrica indicando a direção de deslizamento e de extração dos perfis, (b) perfil médio considerando todos os perfis da pista na direção indicada.	95
Figura 4.11 - Esquema para avaliação de perda de volume dos contra corpos.	96
Figura 5.1 – Imagem obtida via MEV da superfície da amostra que fez o uso do lubrificante na forma granulada. (a) amostra somente sinterizada, (b) amostra enriquecida.....	98
Figura 5.2 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra que usou o lubrificante granulado.	99
Figura 5.3 – Imagem obtida por MEV e EDS da superfície da amostra que fez o uso do lubrificante <i>in situ</i> . (a) amostra somente sinterizada, (b) amostra enriquecida.	100
Figura 6.1 – imagens da superfície das amostras sinterizadas obtidas via MEV (BSE). (a) Amostra STR, (b) amostra S425 e (c) amostra S675.	102
Figura 6.2 – Imagens das superfícies das amostras obtidas via MEV (BSE).....	103
Figura 6.3 – Imagens das superfícies das amostras obtidas via MEV (BSE).....	104
Figura 6.4 – Imagens das superfícies das amostras obtidas via MEV (SE).	107
Figura 6.5 - Domínios característicos da superfície das amostras sinterizadas e enriquecidas dentro do espaço morfológico de Ssk-Sku.	108
Figura 6.6 - Difrátogramas de raios X das amostras STR, S425 e S675.....	109

Figura 6.7 - Difrátogramas de raios X das amostras MoTR, Mo425 e Mo675.	110
Figura 6.8 – Imagem da seção transversal da amostra STR em que observa-se a formação de perlita na região próxima à superfície.	113
Figura 6.9 - Curva de resfriamento do processo de têmpera para a amostra STR em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si. A região serrilhada indica onde houve a transformação de fase, de acordo com o diagrama, a fase esperada era a perlita. Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais.	114
Figura 6.10 - Imagem da seção transversal da amostra S425 em que observa-se a formação de perlita em parte da microestrutura na região próxima à superfície.	115
Figura 6.11 – Diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si. Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais. Neste caso o resfriamento ocorreu dentro do reator e promoveu a formação de uma grande quantidade de ferrita e uma pequena fração de perlita.	116
Figura 6.12 - Imagem da seção transversal da amostra S675 em que não se observa a alteração da microestrutura ao longo da seção da amostra.	117
Figura 6.13 – Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais para a amostra S675 em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si.	118
Figura 6.14 - Imagem da seção transversal da amostra MoTR em que se observa a alteração da microestrutura no volume próximo a superfície da amostra.	119
Figura 6.15 - Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais para a amostra MoTR em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si+1,8Mo. Fases previstas: bainita e martensita.	120
Figura 6.16 - Imagem da seção transversal da amostra Mo425 em que se observa a alteração da microestrutura no volume próximo a superfície da amostra.	121
Figura 6.17 - Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais para a amostra Mo425 em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si+1,6Mo. Fases previstas: bainita e perlita.	122
Figura 6.18 - Curva de resfriamento para a amostra Mo425 em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si+2,1Mo.	123
Figura 6.19 - Imagem da seção transversal da amostra Mo675 em que não é observado alteração da microestrutura no volume próximo a superfície da amostra.	124
Figura 6.20 - Curva de resfriamento para a amostra Mo675 em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si+1,6Mo	125

Figura 6.21 - Imagem da seção transversal evidenciando a camada superficial. Amostra Mo675, sem ataque.	126
Figura 6.22 - Diagrama de equilíbrio para a liga Fe-0,6C-2Si-XMo.....	127
Figura 6.23 - Imagem obtida por microscopia óptica mostrando o nível de poros + nódulos. (a) S675, (b) Mo675.....	129
Figura 6.24 - Perfil de microdureza das amostras enriquecidas. A profundidade de 0 μm corresponde a microdureza de topo. O perfil individual de cada amostra pode ser observado nos apêndices E, F e G.	132
Figura 6.25 - Dureza da martensita em função do teor de carbono do aço. As referências para as várias investigações são dadas por seus números em (KRAUSS, 1999).	132
Figura 6.26 – Região de microdureza atípica encontrada na amostra Mo675.	133
Figura 6.27 - Evolução típica do coeficiente de atrito durante o teste de durabilidade. (a) amostras sinterizadas, (b) amostras enriquecidas	134
Figura 6.28 - Resultados do teste de durabilidade das amostras. Os percentuais mostrados são em comparação a respectivas amostras sinterizadas.	136
Figura 6.29 – Região com lubrificante na pista de desgaste da amostra MoTR. (a) imagem obtida por MEV (SE), (b) mapa de composição química obtido por EDS.	137
Figura 6.30 - Região com lubrificante na pista de desgaste da amostra Mo425. (a) imagem obtida por MEV (SE), (b) mapa de composição química obtido por EDS.	137
Figura 6.31 - Comportamento típico do coeficiente de atrito durante teste de deslizamento alternado por 1 h sob força constante de 7N.	139
Figura 6.32 – Valores de coeficiente de atrito das amostras estudadas.....	140
Figura 6.33 - Taxas de desgaste para as amostras (a) e contra corpo (b) após o ensaio de deslizamento alternado por 1h a 7N.	142
Figura 6.34 – Indicação dos locais onde foram realizadas as interrupções no teste sob carga constante (1h a 7 N). Parada A (10 m de deslizamento) e B (144 m de deslizamento).	143
Figura 6.35 - Aspecto geral das marcas de desgaste obtidas nas paradas A e B para amostras S425 e Mo425. Nódulos de grafita são indicados por círculos e as tribocamadas por setas. (a) parada A - amostra S425, (b) parada B - amostra S425, (c) parada A - amostra Mo425, (d) parada B - amostra Mo425.	144
Figura 6.36 - Imagens SE da marca de desgaste dos contra corpos na parada B: a) S425, b) Mo425.....	145

Figura 6.37 – Espectros típicos de micro-Raman da tribocamada encontrada nas marcas de desgaste na: (a) amostra Mo425, e contra corpo, nas paradas A e B; e amostra S425 e contra corpo na parada A. (b) da amostra S425 e contra corpo na parada B.	146
Figura 7.1 - Evolução típica do coeficiente de atrito durante o teste de durabilidade das amostras SMO425 e Mo425.....	150
Figura 7.2 - Resultados do ensaio de durabilidade.	150
Figura 7.3 - Comportamento típico do coeficiente de atrito das amostras SMO425 e Mo425 durante teste de deslizamento alternado por 1 h sob força constante de 7N.....	151
Figura 7.4 - Valores de coeficiente de atrito das amostras estudadas.	152
Figura 7.5 - Taxas de desgaste para as amostras (a) e contra corpo (b) após o ensaio de deslizamento alternado por 1h a 7N.....	152
Figura 7.6 - Superfície das amostras obtida via MEV. (a) SMO425, imagem SE (b) Mo425, imagem SE, (c) SMO425, imagem BSE, (d) Mo425, imagem BSE.	154
Figura 7.7 – Espectros típicos de μ Raman dos nódulos presentes na superfície das amostras (a) SMO425 e (b) Mo425.....	155
Figura 7.8 - Imagem da microestrutura presente da seção transversal da amostra SMO425.	157
Figura 7.9 - Superfícies das amostras obtidas via MEV (BSE). (a) SMO425, (b) SMO425.	158
Figura 7.10 – Amostra SMO425: (a) Mapa de composição química da marca de desgaste, as tribocamadas estão indicadas por setas e os nódulos de grafita estão indicado por círculos; (b) Espectro típico de μ Raman da tribocamada encontrada no centro da marca de desgaste.	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Dados extraídos do software ASM Stecal 3.0.3 para a liga Fe+0,6%C+2%Si+1,6%Mo.....	74
Tabela 4.1 – Pós usados na produção das amostras compactadas.....	79
Tabela 4.2 – Mistura utilizadas na etapa de compactação.....	82
Tabela 4.3 - Pós utilizados na produção das amostras das etapas 2 e 3.	83
Tabela 4.4 - Misturas de pós utilizados no processo MPI. (Para as amostras das etapas 1 e 2 não foi utilizado o pó de molibdênio, já que o mesmo provinha do processo de enriquecimento).....	84
Tabela 4.5 - Parâmetros de injeção.....	85
Tabela 4.6 – Parâmetros utilizados na remoção térmica dos ligantes.	86
Tabela 4.7 - Composição química do cátodo.	88
Tabela 4.8 - Parâmetros de processamento utilizados no trabalho.....	88
Tabela 4.9 – Ciclos térmicos de resfriamento utilizados e nomenclatura das amostras.....	89
Tabela 4.10 – Parâmetros usados no processo de têmpera utilizando o forno tubular.....	91
Tabela 4.11 - Parâmetros utilizados no processo de revenido dentro do reator a plasma.	91
Tabela 4.12 - Parâmetros utilizados no interferômetro óptico para os processos de caracterização topográfica e área desgastada.	94
Tabela 5.1 - Misturas utilizadas na etapa 1.	97
Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados no processamento das amostras da etapa 1.....	97
Tabela 6.1 – Percentual de molibdênio encontrado na superfície das amostras de acordo com a região analisada. Resultados obtidos por EDS.	105
Tabela 6.2 - Composição química típica da fase clara encontrada na superfície das amostras enriquecidas.	106
Tabela 6.3 - Perfil de composição química das amostras enriquecidas.....	111
Tabela 6.4 - Percentual volumétrico de poros + nódulos para as amostras estudadas.	128
Tabela 6.5 - Valores de microdureza Vickers encontrados na superfície (topo) das amostras	131
Tabela 6.6 - Coeficiente de atrito de diferentes materiais.	138
Tabela 6.7 – Dados numéricos obtidos no ensaio de taxa de desgaste.....	142
Tabela 7.1 – Parâmetros topográficos da superfície.....	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

COF – Coeficiente de atrito

CCC – Cúbica de corpo centrado

CVD - Deposição química de vapor

DC – Dupla compactação

DRX – Difractometria de Raios X

EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia

EVA - poli (etileno-co-acetato de vinila)

hBN – Nitreto de boro hexagonal

ISO - International Organization for Standardization

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LABMAT – Laboratório de Materiais

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia óptica

Mo - Molibdênio

MP – Metalurgia do Pó

MPF – Metalurgia do Pó Ferrosa

MPI - Moldagem de pós por injeção

PIB – Produto interno bruto

PP - Polipropileno

PVA – Poliacetato de vinila

SC – Simples compactação

SiC – Carboneto de silício

TTT - Tempo temperatura e transformação

TRC - Transformação por resfriamento contínuo

TZM – Denominação da liga base Molibdênio (Titânio-Zircônio-Molibdênio)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	31
1.1	INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO	31
1.2	OBJETIVOS.....	35
1.3	METAS.....	35
1.4	CONTRIBUIÇÃO ECONÔMICA, AMBIENTAL E SOCIAL	36
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	39
2.1	LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA	39
2.1.1	<i>Introdução</i>	<i>39</i>
2.1.2	<i>Produção de compósitos autolubrificantes pela técnica de metalurgia do pó</i>	<i>41</i>
2.1.3	<i>Desenvolvimentos na área de compósitos autolubrificantes</i>	<i>45</i>
2.2	ENRIQUECIMENTO DE SUPERFÍCIE.....	53
2.2.1	<i>Introdução</i>	<i>53</i>
2.2.2	<i>Desenvolvimentos na área de enriquecimento de superfície</i>	<i>55</i>
2.2.3	<i>Ligas ferrosas com Mo.....</i>	<i>64</i>
3	PREMISSAS PARA DESENVOLVIMENTO	69
3.1	CONCEITOS BÁSICOS A SEREM APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO	69
3.2	ETAPA 1: ESTUDO PRELIMINAR DA ESCOLHA DO LUBRIFICANTE.....	71
3.3	ETAPA 2: DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES ENRIQUECIDOS COM MOLIBDÊNIO	73
3.4	ETAPA 3: DESENVOLVIMENTO DA LIGA $Fe+0,6\%C+X\%Mo+3\%SiC$ PELO USO EXCLUSIVO DE PÓS	76
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	79
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO USANDO O LUBRIFICANTE GRANULADO.....	79
4.1.1	<i>Matérias-primas.....</i>	<i>79</i>
4.1.2	<i>Misturas e Compactação</i>	<i>82</i>
4.2	MATÉRIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO USANDO O LUBRIFICANTE PRODUZIDO <i>IN SITU</i>	83
4.2.1	<i>Matérias-primas.....</i>	<i>83</i>
4.2.2	<i>Preparação das Misturas.....</i>	<i>84</i>
4.2.3	<i>Moldagem.....</i>	<i>85</i>

4.2.4 Remoção dos Ligantes	85
4.3 SINTERIZAÇÃO E ENRIQUECIMENTO	86
4.4 CICLOS TÉRMICOS	88
4.5 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO	92
4.5.1 Caracterização microestrutural	92
4.5.1.1 Preparação metalográfica.....	92
4.5.1.2 Microscopia óptica.....	92
4.5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	92
4.5.2 Difratometria de raios X.....	93
4.5.3 Microdureza.....	93
4.5.4 Caracterização tribológica.....	93
4.5.5 Espectroscopia micro-Raman.....	96
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES - ETAPA 1	97
5.1 ESTUDO PRELIMINAR DA ESCOLHA DO LUBRIFICANTE.....	97
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES - ETAPA 2.....	101
6.1 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES ENRIQUECIDOS COM MOLIBDÊNIO	101
6.1.1 Estudo da superfície	101
6.1.2 Análise estrutural	109
6.1.3 Estudo microestrutural da secção transversal	110
6.1.3.1 Análise via EDS.....	111
6.1.3.2 Análise por microscopia óptica e eletrônica de varredura.....	112
6.1.3.3 Análise de Porosidade.....	128
6.1.4 Análise de microdureza	130
6.1.5 Análise tribológica	134
6.1.5.1 Ensaio de durabilidade.....	134
6.1.5.2 Coeficiente de atrito e taxa de desgaste	138
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES – ETAPA 3	149
7.1 DESENVOLVIMENTO DA LIGA Fe+0,6%C+3%SiC+1,6%Mo PELO USO EXCLUSIVO DE PÓS 149	
7.1.1 Análise tribológica	149
7.1.1.1 Ensaio de durabilidade.....	149

7.1.1.2	Coeficiente de atrito e taxa de desgaste	151
7.1.2	<i>Análise da superfície e microestrutura</i>	<i>153</i>
8	SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	161
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	165
10	PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DESSE TRABALHO	167
	REFERÊNCIAS	169
	APÊNDICES	183

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

Com a atual preocupação com o meio ambiente e o desenvolvimento sustentável é dada importância especial para a eficiência energética, tanto nos processos produtivos quanto na sua aplicação nos produtos. Essa maior eficiência energética pode ser obtida com o maior controle das propriedades tribológicas dos materiais que estão relacionadas ao atrito, desgaste e lubrificação.

Estima-se que 23% de toda a energia consumida no mundo é originada de contatos tribológicos, sendo que 20% é devido ao atrito e, 3%, corresponde ao necessário para a remanufatura de peças gastas ou falhadas devido ao desgaste (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017).

Em veículos de passageiros, um terço da energia do combustível é usado para superar o atrito no motor e transmissão. Em 2009, 208 bilhões de litros de combustível foram utilizados em todo o mundo para superar o atrito nos automóveis de passageiros (HOLMBERG; ANDERSSON; ERDEMIR, 2012). Se as novas tecnologias para redução de atrito em veículos fossem implantadas, as perdas por atrito poderiam ser reduzidas em 18% no curto prazo (8 anos) e 40% no longo prazo (15 anos). Isso levaria a uma economia que equivaleria a 1,4% do PIB ao ano e 8,7% do consumo total de energia do planeta no longo prazo (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017).

Estudos indicaram (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017) que o atrito tem um impacto, em nível global, até seis vezes maior no consumo de energia e na emissão de CO₂ do que o desgaste. Desta forma o controle do atrito torna-se mais vantajoso economicamente e ambientalmente do que a redução do desgaste. Uma forma de controlar o atrito é por meio do uso de sistemas lubrificantes eficientes, sendo que esses podem ser na forma de líquidos ou sólidos.

A lubrificação líquida é utilizada em grande parte dos casos, mas quando as condições de serviço se tornam desfavoráveis ou muito severas, como em ambiente de alto vácuo ou em equipamentos médicos, farmacêuticos ou de processamento de alimentos a lubrificação líquida não pode ser usada. Nestas situações a lubrificação sólida é a opção.

Um lubrificante sólido pode ser definido como um material que lubrifica, a seco, duas superfícies em contato e em movimento relativo entre si. Os lubrificantes sólidos mais comuns são: grafita, WS₂, MoS₂, e o PTFE (politetrafluoretileno). O lubrificante sólido pode, dentre outras maneiras, ser adicionado com a aplicação do lubrificante na forma de filmes ou camadas;

ou com a incorporação do lubrificante sólido, na forma de partículas dispersas, em todo o volume do componente (GERMAN, 1996; THÜMMLER; OBERACKER, 1993; LIU; ERDEMIR; MELETIS, 1996; RAPOPORT et al., 2003; DENG; CAN; SUN, 2005).

A aplicação do lubrificante na forma de filmes ou camadas apresenta algumas vantagens, como por exemplo, um aumento de dureza e resistência à corrosão para o caso de filmes DLC (*Diamond Like Carbon*); mas também apresenta a desvantagem de ter uma lubrificação finita em função da espessura da camada ou filme. Para o caso do lubrificante ser incorporado em todo o volume do componente essa limitação não ocorre, mas há a redução da continuidade da fase matriz e consequentemente a redução da resistência mecânica do material.

Este trabalho está focado em lubrificantes sólidos dispersos em todo o volume do material. Uma forma de produzir componentes com o lubrificante sólido em todo volume é utilizar um processo de fabricação a partir de pós. Entre as técnicas que utilizam pós há o processo de metalurgia do pó (MP) que é utilizado para a produção de componentes de matriz metálica. Dentro desse processo existem diversas técnicas de moldagem entre elas a moldagem de pós por injeção (MPI) e compactação por prensagem de pós. O estudo de componentes com lubrificação sólida é uma das principais linhas de pesquisa do Laboratório de Materiais (LABMAT) onde diversos trabalhos foram desenvolvidos (BINDER et al., 2008; PARUCKER et al., 2014; HAMMES, et al., 2014; HAMMES, et al., 2017; FURLAN et al., 2014; RAMOS FILHO et al., 2014; SCHROEDER et al., 2012; CAMPOS et al., 2015; DE MELO, et al., 2017).

O presente trabalho foca na produção de compósitos autolubrificantes por meio da técnica de MPI. Essa técnica é mais recente em relação ao processo de compactação por prensagem de pós e tem maiores vantagens como a produção de peças com alta complexidade geométrica e de componentes miniaturizados.

Normalmente os componentes mecânicos autolubrificantes utilizados com baixo coeficiente de atrito, tal como buchas de bronze e de cobre sinterizadas contendo o lubrificante na forma sólida, vêm encontrando uso em equipamentos diversos, como em: furadeiras, impressoras, barbeadores elétricos, liquidificadores, motores de automóvel (guias de válvulas por exemplo, bronzinas), motores elétricos com escova e na indústria agrícola e de alimentos para evitar o uso de óleo que pode ser um contaminante.

No entanto é de conhecimento que estes componentes com o lubrificante sólido disperso no volume apresentam baixa resistência mecânica, geralmente não passando de 200 MPa de resistência a tração com dureza de no máximo 150 HV. Isso é em função do elevado teor volumétrico (de 15% a 40%) de partículas do lubrificante sólido, o que resulta em um baixo grau de continuidade da fase matriz, que é justamente o elemento responsável pela resistência

mecânica do material (BINDER, 2009; PARUCKER et al., 2014; DE MELLO et al., 2011; TEISANU; GHEORGHE, 2011; HAMMES et al., 2017; BINDER et al., 2016). Desta forma, um meio de obter compósitos de matrizes ferrosas com alta resistência mecânica é por meio da utilização de elementos de liga, capazes de aumentar a resistência mecânica da matriz devido à modificação microestrutural, como a formação de diferentes fases ou precipitados (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; TEISANU; GHEORGHE, 2011).

Essa melhora do desempenho, contudo, tem um custo pois, neste caso, deve-se adicionar elementos de liga dispersos no volume total do componente enquanto, na maioria dos casos, se deseja um aumento de resistência apenas na superfície. Isso ocorre porque em parte das aplicações de engenharia, peças com desgaste na ordem de alguns micrometros já perdem a sua função e tolerância dimensional, causando falha no sistema mecânico em que estão instaladas (BRALLA, 1996; KALPAKJIAN; SCHMID; SEKAR, 2014).

Uma das formas de evitar o uso de elementos de liga em todo o volume do componente e conseguir a mudança microestrutural desejada é com a aplicação de técnicas de modificação de superfície. Com essas técnicas é possível obter microestrutura, composição química e propriedades diferentes entre superfície e núcleo do componente. Essas técnicas são bastante empregadas em peças produzidas por Metalurgia do Pó ferrosa (MPF) sendo uma dessas técnicas o enriquecimento de superfície com elementos metálicos, no caso os elementos de liga, e com elementos não metálicos, como nitrogênio, carbono e boro (BENDO et al., 2016; CARDOSO, 2003; PAVANATI et al., 2007)

No processo de enriquecimento de superfície a plasma ocorre a adição de elementos de liga na superfície do componente sinterizado formando uma camada, de alguns micrometros, enriquecida com o elemento de liga do qual é feito o cátodo. Essa técnica utiliza sistema de cátodos e ânodos em que o elemento a ser adicionado vem do cátodo através do processo de pulverização catódica gerada pelo plasma. Essa técnica visa a modificação da composição química e da microestrutura no volume próximo à superfície do material, tendo como objetivo conferir boas propriedades mecânicas mantendo o núcleo tenaz (BENDO, 2009).

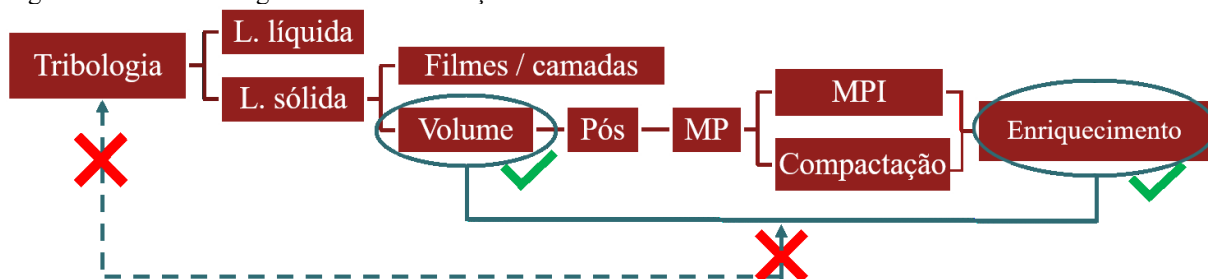
Nas peças produzidas por MP, o processo de enriquecimento pode ocorrer simultaneamente com a etapa de sinterização, levando o nome de sinterização com enriquecimento de superfície simultâneo. Neste caso não há custos adicionais de processamento, e sim, somente com a produção do cátodo que pode ser utilizado diversas vezes (KLEIN et al., 2013). Outra vantagem da utilização do processo de enriquecimento é a redução de custos devido à não utilização de pós ligados ou pré-ligados. Uma ideia dessa redução dos custos pode ser obtida avaliando o preço do pó de ferro para compactação (6,3 R\$/kg) com o

preço do pó pré-ligado Astaloy Mo também para compactação (18,2 R\$/kg). Essa redução de custos se torna mais significativa no processo de MPI onde a matéria prima tem um custo maior, chegando por exemplo a 114 U\$/kg o pó de Mo puro (ELMET, 2019).

A técnica de enriquecimento de superfície também é uma das áreas consolidadas dentro do LABMAT havendo a produção de vários trabalhos na área (BENDO et al., 2011; BENDO et al., 2014; PAVANATI et al., 2005; PAVANATI et al., 2007; MARCHIORI et al., 2007; BENDO et al., 2016; CARDOSO, 2003; LAWALL, 2001). A maioria desses trabalhos avaliou os efeitos desse processo em relação às propriedades mecânicas, no caso a dureza. De modo geral observou-se um acréscimo nos valores de dureza na região próxima à superfície devido a formação de novas fases, precipitados ou soluções sólidas pela a introdução do elemento enriquecedor. Esse acréscimo de dureza melhora outras propriedades mecânicas também, proporcionando a produção de materiais mais resistentes e possivelmente com maior vida útil (KLEIN et al., 2013; BENDO et al., 2011; PAVANATI, 2005; PAVANATI et al., 2007), tonando-se um processo atraente para o aumento das propriedades mecânicas e tribológicas de componente autolubrificantes.

O presente trabalho está de acordo com as linhas de pesquisa do LABMAT, e está focado nas áreas de processamento de materiais autolubrificantes sinterizados assistidos por plasma e de enriquecimento de superfície (Figura 1.1).

Figura 1.1 – Panorama geral da área de atuação do trabalho.



Essas duas linhas de pesquisa são individualmente bem consolidadas dentro do LABMAT, mas nunca foram unidas num único trabalho. Neste sentido, o presente trabalho pretende avaliar, de forma inédita, as modificações microestruturais obtidas com o enriquecimento da superfície de compósitos autolubrificantes sinterizados e relacionar com aspectos tribológicos do material produzido de modo a avançar o conhecimento científico na área de ciência dos materiais.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar as modificações microestruturais obtidas via enriquecimento da superfície e tratamento térmico de compósitos autolubrificantes sinterizados de matriz ferrosa. O trabalho tem como proposta ainda produzir um compósito autolubrificante com composição química similar à da superfície enriquecida, mas produzido a partir de pós elementares e comparar as suas propriedades tribológicas com o compósito obtido pelo enriquecimento de superfície.

Com base nestes fatos o trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Identificar o tipo de lubrificante sólido mais adequado para o processo de enriquecimento;
- Identificar as microestruturas formadas pelos diferentes tratamentos térmicos utilizados;
- Entender que tipo de camada é formada ao realizar o enriquecimento de um autolubrificante sinterizado que tem uma grande quantidade de grafite;
- Realizar as condições de enriquecimento adequadas para produzir uma camada tendo em torno de 1,5 - 2% de molibdênio, que é um valor otimizado na literatura e amplamente utilizado na indústria;
- Comparar o desempenho tribológico das diferentes amostras com as suas características microestruturais e morfológicas; e,
- Comparar os resultados tribológicos dos materiais com modificação da composição química apenas na superfície com materiais com composição química semelhante em todo o volume, para com isto validar a proposta deste trabalho.

1.3 METAS

O presente trabalho tem como meta produzir amostras com:

- Percentual médio de molibdênio em torno de 1,5 - 2% em um volume próximo a superfície, que já é um valor otimizado na literatura (BINDER, 2009) que também já é amplamente utilizado na indústria com o Astaloy™ Mo com 1,5% de molibdênio. Estes dois últimos contendo o elemento em todo o volume;
- Camada enriquecida de no mínimo 10 μm , para garantir que em condições de alto desgaste não seja atingido o volume não enriquecido da amostra;

- Coeficiente de atrito menor que 0,2, para atender à definição de lubrificante sólido;
- Taxa de desgaste de no máximo 10^{-6} mm³/N.m, para atender à definição de lubrificante sólido;
- Durabilidade de no mínimo 1000 N.m, que é geralmente o valor mínimo encontrado na literatura para componentes autolubrificante (DE MELLO, et al., 2011; DE MELLO, et al., 2006; DE MELLO, et al., 2017a; MUCELIN, et al., 2014) e,
- Definir para a matriz um valor de microdureza adequado para que a mesma não se deforme plasticamente sobre o lubrificante, mas que também continue a se desgastar minimamente de modo a fornecer novos estoques de lubrificante.

1.4 CONTRIBUIÇÃO ECONÔMICA, AMBIENTAL E SOCIAL

Uma das contribuições que o presente trabalho tem é em relação ao aspecto ambiental. Neste trabalho utiliza-se rotas de processamento ambientalmente mais avançadas, que é tecnologia de plasma. Ela é usada para a extração de ligantes de compósitos autolubrificantes produzidos por MPI além de ser aplicada para o processo de enriquecimento e sinterização de componentes autolubrificantes.

Estima-se que 20% de toda a energia consumida no mundo é devido ao atrito e que a implementação de tecnologias tribológicas avançadas também podem reduzir as emissões de CO₂ globalmente em até 1.460 MtCO₂ e resultar em economias de custo de 450.000 milhões de euros no curto prazo. Sendo que a longo prazo, a redução pode ser 3.140 MtCO₂ e as economias de custo 970.000 milhões de euros (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017). Desta forma a contribuição ambiental deste trabalho é reforçada por produzir materiais autolubrificantes com baixo coeficiente de atrito que colaborarão para gerar um menor consumo de energia e uma maior durabilidade dos componentes mecânicos, o que por consequência também implica em aspectos econômicos.

Além disso o presente trabalho faz uso da lubrificação sólida o que substitui o uso da lubrificação líquida. Isso suspende o descarte de óleo para o meio ambiente e gera um grande ganho ambiental, principalmente quando se trata de óleos que possuem aditivos com fósforo e enxofre que podem gerar problemas ambientais e de saúde humana (NEVILLE et al., 2007).

Por fim o uso da técnica de enriquecimento de superfície também contribui no aspecto econômico conforme citado em termos de redução de consumo de energia por melhorias de propriedades tribológicas. Além dos ganhos significativos relatados por Holmberg e Erdemir

(2017), o trabalho também permite um ganho econômico devido à não utilização de pós ligados ou pré-ligados, que possuem um custo bem superior quando comparados ao pó de ferro. Essa economia é especialmente relevante principalmente quando se trata de pós para a MPI, onde o quilograma do pó de molibdênio custa, por exemplo 114 dólares (ELMET, 2019), enquanto o pó de ferro custa entre 5 e 10 dólares o quilograma.

As rotas tecnológicas utilizadas neste trabalho são intrinsecamente e ambientalmente sustentáveis. Os materiais sinterizados são produzidos de maneira otimizada, sem desperdício de material e são processados em menores temperaturas que metais fundidos, por exemplo. Processos assistidos a plasma também demandam menos energia (por reduzir tempo e temperatura de processo) e produzem quantidades mínimas de gases, que ainda não são poluentes. Os componentes e soluções a serem geradas também apresentam uma série de vantagens relativas como a redução de energia dissipada por atrito, a redução da massa de componentes e maior durabilidade de máquinas e equipamentos. Estes fatores somados correspondem a grandes contribuições sociais em termos de meio ambiente, economia ao usuário final e novas tecnologias desenvolvidas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este item trata sobre temas relevantes para a compreensão e o desenvolvimento do presente trabalho. O primeiro tópico trata sobre lubrificação sólida abordando questões sobre compósitos autolubrificantes e metalurgia do pó que são essenciais para a compreensão do conteúdo. Em seguida o leitor é encaminhado ao tópico de enriquecimento de superfície, que discutirá sobre o tema, assim como, uma breve explanação sobre plasma. Por fim, o texto apresenta algumas considerações, sobre ligas ferrosas com molibdênio, que serão necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

2.1 LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA

2.1.1 Introdução

Em grande parte das aplicações tribológicas, os lubrificantes líquidos ou graxas são usados para combater o atrito e desgaste; mas quando as condições de serviço se tornam desfavoráveis ou muito severas, como em ambientes de alto vácuo e/ou temperaturas extremamente, os lubrificantes sólidos são a opção (ERDEMIR, 2001; DONNET; ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2005; SCHARF; PRASAD, 2013). Um material para ser considerado um lubrificante sólido ele deve atender no mínimo as seguintes propriedades: coeficiente de atrito é menor que 0,2 e a taxa de desgaste de no máximo 10^{-6} mm³/N (MIYOSHI, 2001). Os materiais mais comuns utilizados como lubrificantes sólidos possuem estruturas lamelares (em camadas) baseadas em redes hexagonais, o grafite e o bissulfeto de molibdênio são os exemplos mais conhecidos desse tipo de material (SINGER, 1992).

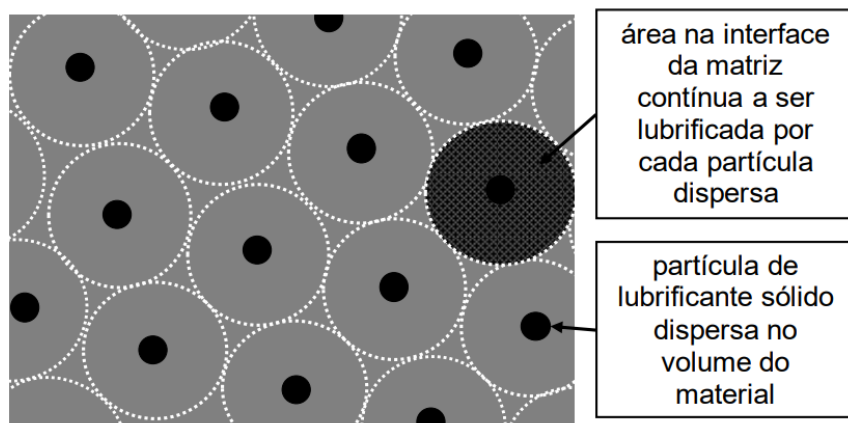
Basicamente, a finalidade de um lubrificante sólido é promover lubrificação a seco a duas superfícies que estão interagindo em movimento relativo entre si. O lubrificante sólido pode ser aplicado aos componentes de um par tribológico sob a forma de filmes ou camadas depositadas (ou geradas) na sua superfície (BINDER, 2009; PARUCKER, et al., 2014). No caso da aplicação como filmes a durabilidade do regime de lubricidade está relacionada com a espessura do mesmo (ERDEMIR, 2001; DE MELLO et al., 2017), ou seja, caso o filme seja rompido (ou totalmente desgastado) haverá o contato metal-metal entre as duas superfícies e, conseqüentemente, prejuízo à superfície não protegida do material devido aos efeitos tribológicos não desejados de alto atrito e desgaste (DONNET; ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2001).

Outra forma de aplicar lubrificante sólido é incorporando o mesmo ao volume do componente a ser produzido na forma de partículas dispersas na matriz do mesmo (GERMAN, 1996; THÜMMLER; OBERACKER, 1993; DENG; CAN; SUN, 2005; BINDER et al., 2010; ZALAZNIK et al., 2016; RODRIGUEZ et al., 2016; PRABHU, 2015; MAHATHANABODEE et al., 2013; DE MELLO et al., 2017). Nesta circunstância tem-se uma situação oposta à aquela com filmes, onde os depósitos de lubrificante sólido no volume da matriz permitem o constante abastecimento de lubrificante impedindo o contato direto entre as superfícies. Na situação acima descrita, onde a incorporação do lubrificante sólido ocorre no volume do componente, têm-se o que se chama de compósitos autolubrificantes (DONNET; ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2001).

Os compósitos autolubrificantes são utilizados para aumentar o tempo de serviço de máquinas e equipamentos onde a lubrificação hidrodinâmica não pode ser utilizada, como, por exemplo, em situações de elevada pressão de contato, temperaturas criogênicas e vácuo (DONNET; ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2005).

O termo compósito refere-se ao material formado pela combinação, de pelo menos, dois materiais distintos, com uma interface definida entre eles, combinando propriedades complementares entre si as quais não seriam possíveis com os componentes isolados. A microestrutura ideal de um compósito autolubrificante deve consistir em um sólido com partículas de lubrificante regularmente dispersas de forma a proporcionar um elevado grau de continuidade da matriz metálica e boa lubrificação (BINDER et al., 2010). A Figura 2.1 mostra, esquematicamente, a situação ideal desejada, nela cada partícula tem de fornecer o lubrificante sólido para uma área bem definida da interface das superfícies em movimento relativo.

Figura 2.1 - Modelo idealizado da microestrutura de um compósito autolubrificante a seco.



Fonte: Adaptado de Binder et al., (2010).

Conforme ilustrado na Figura 2.1, a distribuição do lubrificante sólido deve ter um livre caminho médio o mais regular possível, com uma distribuição uniforme de partículas, onde cada elemento de lubrificante sólido deve lubrificar uma área bem definida. Além disso, a quantidade relativa (% volume) da fase lubrificante sólido deve ser mantida tão baixo quanto possível a fim de minimizar a interrupção da matriz metálica, cuja função é proporcionar resistência mecânica do compósito (BINDER et al., 2010).

Um compósito autolubrificante pode ser gerado ou fabricado pela mistura do lubrificante sólido à uma matriz de um material por técnicas de processamento a partir do pó (KLEIN et al., 2010, DE MELLO et al., 2010). Dentre essas técnicas, o processo via metalurgia do pó é especialmente adequado para a produção de compósitos autolubrificante, principalmente por causa de seu baixo custo para produção em grande escala, elevada precisão dimensional e grande versatilidade geométrica (DE MELLO et al., 2017).

2.1.2 Produção de compósitos autolubrificantes pela técnica de metalurgia do pó

A metalurgia do pó (MP) é o processo de fabricação de peças metálicas que se distingue dos processos metalúrgicos convencionais por utilizar pós metálicos e não metálicos como matéria-prima. A MP é um processo de manufatura que teve seu uso consolidado pela produção de componentes com características estruturais e físicas que dificilmente poderiam ser obtidas por qualquer outro processo de fabricação (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Uma das versatilidades da técnica de MP é a possibilidade de incorporar lubrificante sólido ao volume da matriz do material a ser fabricado, e assim, produzir compósitos autolubrificantes sinterizados (DE MELLO et al., 2011).

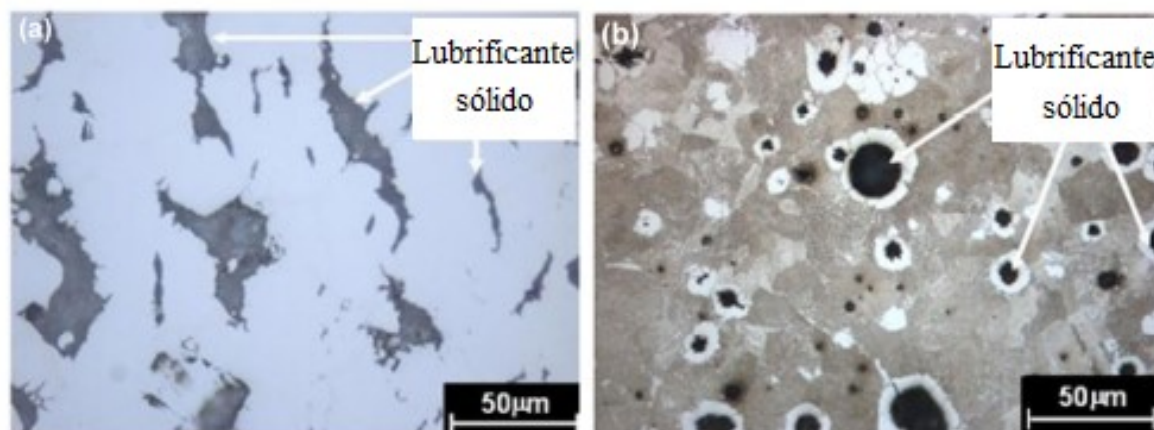
Existem duas maneiras de adicionar partículas de lubrificante sólido ao volume de uma matriz metálica por meio da técnica de MP (BINDER et al., 2008; BINDER et al., 2010; CAMPOS et al, 2015):

- 1) Misturando o pó de lubrificante sólido com pós do metal da matriz por um processo de mistura simples;
- 2) Gerando partículas do lubrificante sólido *in situ* durante a sinterização, por dissociação de um precursor misturado com os pós da matriz metálica.

No primeiro método, onde o composto é obtido misturando os pós da matriz metálica com as partículas do lubrificante sólido, as tensões de cisalhamento que ocorrem durante a etapa de mistura e compactação espalham o lubrificante, por cisalhamento, entre as partículas de pó da matriz metálica, o que leva a formação de camadas interpostas de lubrificante sólido entre

as partículas metálicas da matriz. A presença dessas camadas de lubrificante sólido insolúvel dificulta a formação de contatos entre as partículas durante a sinterização. Isso resulta em uma matriz metálica com alto grau de descontinuidade, Figura 2.2 (a), o que leva a formação de um compósito autolubrificante com resistência mecânica reduzida (BINDER, 2011).

Figura 2.2 - Dispersão de partículas de lubrificante sólido. (a) Por um processo de mistura simples. (b) Produção *in situ* por dissociação de um precursor.



Fonte: Binder (2009).

Já no segundo método existe a possibilidade de superar as dificuldades acima mencionadas, pois a geração de partículas do lubrificante sólido *in situ*, a partir de um precursor, evita a formação de camadas interpostas entre o lubrificante e a matriz devido a mistura ocorrer de forma mais homogênea, otimizando assim a microestrutura do compósito devido ao elevado grau de continuidade da matriz metálica (BINDER et al., 2008; BINDER, 2009; BINDER et al., 2016).

Várias técnicas de moldagem, como compressão uniaxial, extrusão, rolamento, prototipagem 3D, prensagem isostática e moldagem de pós por injeção devem ser consideradas, dependendo da geometria e das propriedades desejadas, na escolha de um processo para a fabricação de um compósito. No entanto, para a produção de compósitos autolubrificantes sinterizados, as técnicas mais utilizadas são a compressão uniaxial e a técnica de moldagem por injeção de pós (DE MELLO et al., 2017).

A compactação uniaxial é indicada para produção de peças em grandes lotes aliado ainda a uma alta precisão dimensional e baixo custo. O processo se divide em quatro etapas básicas: produção de pós, mistura de pós, compactação e sinterização (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). No meio industrial ou laboratorial, usualmente já se parte do pó pronto, produzido por empresas especializadas do ramo, contudo em algumas situações pode-se fazer

algum preparo dos pós a fim de se obter propriedades específicas, como é o caso da granulação de lubrificantes sólidos.

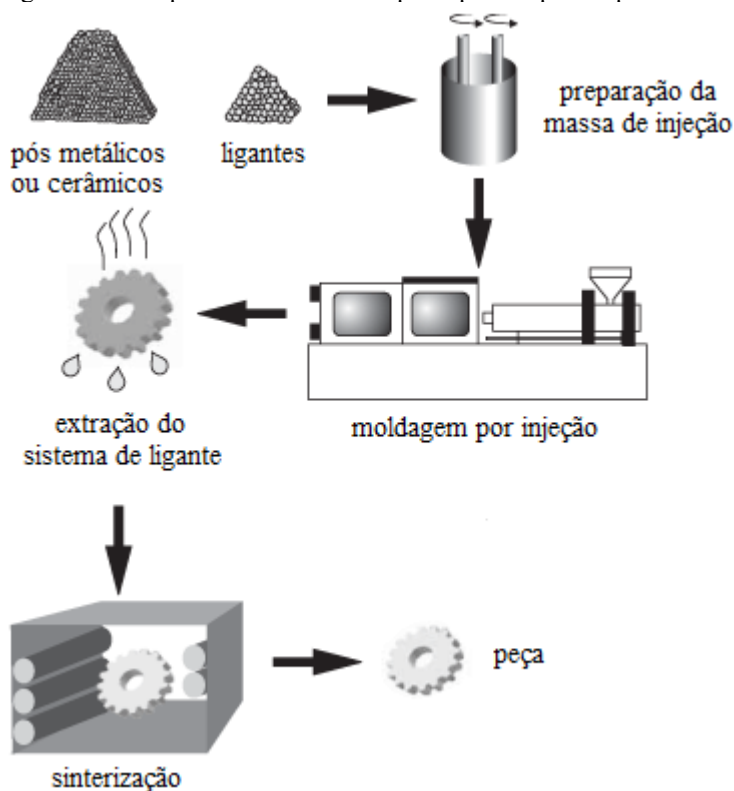
Na etapa de mistura realiza-se a preparação dos pós para a compactação. Esse processo deve ser conduzido de maneira que a mistura obtida seja tão próxima quanto possível de uma mistura homogênea (KLISIEWICZ et al., 2015). Já na etapa de compactação são definidas as dimensões da peça acabada por meio do uso de prensas. O ciclo de compactação uniaxial consiste em quatro movimentos básicos: enchimento, compactação, extração e remoção. A densificação por compactação simples é indicado para peças com pouca espessura, sendo um processo rápido com maquinário simples (GERMAN, 1996).

Por fim ocorre a sinterização, nessa etapa a peça é submetida a temperaturas elevadas, mas abaixo do ponto de fusão do elemento químico predominante, com a finalidade de gerar continuidade de matéria entre as partículas. Nesta etapa estabelece-se a microestrutura e, consequentemente, as propriedades mecânicas que dependem da composição da liga e dos parâmetros de processamento.

Outra técnica relevante, já comentada, para a produção de compósitos autolubrificantes é a de moldagem de pós por injeção (MPI). Esta técnica teve seu uso consolidado a partir de 1980 (GERMAN; BOSE, 1997) e é adequada para a produção de grandes lotes de peças com alta complexidade geométrica, além de possibilitar produção de componentes miniaturizados (THAVANAYAGAM et al., 2015). O princípio básico do processo de moldagem de pós por injeção está relacionado a duas técnicas industrialmente consolidadas, que são a injeção de polímeros e a metalurgia do pó convencional. Do ponto de vista tecnológico o que se faz é aproveitar a capacidade reológica que os polímeros têm de preencher uma cavidade, e adicionar ao polímero certa quantidade de pó, seja ele metálico ou cerâmico (GERMAN; BOSE, 1997).

A moldagem de pós por injeção se subdivide em 4 etapas principais: preparação da massa de injeção, moldagem por injeção, extração do sistema ligante e sinterização, como indicado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Esquema ilustrativo das principais etapas do processo moldagem de pós por injeção.



Fonte: adaptado de Oliveira (2004).

No estágio de preparação da massa de injeção ocorre a homogeneização dos materiais (polímeros mais pós) formando uma massa única, denominada massa de injeção ou *feedstock* que possui propriedades reológicas apropriadas para injeção (KLEIN et al., 2013). A mistura acontece submetendo-se os materiais num misturador a uma temperatura elevada o suficiente para garantir a fusão dos polímeros e assim a formação de uma massa homogênea.

Já a etapa de moldagem por injeção é realizada nos mesmos equipamentos utilizados para o processamento de polímeros termoplásticos convencionais. Ela consiste em aquecer o material a uma temperatura suficientemente alta para que a viscosidade do material permita o fluxo para dentro da cavidade do molde, onde irá resfriar e assumir a forma desejada (GERMAN; BOSE, 1997).

Após a moldagem, o sistema ligante passa a ser um agente indesejado no processo, e deve ser eliminado. A remoção do ligante é um processo delicado que é alcançado mais rapidamente em múltiplas etapas (GERMAN; BOSE, 1997). O método mais convencionalmente aplicado para extração de ligantes é dado por extração química seguido de extração térmica.

Por fim, se procede para a etapa de sinterização, que ocorre praticamente da mesma maneira que no processo de compactação uniaxial, e consiste no transporte de matéria em uma

massa de pós ou compactado poroso, resultante da diminuição da superfície livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume e alteração da geometria dos poros (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

No caso particular da moldagem de pós por injeção, é preciso deixar evidente que, por utilizar pós com dimensões reduzidas os componentes podem apresentar nível de porosidade muito baixo (BINDER, 2009), chegando a uma densificação de até 98% para o ferro puro melhorando com isto as propriedades mecânicas dos mesmos (STEELINJECT, 2018).

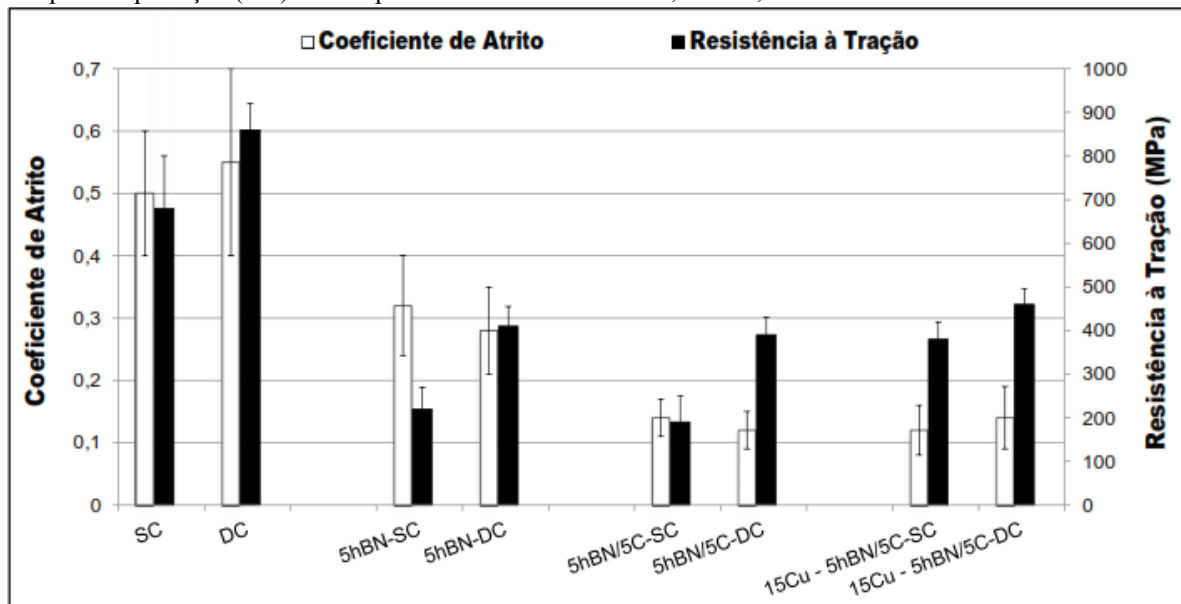
2.1.3 Desenvolvimentos na área de compósitos autolubrificantes

Nos últimos anos vários equipamentos de ponta desenvolveram requisitos muito elevados para a tecnologia de lubrificação sólida, exigindo que esses materiais fossem capazes de funcionar em condições extremas durante muito tempo (DONNET; ERDEMIR, 2004). Neste cenário, a produção de compósitos autolubrificantes atraiu muito a atenção da indústria e centros de pesquisa (SU et al., 2017; ZHANG et al., 2014; ZHANG et al., 2017; RYNIO et al., 2014). O LABMAT também tem pesquisas focadas na produção de compósitos autolubrificantes e vem desde 2004 desenvolvendo diversos trabalhos na área (PARUCKER et al., 2014; GALIOTTO, 2005; DEMETRIO et al., 2015; DEMETRIO et al., 2017; RAMOS FILHO et al., 2014; BINDER, 2009; HAMMES, 2011; BINDER et al., 2016; SCHROEDER et al., 2012; RIVERA, 2016; KLEIN et al., 2015; SCHROEDER et al., 2010; DE MELLO et al., 2013; GIACOMELLI et al., 2017; STEINBACH et al., 2017). Em vista disso, esse tópico abordará alguns trabalhos pertinentes relacionados ao tema de estudo dessa tese.

Hammes em 2011 publicou um trabalho que visava desenvolver compósitos autolubrificantes a seco de alto desempenho que apresentassem simultaneamente baixo coeficiente de atrito ($\mu \leq 0,2$) e elevada resistência mecânica ($\sigma \geq 250$ MPa). Para isso a autora utilizou três rotas de processamento, a simples compactação (SC) a dupla compactação (DC) e a sinterização com fase líquida. Os resultados estão na Figura 2.4. Para o primeiro par de amostras (SC e DC) não foi adicionado nenhum lubrificante sólido, permanecendo a composição química básica (Fe+1,5Mo+0,8C+4Ni+1Si), justificando assim, os maiores valores de coeficiente de atrito. Para os demais pares de amostras foram adicionados os seguintes lubrificantes sólidos respectivamente: 5%hBN, 5% de grafite e 5%hBN mais 5% de grafite associando ainda com 15%Cu para promover a sinterização por fase líquida. Os melhores resultados foram alcançados com as amostras produzidas com os dois lubrificantes sólidos em associação com os 15% de cobre, que promoveu a sinterização por fase líquida, e em especial

a amostra 15Cu-5hBN/5C-DC que foi processada pela técnica de dupla compactação, que como já visto em outros trabalhos (RECKNAGEL et al., 2011; GETHING et al., 2005), promove maior densificação e por consequência aumento da resistência mecânica (HAMMES, 2011).

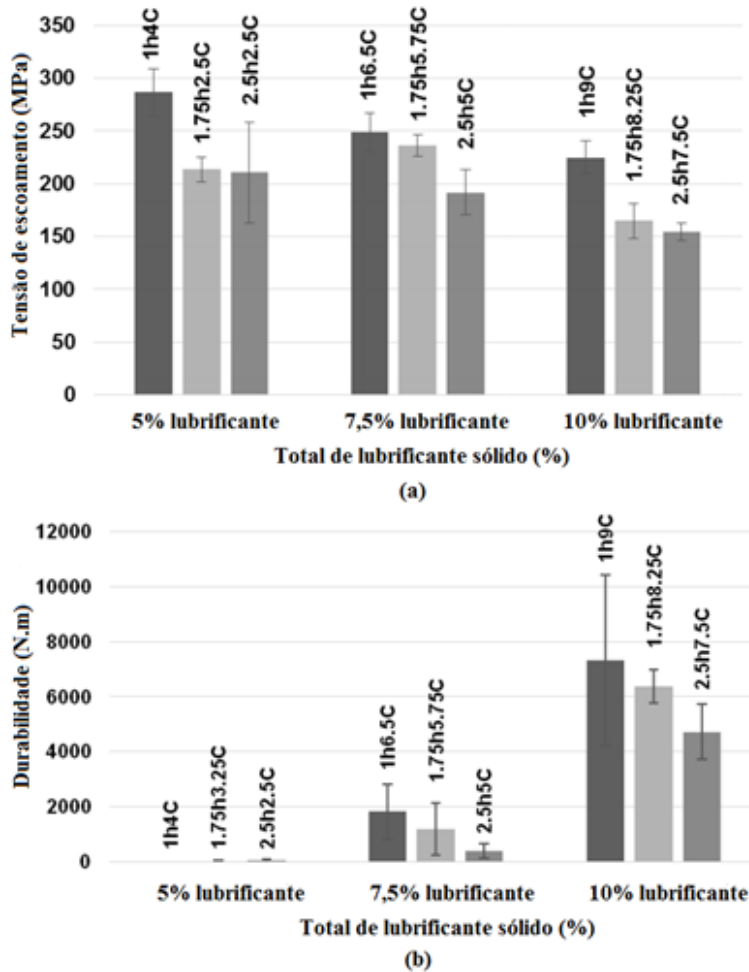
Figura 2.4 - Coeficiente de atrito e resistência à tração dos compósitos produzidos por simples compactação (SC) e dupla compactação (DC). Todos possuem como matriz Fe+1,5Mo+0,8C+4Ni+1Si.



Fonte: Hammes (2011).

Já Mucelin et al. (2014) estudaram a influência da mistura de hBN e do grafite como lubrificantes sólidos sobre o comportamento tribológico de compósitos autolubrificante tendo como base uma matriz de Fe-0,5Si-C produzida via MP, os principais resultados estão na Figura 2.5. Observou-se que a adição de volumes maiores de lubrificante sólido melhorou muito a durabilidade, mas a tensão de escoamento foi afetada. Verificou-se ainda que diminuindo a proporção de hBN nas misturas as propriedades tribológicas e mecânicas foram reforçadas (MUCELIN et al., 2014).

Figura 2.5 – Tensão de escoamento (a) e durabilidade (b) das amostras de matriz ferrosa com diferentes teores de grafite (C) e nitreto de boro hexagonal (h).



Fonte: Mucelin et al. (2014).

Conforme já comentado no tópico 2.1.2, para garantir um elevado grau de continuidade da matriz metálica de um compósito autolubrificante, a fase lubrificante sólido dispersa no volume do material compósito deve ser totalmente descontínua, ou seja, o lubrificante sólido deve estar presente no volume do material na forma de partículas discretas dispersas apresentando um livre caminho médio bem regular entre elas. Como já visto, esta dispersão ou configuração dificilmente é obtida pela simples mistura entre partículas de lubrificante sólido com de pó da matriz.

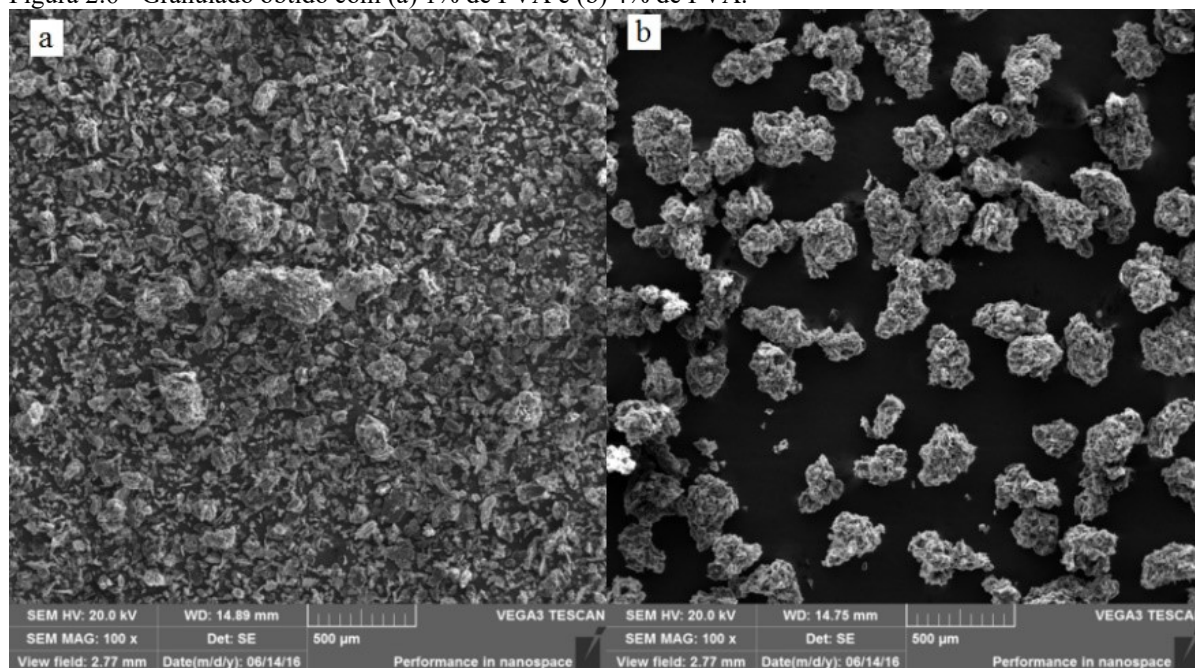
A fim de superar esta dificuldade, estudou-se a possibilidade de aglomerar o lubrificante sólido com um polímero formando grânulos arredondados, pois, desta forma, o lubrificante sólido não se espalharia entre as partículas metálicas durante a homogeneização, permanecendo assim na forma de partículas dispersas na matriz.

Hammes (2013) estudou a granulação de lubrificantes sólidos numa matriz de Fe+1,5Mo+1Si. Para isso foram avaliados teores variados de hBN e misturas de hBN + grafite

aglomerados com diferentes percentuais de poliacetado de vinila (PVA). Dentre os resultados obtidos concluiu-se que o granulado otimizado era obtido a partir da mistura 5% hBN + 2,5 % grafite com 3% de PVA, e que a granulação afetou positivamente as propriedades mecânicas e tribológicas das amostras. Além disso percebeu-se que na amostra com o granulado otimizado houve pouca formação de perlita, considerando a quantidade de grafite adicionada (aproximadamente 0,5% em massa), o que sugere que houve um efeito de blindagem do grafite pelas partículas de hBN (HAMMES, 2013).

Mônego et al., (2018) também estudaram a produção de granulados utilizando hBN + grafite. O autor concluiu que quanto maior a proporção de polímero aglomerante (1%, 2% e 4%) mais efetiva era a blindagem do grafite pelo hBN (Figura 2.6) e assim menor a proporção de perlita presente nas microestruturas formadas (MÔNEGO et al., 2018).

Figura 2.6 - Granulado obtido com (a) 1% de PVA e (b) 4% de PVA.



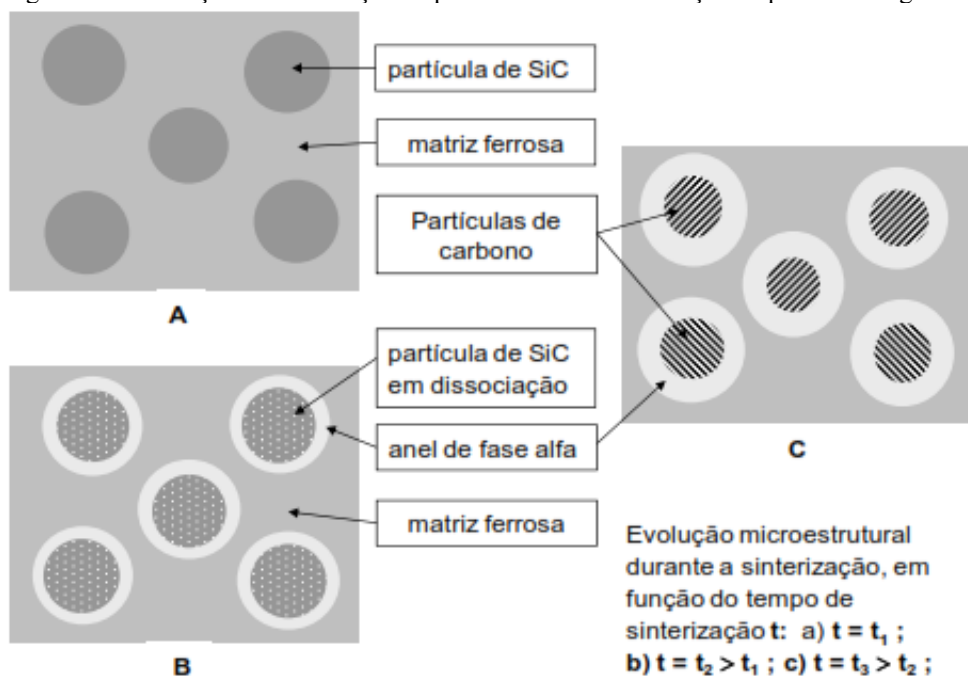
Fonte: Mônego et al., (2018).

A busca pela produção de um compósito autolubrificante com a microestrutura otimizada, ou seja, com alto grau de continuidade da matriz metálica e com o lubrificante sólido uniformemente distribuído, não se limitou somente à utilização de lubrificantes sólidos adicionados à matriz, mas também à incorporação de materiais capazes de dissociarem durante a sinterização e assim formar o lubrificante sólido. Um exemplo é o trabalho realizado por (BINDER et al., 2009) a qual conduziu à obtenção de compósitos autolubrificantes a partir da dissociação do carboneto de silício (SiC), que é capaz de gerar, durante a sinterização, nódulos

de grafita responsáveis pela lubricidade do material (BINDER et al., 2009). A geração de partículas de lubrificante sólido *in situ* é apresentada de forma esquemática na Figura 2.7.

Nesse processo, durante a temperatura de sinterização do material ferroso o SiC se dissocia e o silício entra em solução sólida no ferro. À medida que a dissociação do SiC avança, aumenta a quantidade de silício solubilizado na matriz ferrosa na vizinhança das partículas de SiC em dissociação. Quando essa concentração atinge o limite de solubilidade da fase γ , ocorre a transformação do ferro γ em ferro α . Então a partir deste momento, o carbono, liberado em decorrência da dissociação do SiC, forma nódulos de grafita, que são então responsáveis pelo baixo coeficiente de atrito do compósito (BINDER et al., 2009).

Figura 2.7 - Evolução da dissociação da partícula de SiC e formação da partícula de grafita durante a sinterização.

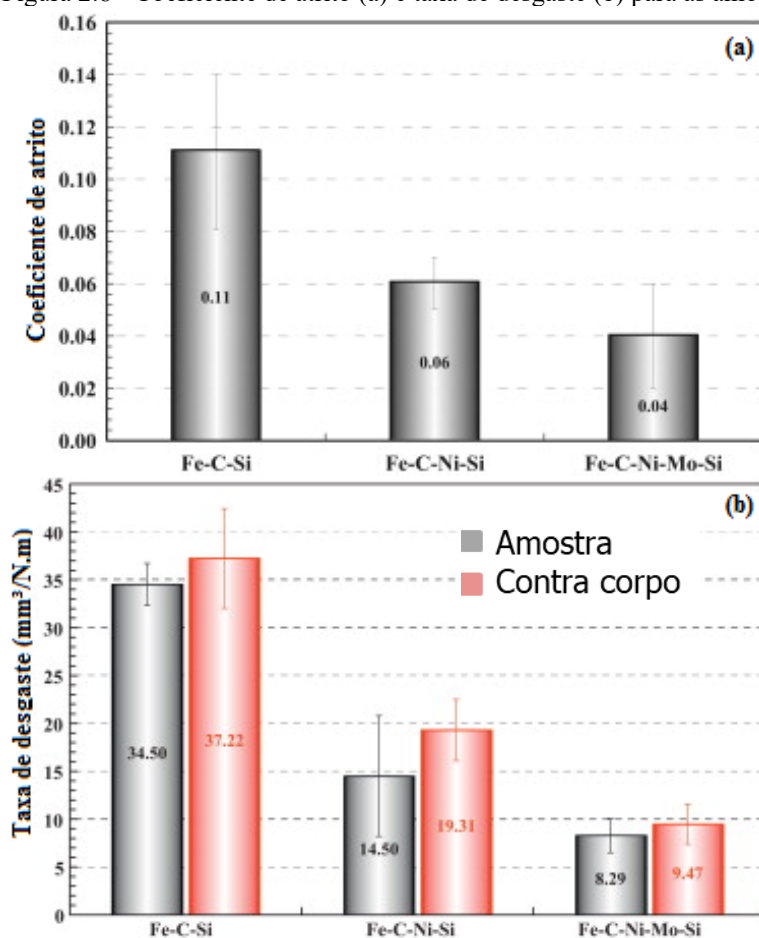


Fonte: Binder (2009).

Em outros estudos analisando a mesma liga padrão Fe+0,6C+XSi, variando a temperatura e os teores de SiC, Ni e Mo chegou-se a algumas conclusões: 1) a melhor combinação entre propriedades mecânicas e tribológicas foi obtida com o percentual de 3%SiC, sinterizado a 1150 °C; 2) as adições de níquel por si só não alteram as fases formadas da liga padrão de Fe-0,6C-Si, mas combinado com Mo geram uma microestrutura martensítica mesmo sob baixas taxas de resfriamento (7 °C/min); 3) A presença do níquel leva a formação de nódulos maiores e mais compactos quando comparado aos que são formados nas mesmas condições de sinterização sem a adição de níquel; 4) a adição de elementos de liga reduziu consideravelmente o coeficiente de atrito para valores tão baixos quanto 0,04 e taxa de desgaste

igual a de $8,29 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ (Figura 2.8); 5) essas reduções no coeficiente de atrito e taxa de desgaste do par tribológico podem estar associadas aos efeitos de transferência de tribofilme do compósito autolubrificante para o contra corpo e vice-versa, evitando assim o contato metal-metal; 6) foi possível comprovar por espectrometria Raman a característica turbostrática da grafita presente nos nódulos do compósito $\text{Fe} + 0.6\text{C} + 3\text{SiC}$; e 6) a temperatura de sinterização quase não tem efeito sobre o coeficiente de atrito, mas influencia fortemente a durabilidade, onde menores temperaturas melhoram a durabilidade (BINDER, 2009; BINDER et al., 2010; DE MELLO et al., 2011; DE MELLO et al., 2013; CAMPOS et al., 2015; BINDER, et al., 2016; BINDER, et al., 2017; CONSONI, 2014).

Figura 2.8 - Coeficiente de atrito (a) e taxa de desgaste (b) para as amostras estudadas.



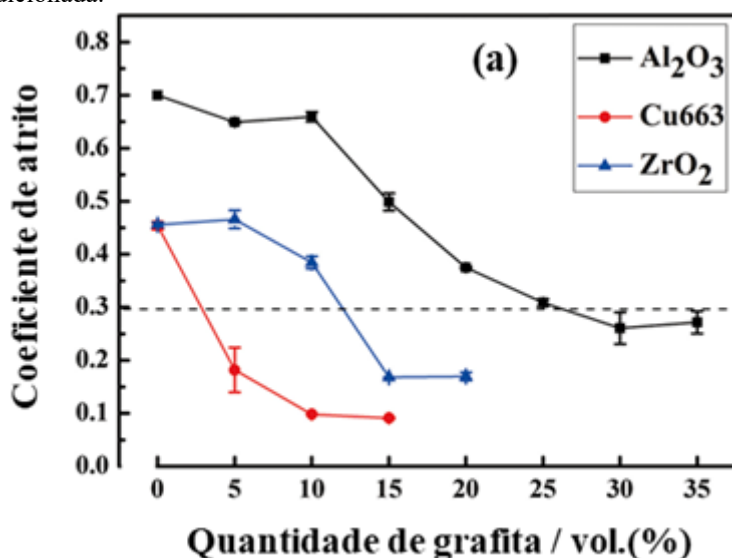
Fonte: De Mello et al., (2013).

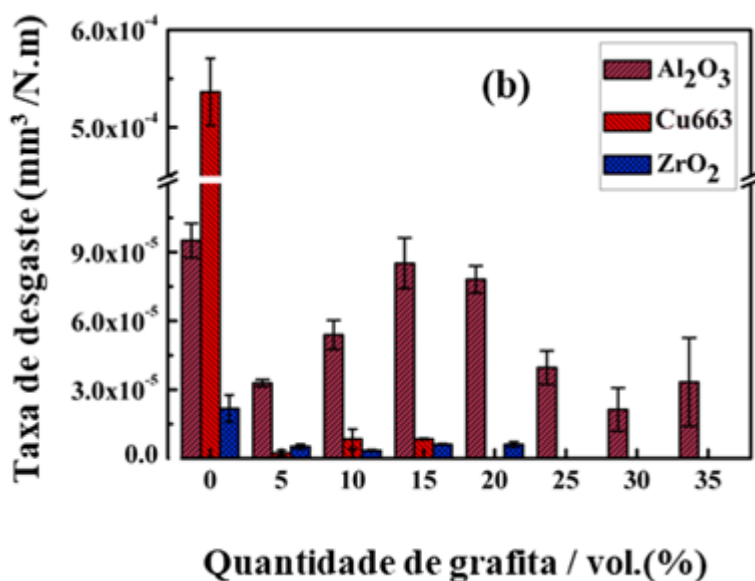
Al-maamari, Iqbal e Nuruzzaman (2019) também estudaram compósitos autolubrificantes, mas utilizando ligas de Magnésio (Mg) com diferentes percentuais de grafite. As composições testadas foram de 0, 3, 5, 7 e 10% de grafite. As amostras foram fabricadas pelo processo de MP usando como pós que foram previamente moídos em um moinho de bolas.

O comportamento mecânico e tribológico das amostras foram testados, e comparados um uma amostra referência de magnésio puro. Foi observado que com a adição de grafite, a taxa de desgaste do material diminuiu juntamente com o coeficiente de atrito. Sendo que melhor comportamento tribológico, foi observado para a amostra que continha 5% de grafite (AL-MAAMARI; IQBAL; NURUZZAMAN, 2019)

Su et al. (2017) estudaram a influência da matriz em compósitos autolubrificantes. Para isso os autores avaliaram as propriedades tribológicas de diferentes tipos de matrizes com percentuais de grafita variando, entre 0 até 35%. Essa variação ocorreu de 5 em 5%. Entre as matrizes estudadas estavam a liga de cobre Cu663, zircônia e alumina. As amostras foram produzidas por metalurgia do pó e passaram por um processo de dupla compactação, sendo a segunda compactação a quente. As análises tribológicas foram realizadas por movimento alternado e são exibidas na Figura 2.9. Observa-se que na matriz de cobre o uso de 5% de grafita já foi o suficiente para reduzir o coeficiente de atrito a valores inferiores a 0,2. Para a zircônia, foi necessário um percentual de 15% de grafita, para que valores semelhantes fossem alcançados. Já a alumina não conseguiu alcançar o mesmo resultado, sendo o menor valor obtido foi de aproximadamente 0,3 para 30-35% de grafita. A taxa de desgaste caiu consideravelmente para as matrizes de cobre e zircônia (Figura 2.9 (b)). Contudo para a matriz de alumina, esse valor variou bastante. Isso porque, segundo os autores, o excesso de grafita no material, prejudicou a continuidade da matriz (SU et al., 2017).

Figura 2.9 - Variação do COF e da taxa de desgaste de diferentes matrizes em função da quantidade de grafita adicionada.





Fonte: Su et al., (2017).

Como visto, há várias maneiras possíveis para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos autolubrificantes sinterizados, como: promover a formação de fase líquida durante a sinterização, de modo a induzir a densificação e o rearranjo das partículas de lubrificante, e, a produção de compósitos por diferentes técnicas de compactação, de modo a produzir componentes de maior densidade. Além disso, a introdução de elementos de liga na matriz de compósitos autolubrificantes sinterizados também pode produzir uma série de efeitos positivos às propriedades das peças produzidas, devido a formação de fases ou compostos mais resistentes. A adição controlada de elementos de liga ao componente principal da mistura é um dos meios mais utilizados para se atingir a qualidade mecânica almejada. Na maioria das vezes, tais elementos são adicionados durante a mistura dos pós, através da utilização de pós portadores de liga, e permanecem em todo o volume do compósito (PAVANATI, 2005).

Contudo no processamento de componentes pela metalurgia do pó ferrosa (MPF), os elementos de liga exercem, além dos efeitos metalúrgicos, forte influência sobre a variação dimensional, compressibilidade do pó e homogeneização durante a sinterização (GERMAN, 1996; FLEMMIG; WIETERS; KIEBACK, 2005). Neste sentido, o uso de alguns elementos de liga na MPF apresenta várias dificuldades. O molibdênio, por exemplo, quando utilizado no estado elementar, apresenta dificuldade de homogeneização já quando adicionado na forma de pós pré-ligados apresenta baixa compressibilidade (PAVANATI et al., 2007).

Outra questão a ser ponderada é o custo dos pós com elementos de liga que possuem um valor bem superior em relação ao pó de ferro, e que devem ser adicionados em todo o volume do componente. Sendo que para algumas aplicações específicas, como em

compressores herméticos e componentes automobilísticos, peças com desgaste na ordem de alguns micrometros já podem perder a sua função de engenharia (BRALLA, 1996; KALPAKJIAN; SCHMID; SEKAR, 2014) e, nesse sentido, uma modificação da composição química somente no volume próximo a superfície do material já seria o suficiente. Desta forma, modificações da composição química, na região próxima à superfície, de componentes produzidos pela MPF têm sido estudadas e obtidas utilizando mecanismos baseados na tecnologia de plasma, sendo um desses mecanismos o enriquecimento de superfície (JIANG et al., 2003; PAVANATI et al., 2007; BENDO et al., 2011; KLEIN et al., 2013; BENDO et al., 2014; BENDO et al., 2016).

2.2 ENRIQUECIMENTO DE SUPERFÍCIE

2.2.1 Introdução

As propriedades tribológicas de um material são um fenômeno de superfície e são determinadas, primariamente, por suas propriedades de superfície do que pelas propriedades do volume do material. Nesse sentido, o uso de técnicas de modificação de superfície, que têm a vantagem de fornecer uma combinação conveniente entre as propriedades da superfície e do volume, se torna um método promissor para a proteção de materiais contra danos relacionados ao desgaste (XU J. et al., 2013).

Recentemente, uma série de tecnologias de modificação de superfície como o tratamento de superfície a laser, implantação iônica, enriquecimento de superfície e deposição química de vapor (CVD) foram desenvolvidas para melhorar as propriedades de superfície dos materiais (XU J. et al., 2013, WANG J.; WANG H., 2004; SILVA et al., 2007; UEDA et al., 2003; KOMMER et al., 2018; XU; XIONG, 2017; QIU et al., 2015). Dentre as várias técnicas de modificação de superfície acima citadas, o enriquecimento de superfície encontra destaque devido a algumas de suas características de processo como: seu baixo consumo de energia, boa segurança ambiental, alta versatilidade de processo e aplicabilidade para grandes áreas de superfície (LIN et al., 2017; XU et al., 2007; BENDO et al., 2016).

No enriquecimento de superfície é possível fazer a deposição de elementos químicos na superfície do material, que está em alta temperatura. Durante o processo, os átomos depositados se difundem para o interior do substrato, formando uma camada enriquecida em que os elementos de liga são gradualmente reduzidos na direção da profundidade. A profundidade da camada de enriquecida pode variar de alguns micrometros a até 500 µm, com

os elementos de liga variando numa concentração de alguns poucos por cento chegando a 90%, ou mais (JIANG et al., 2003; JIANG; XIE; XU, 2003).

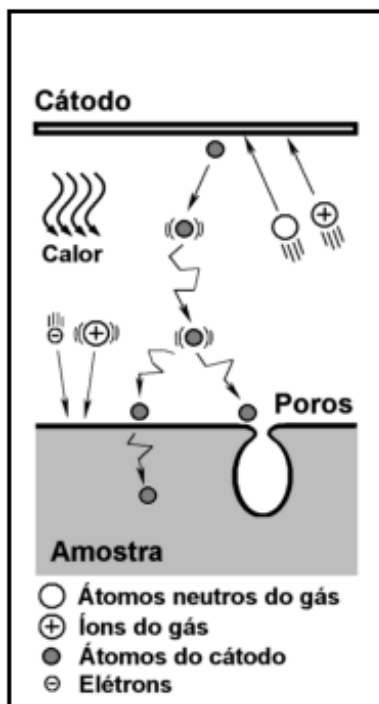
O enriquecimento visa a modificação da composição química e da microestrutura no volume próximo à superfície do material, tendo com o objetivo de conferir boas propriedades tribológicas mantendo o núcleo tenaz (BENDO, 2009). Isso é particularmente obtido devido à formação de soluções sólidas, ou compostos intermetálicos, contendo elementos difundidos a partir da superfície do substrato. Além disso, os revestimentos produzidos pelo enriquecimento têm boa compatibilidade mecânica com o substrato e aderem fortemente ao mesmo, devido a distribuição gradual da composição química pela camada enriquecida (LIN et al., 2017; LIANG et al., 2013).

A tecnologia de enriquecimento de superfície faz o uso do plasma com baixa taxa de ionização, também conhecido como plasma frio em corrente contínua (ou plasma DC). Nas peças produzidas por MP, o processo de enriquecimento pode ocorrer simultaneamente com a sinterização, levando o nome de sinterização com enriquecimento de superfície simultâneo (KLEIN, et al., 2013; BENDO et al., 2011; PAVANATI, 2005; PAVANATI et al., 2007).

Nesse processo a amostra, dentro de um reator de plasma, é posicionada na configuração ânodo-cátodo confinado, ou seja, é posicionada sobre um ânodo aterrado e é envolvida por um cátodo de material conveniente. Dentro do reator o cátodo sofre bombardeamento das espécies energéticas do plasma produzindo calor, que por sua vez é transmitido à amostra principalmente por radiação, promovendo assim, a ativação dos mecanismos de sinterização tais como: evaporação; condensação; e a formação de uma maior densidade de vacâncias, ativando, deste modo, a autodifusão no volume próximo da superfície do componente (KLEIN, et al., 2013).

Dentre outras reações, o bombardeamento das espécies energéticas do plasma também provoca a pulverização de átomos do cátodo (*sputtering*) promovendo, desta forma, o enriquecimento da superfície da amostra com o elemento químico do qual o cátodo é produzido. Neste mecanismo, os átomos do cátodo atravessam o espaço entre o cátodo e a amostra, depositam-se na superfície da mesma (introdução de elementos de liga via fase vapor) e difundem-se para o interior da amostra (BENDO, 2009; KLEIN et al., 2013). A Figura 2.10 ilustra este mecanismo.

Figura 2.10 - Desenho esquemático do mecanismo de enriquecimento superficial.



Fonte: Pavanati (2005).

Este processo, por ser realizado junto com a sinterização, tem como vantagem não ter custos adicionais de processamento, e sim, somente com a produção do cátodo que pode ser utilizado diversas vezes. Além disso, economiza-se com o uso de pós elementares ou pré-ligados que contenham elementos de ligas para a produção do volume da amostra, já que com o enriquecimento haverá a deposição de elementos de liga no volume próximo a superfície da amostra, que é a região onde o componente é principalmente solicitado às condições ambientais e de deslizamento relativo.

2.2.2 Desenvolvimentos na área de enriquecimento de superfície

A técnica de enriquecimento de superfície também é uma das áreas consolidadas dentro do LABMAT existindo vários trabalhos publicados (BENDO et al., 2011; BENDO et al., 2014; PAVANATI et al., 2005; PAVANATI et al., 2007; MARCHIORI et al., 2007; BENDO et al., 2016; CARDOSO, 2003; LAWALL, 2001).

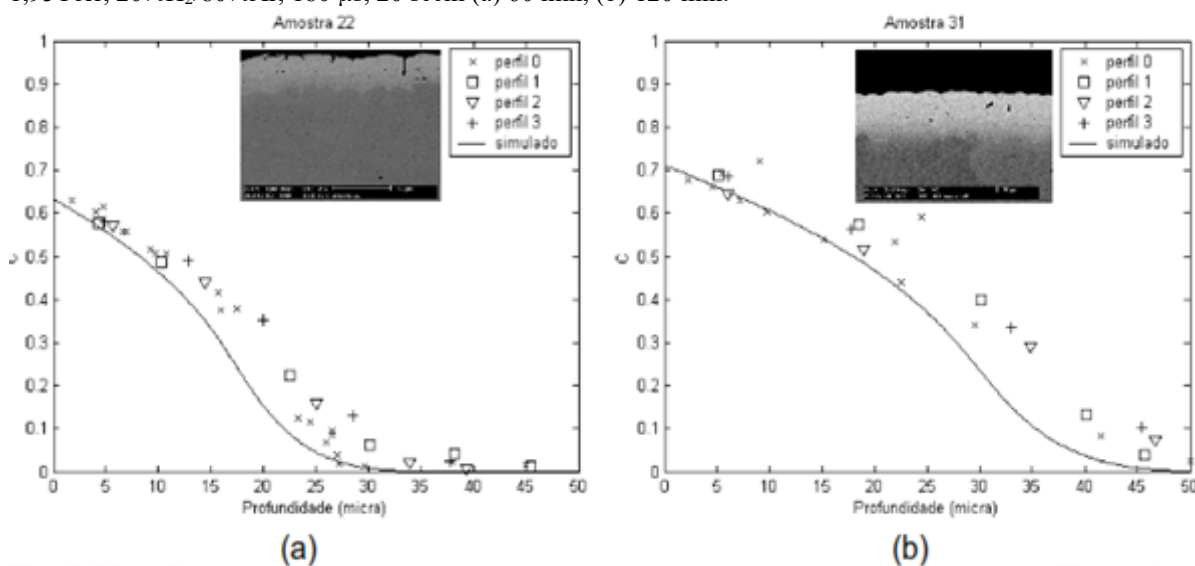
Um dos primeiros trabalhos foi desenvolvido por Brunatto, Kühn e Muzart em 2001 o qual avaliaram a influência do espaçamento radial entre os cátodos no processo de sinterização de ferro, com o enriquecimento simultâneo da superfície com os elementos Cr e Ni, pelo processo de descarga elétrica de cátodo oco. O trabalho mostrou que o espaçamento radial entre os cátodos tinha pouca influência sobre a quantidade de elementos de liga depositados e

difundidos nas superfícies das amostras, mas demonstrou a viabilidade da sinterização simultânea de ferro com o enriquecimento de superfície (BRUNATTO; KÜHN; MUZART, 2001).

Lawall (2001) também estudou o processo de sinterização e enriquecimento simultâneo em amostras de ferro puro em descarga elétrica na configuração ânodo-cátodo confinado, utilizando como cátodo o aço ABNT 310. A autora verificou o enriquecimento de superfície das amostras, sendo até uma profundidade de 20 μm para o elemento cromo e de alguns poucos micrometros para o níquel (LAWALL, 2001).

Já Cardoso (2003) realizou um estudo experimental e teórico do enriquecimento de superfície com Ni sobre o aço IF e ferro sinterizado. Os resultados numéricos e experimentais mostraram boa concordância entre si (Figura 2.11). Além disso, para as amostras sinterizadas foi constatado um pequeno fechamento de poros superficiais devido à deposição de níquel nas bordas dos poros. Este efeito foi claramente percebido para os casos onde a taxa de deposição foi mais elevada (700V) (CARDOSO, 2003).

Figura 2.11 - Perfis de concentração de níquel das amostras tratadas e micrografia das mesmas. 1150 °C, 700V, 1,95Torr, 20% H_2 /80%Ar, 180 μs , 20 sccm (a) 60 min, (b) 120 min.

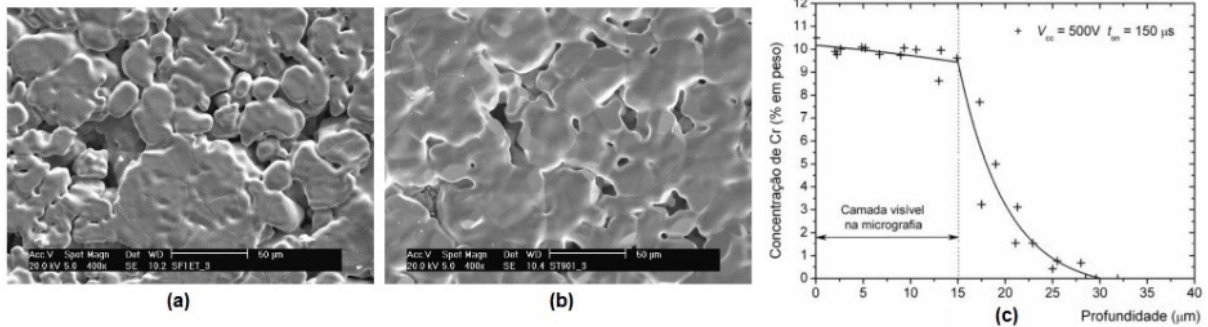


Fonte: adaptado de Cardoso (2003).

O enriquecimento de amostras de ferro puro com cromo utilizando um cátodo aço inoxidável também foi estudado por pesquisadores do LABMAT (PAVANATI et al., 2005). Os resultados mostraram que a amostra enriquecida com cátodo ABNT 430 teve maior selamento superficial (Figura 2.12 (a) e (b)) devido a formação de uma camada enriquecida de cromo, com 15-20 μm de profundidade, sendo que o percentual de cromo atingido na superfície das amostras foi de aproximadamente 10%, devido a estabilização da fase α nas mesmas (Figura

2.12 (c)). Análise da taxa de desgaste na configuração bloco contra disc foi realizada e indicou uma taxa entre $1,3 \times 10^{-8}$ a $9,3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{mm}^1 \text{N}^1$ e um coeficiente de atrito entre 0,60 a 0,70.

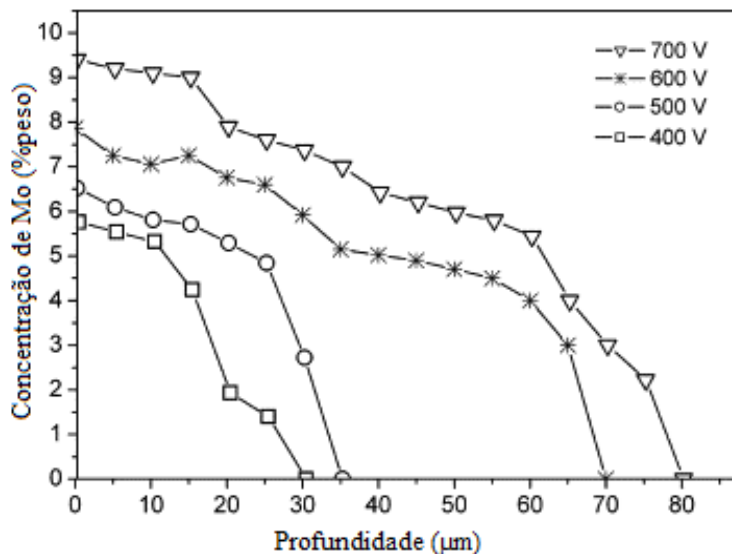
Figura 2.12 - Micrografias da superfície das amostras sinterizadas usando (a) cátodo de aço carbono ABNT 1020 e (b) cátodo de aço inoxidável ABNT 430. (c) Perfil de concentração de cromo para nas amostras sinterizadas com cátodo ABNT 430.



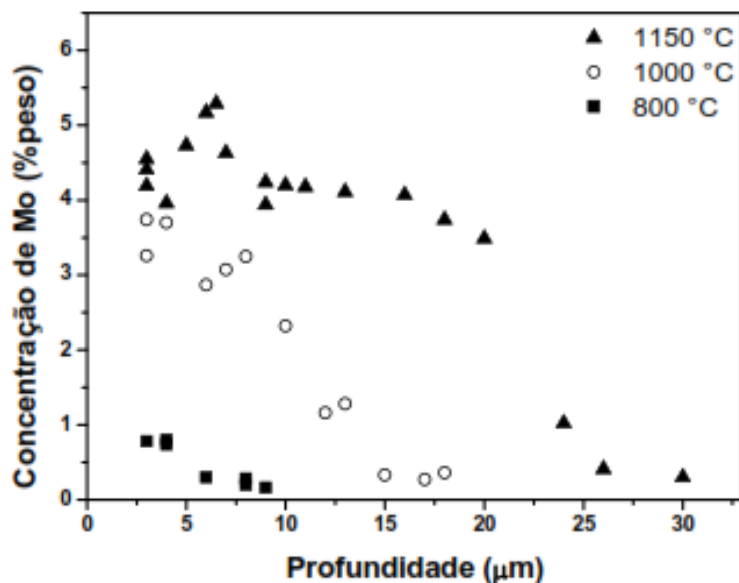
Fonte: Pavanati et al., (2005).

Outros trabalhos também analisaram o efeito de alguns parâmetros de processamento em relação a espessura da camada enriquecida e constataram que a espessura da mesma aumenta com os seguintes parâmetros: a) tempo de enriquecimento; b) tensão aplicada (Figura 2.13(a)); c) temperatura de enriquecimento (Figura 2.13(b)); e d) tempo de pulso ligado (HAMMES, 2006; PAVANATI et al., 2005; PAVANATI et al., 2007). Segundo os autores, tais efeitos estão relacionados com as taxas mais elevadas de pulverização, levando a uma maior concentração de átomos do elemento enriquecedor na fase gasosa e, como consequência, maior deposição desses sobre as amostras.

Figura 2.13 - Perfil de concentração de molibdênio para: (a) diferentes tensões ($t_{on} 180 \text{ μs}$, $20\% \text{H}_2 + 80\% \text{Ar}$, 1h, 1150°C), (b) diferentes temperaturas ($t_{on} 180 \text{ μs}$, 300 sccm, $10\% \text{H}_2 + 90\% \text{Ar}$, 700V, 1Torr, 1h).



(a)

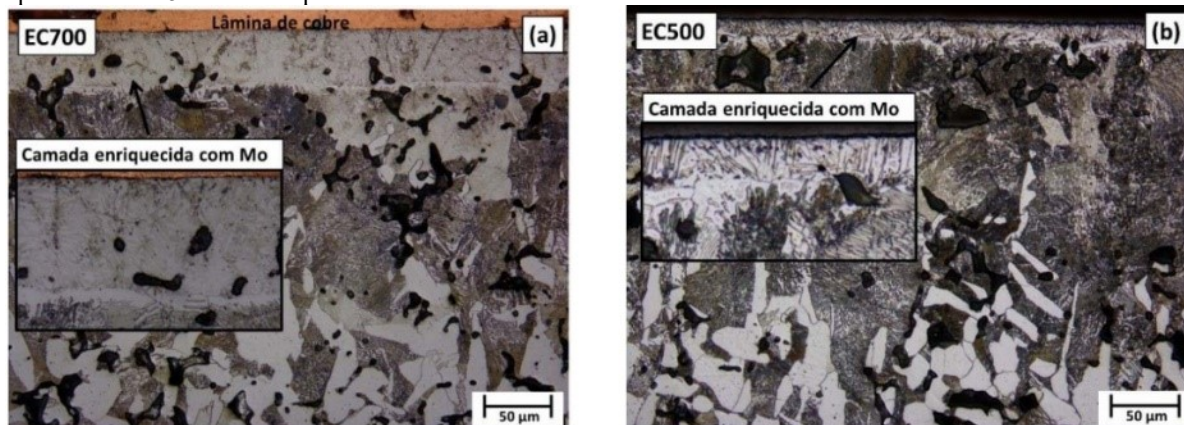


(b)

Fonte: (a) Pavanati et al., (2007), (b) Hammes (2006).

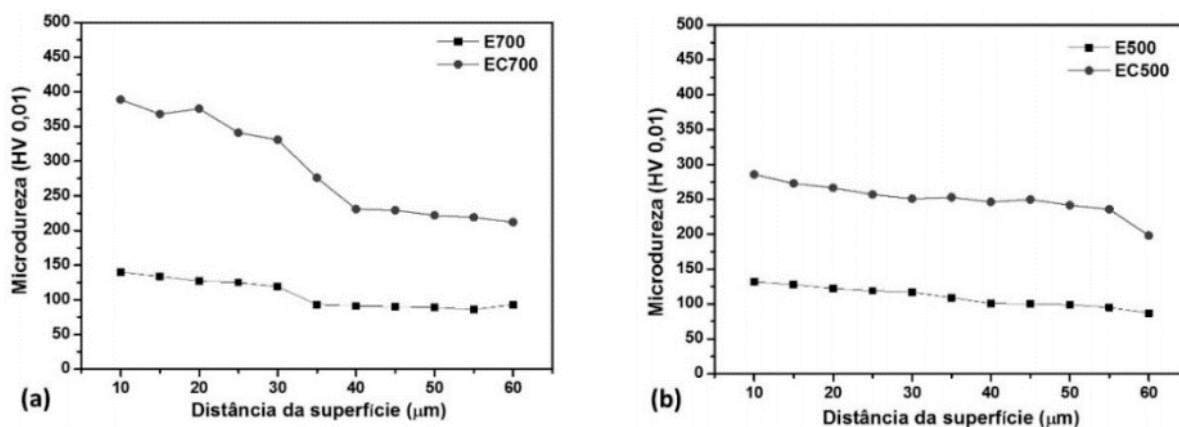
O comportamento descrito acima também foi observado por Bendo et al. (2015) em seu trabalho sobre cementação de amostras enriquecidas com molibdênio sob diferentes tensões (500V e 700V). Nele os autores também perceberam que quanto maior a concentração de Mo mais espessa é a camada superficial enriquecida, menor a quantidade de precipitados na camada enriquecida e menor a quantidade de cementita (Fe_3C) que se desenvolveu logo abaixo dessa região (substrato da amostra) (Figura 2.14). Também foi observado, após a cementação, um aumento nos valores de microdureza da camada superficial com o aumento da concentração de Mo (Figura 2.15). A redução do volume de cementita e o aumento da microdureza da amostra EC700, segundo os autores, pode estar relacionado à maior expansão da rede cristalina da fase $\alpha\text{-Fe}$ devido a formação de solução sólida pelos átomos de Mo. Uma outra hipótese para isso seria que em altas concentrações, o Mo formaria carbonetos mais duros e finamente dispersos os quais seriam termodinamicamente mais estáveis do que a cementita (Fe_3C), tais como M_2C , M_7C_3 , M_6C e M_{23}C_6 ($\text{M}=\text{Fe}/\text{Mo}$) (BENDO, et al., 2015).

Figura 2.14 - Micrografias ópticas da seção transversal das amostras enriquecidas com Mo e cementadas (a) EC700 – enriquecida à tensão de 700 V apresentando ~10%Mo na superfície, (b) EC500 – enriquecida à tensão de 500 V apresentando ~5%Mo na superfície.



Fonte: Bendo et al., 2015.

Figura 2.15 - Perfis de dureza obtidos na seção transversal das amostras enriquecidas e cementadas: (a) enriquecida com Mo à tensão de 700 V, (b) enriquecida com Mo à tensão de 500 V.

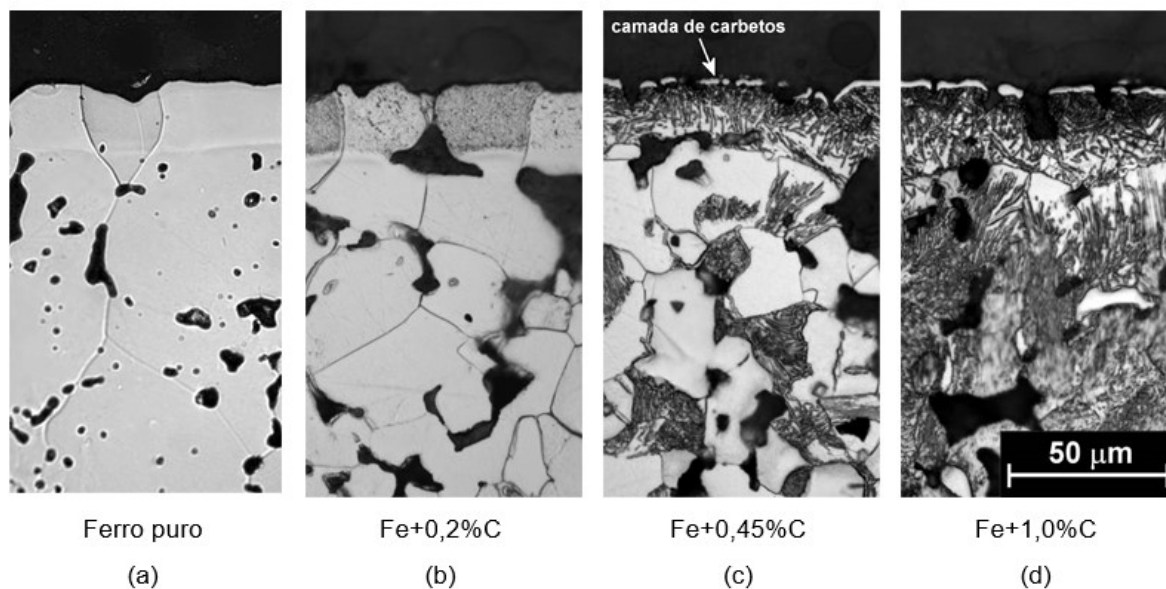


Fonte: Bendo et al., 2015.

A presença de carbonetos termicamente mais estáveis que a cementita já foi verificada em outros trabalhos quando avaliaram o enriquecimento com Mo em amostras com diferentes teores de carbono (0,2, 0,4, 0,6 e 1,0%C). Nesses trabalhos altas concentrações de Mo foram atingidas (55 - 57 % em massa de Mo) e as análises de DRX indicaram a presença dos carbonetos mistos $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ para as amostras de aço sinterizadas (PAVANATI, 2006; ANDRADE, 2017), e dos carbonetos $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ e Mo_2C para as amostras obtidas por metalurgia convencional (PAVANATI, 2006). Pavanati (2006) observou ainda que a camada de carbonetos formada se tornou mais evidente quanto maior o teor de carbono presente na composição da liga (Figura 2.16). Apresentando-se na forma de precipitados aciculares no caso da amostra contendo 0,2%C, e na forma de cristais nucleados na superfície para as amostras com 0,45 e 1,0% de carbono. Andrade (2017) também verificou essa formação de cristais

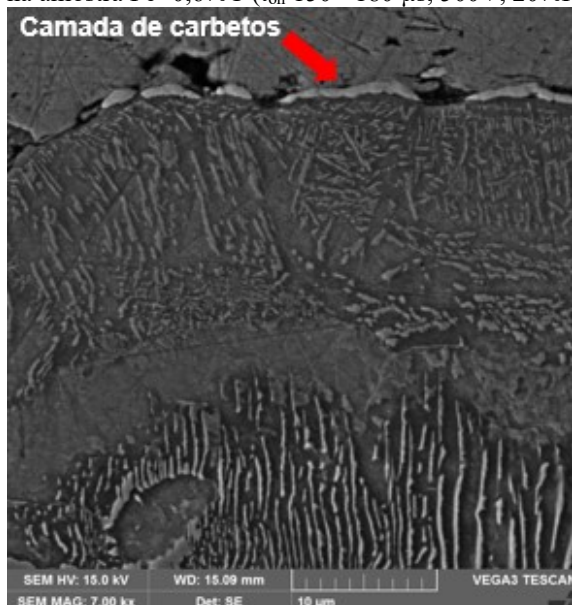
nucleados na superfície (Figura 2.17) sendo que a análise de microdureza apontou valores próximos a 800 HV para essa região.

Figura 2.16 - Morfologia da seção transversal das amostras sinterizadas e enriquecidas com Mo. (a) Ferro puro, (b) Fe+0,2%C, (c) Fe+0,45%C e (d) Fe+1,0%C (t_{on} 150 μs , 500V, 20%H₂+80%Ar, 1150 °C, 1h).



Fonte: Pavanati (2006).

Figura 2.17 - Micrografia eletrônica da seção transversal destacando a camada de carbonetos Fe₃Mo₃C presente na amostra Fe+0,6%C (t_{on} 150 - 180 μs , 500V, 20%H₂+80%Ar, 1150 °C, 1h).



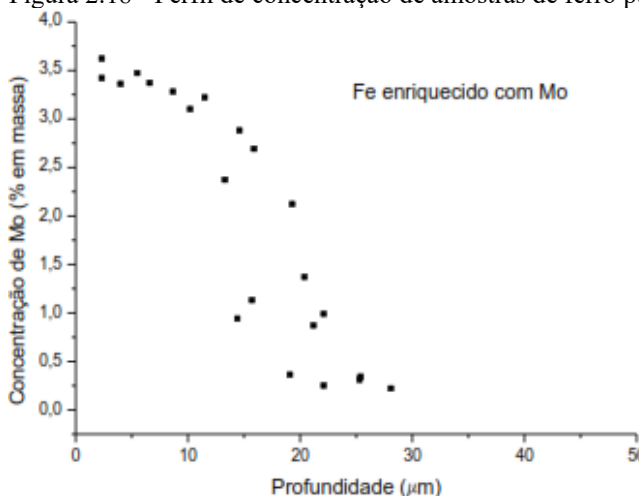
Fonte: Andrade (2017).

Marchiori estudou a resistência a corrosão de amostras de ferro puro sinterizadas e enriquecidas com Ni e Cr. As amostras enriquecidas com o Ni em ânodo apresentaram o mesmo resultado obtido por (CARDOSO, 2003), ou seja, uma concentração de Ni na superfície da

ordem de 60% e a formação das fases taenita (NiFe). Já a amostra enriquecida com Cr obteve um percentual menor. As menores taxas de corrosão foram obtidas com as amostras enriquecidas com Ni, sendo isto atribuído às maiores concentrações desse elemento e o maior selamento da superfície (MARCHIORI et al., 2007). A análise da resistência à corrosão de materiais enriquecidos foi estudado por outros pesquisadores também e indicaram que, de forma geral, a formação de uma camada enriquecida diminui a taxa de corrosão desses componentes (ZHANG et al., 2000; JIANG; XIE; XU, 2003; JIANG et al., 2003; XU et al., 2014).

Bendo (2009) também estudou o enriquecimento de Mo em ferro puro sinterizado. Os resultados mostraram que na superfície da camada a concentração de Mo é da ordem de 3,5% em massa, e se mantém em torno desse valor até uma profundidade de 15 μm (Figura 2.18). A partir deste ponto observou-se uma queda abrupta do teor de molibdênio até a uma profundidade de 25 μm (BENDO, 2009). Este efeito já observado por (PAVANATI et al., 2007) e diz respeito à estabilização da fase alfa do ferro na temperatura de sinterização.

Figura 2.18 - Perfil de concentração de amostras de ferro puro enriquecidas com molibdênio.



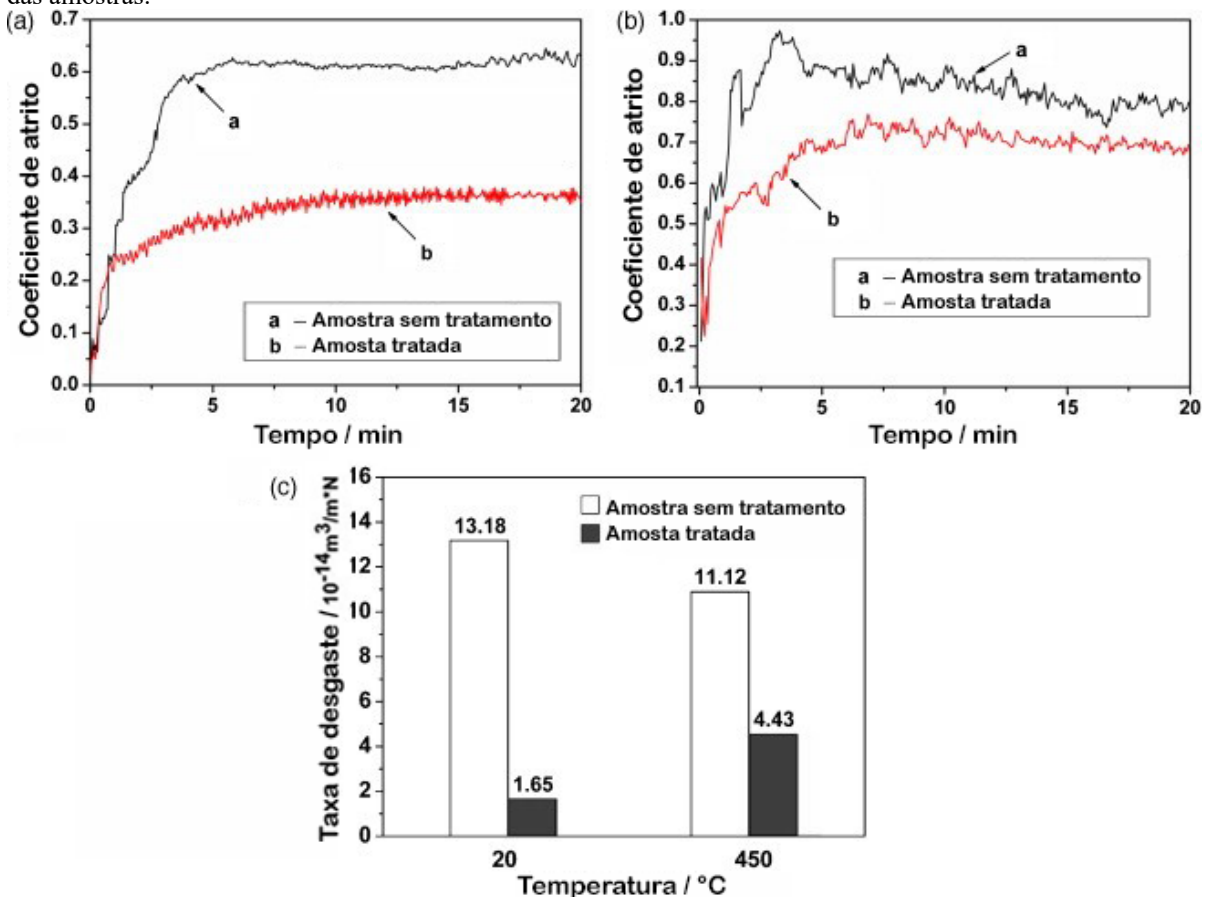
Fonte: Bendo (2009).

Bendo e colaboradores também estudaram a nitretação de amostras de ferro puro já enriquecidas com molibdênio. Os autores observaram que a presença de Mo substitucionalmente dissolvido na matriz ferrítica influencia a nucleação e o crescimento dos nitretos de ferro, e que a presença de Mo na matriz α -Fe dificulta a precipitação desses nitretos. Também se notou que na superfície das amostras enriquecidas houve a precipitação de finos nitretos γ - Mo_2N devido a elevada quantidade de molibdênio em algumas regiões, que chegou a 30% em massa aproximadamente. Tais nitretos não se desenvolveram abaixo da superfície

devido a concentração de molibdênio diminuir rapidamente para 2,5-3,5 % na seção transversal (BENDO et al., 2014; BENDO et al. 2016).

Como grande parte dos componentes de engenharia estão submetidos a sistemas mecânicos deslizantes, as propriedades tribológicas dos materiais enriquecidos também foram estudadas por alguns pesquisadores. Um exemplo é o trabalho de Cong, Yao e Zhu (2010) que apresentaram um estudo da resistência ao desgaste de amostras de AISI 1020 enriquecidas com uma liga de Ni e Cr. Os ensaios de desgaste esfera-sobre-disco foram realizados tanto à temperatura ambiente quanto a 450 °C e observou-se que para ambas as temperaturas o enriquecimento diminuiu o coeficiente de atrito, e, principalmente a taxa de desgaste (Figura 2.19).

Figura 2.19 - Coeficiente de atrito à temperatura ambiente, (b) coeficiente de atrito a 450 °C e (c) taxa de desgaste das amostras.



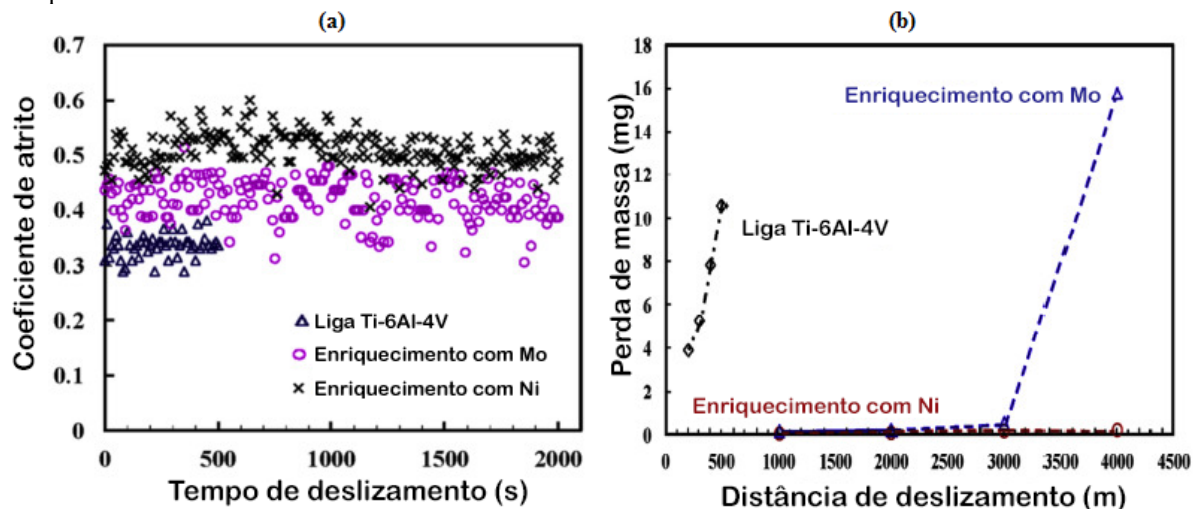
Fonte: Cong, Yao e Zhu (2010).

Outro trabalho nessa área foi desenvolvido por Xu et al. (2013) os quais depositaram siliceto de molibdênio nanocristalino ($\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$) com diferentes teores de alumínio num substrato de titânio comercialmente puro. Os resultados mostraram que o enriquecimento foi efetivo para redução da taxa de desgaste, reduzindo de 1 a até 2 ordens de grandeza em relação

ao titânio puro. Sendo essa redução maior quanto maior a quantidade de alumínio na camada (Xu et al., 2013). Ligas de titânio também foram enriquecidas em trabalhos similares com Mo e apresentaram uma taxa de desgaste na ordem de $2,29 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ e $14,76 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para cargas de 1,3N e 9,3N, respectivamente (XIUSHUI et al., 2015).

Lin et al. (2017) também avaliaram o enriquecimento com Mo e Ni, para isso foi usado como substrato a liga Ti-6Al-4V. Os autores analisaram a perda de massa e o coeficiente de atrito pelo ensaio pino-sobre-disco, sem o uso de lubrificação, os resultados estão na Figura 2.20. O substrato Ti-6Al-4V não tratado teve o menor coeficiente de atrito das três amostras, mas sofreu a maior perda de massa durante o deslizamento, como resultado de sua baixa dureza na superfície. Para ambos os substratos modificados a rugosidade da superfície aumentou e, portanto, um maior coeficiente de atrito foi produzido durante o deslizamento. No entanto, a dureza das duas amostras também aumentou e, portanto, a resistência ao desgaste melhorou (LIN et al., 2017).

Figura 2.20 - Curvas de coeficiente de atrito (a) e perda de massa (b) para o substrato Ti-6Al-4V original e enriquecido.



Fonte: Lin et al. (2017).

Como visto acima, muitos estudos têm mostrado que o enriquecimento de superfície aumenta a resistência dos componentes à corrosão e ao desgaste. Os elementos de liga mais utilizados com a técnica incluem metais de transição, tais como Al, Ni, Cr, Mo, Ti entre outros (LIN et al., 2017; ZHANG et al., 2000; MARCHIORI et al., 2007; BENDO, 2009). Dentre os elementos citados, os revestimentos com Mo atraíram a atenção de muitos pesquisadores devido à sua excelente resistência ao desgaste abrasivo e redução do coeficiente de atrito (ÇETINEL et al., 2000; DENG et al., 2017; LIU; HUA, 1999; LEE et al., 2016; LIN et al., 2017; XU et al., 2013). Com base nisso o presente trabalho escolheu o Mo como elemento enriquecedor e nesse

sentido abordará, no tópico seguinte, as características das ligas Fe-Mo, já que são alvos de estudo no presente trabalho.

2.2.3 Ligas ferrosas com Mo

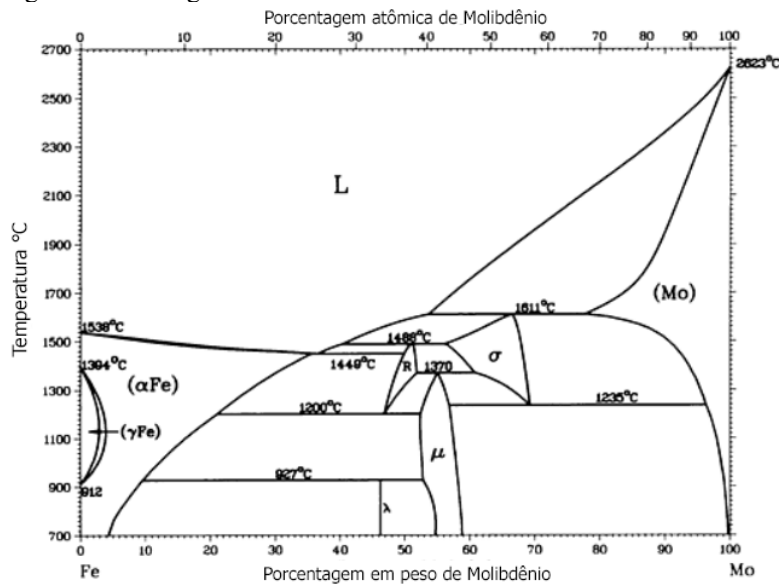
Os aços são comumente definidos como ligas ferrosas com até 2,11% em massa de carbono e que podem conter outros elementos de liga, tais como Mn, Cr, Mo, Ni, etc. Isso significa que os aços podem exibir uma grande variedade de propriedades em função de suas fases e microestrutura que, por sua vez, dependem da composição química e tratamento térmico aplicado ao material (HARRY, 1995).

Uma das formas de prever as fases formadas é por meio do uso de diagrama de fases. Para o caso de ligas ferrosas com Mo, o diagrama Fe-Mo (Figura 2.21) é de grande interesse, visto que é base para muitos sistemas de aços comerciais de ampla aplicação.

Existem quatro fases intermetálicas no sistema Fe-Mo: σ , R, μ e λ . As fases σ e R aparecem em altas temperaturas, como resultados de reações peritéticas, e as suas composições variam entre 56,3 - 69,2% e entre 46,8 - 51,8% em massa de Mo, respectivamente. Já a fase μ -Fe₇Mo₆ apresenta entre 52,3 e 57,4 % em massa de Mo. Por fim a fase λ -Fe₂Mo, que é uma fase de Laves, contém 46,2% em massa de Mo e exibe mudanças interessantes de caráter eletrônico, magnético e na sua estrutura cristalina (GUILLERMET, 1982; SINHA, BUCKLEY e HUME-ROTHERY, 1967; ASM METALS HANDBOOK, 1992).

O diagrama também apresenta duas fases elementares α -Fe e α -Mo, ambas CCC. Na fase α a solubilidade de Mo pode alcançar até 35,7% em massa, já na fase γ a solubilidade atinge até 2,9% em massa (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

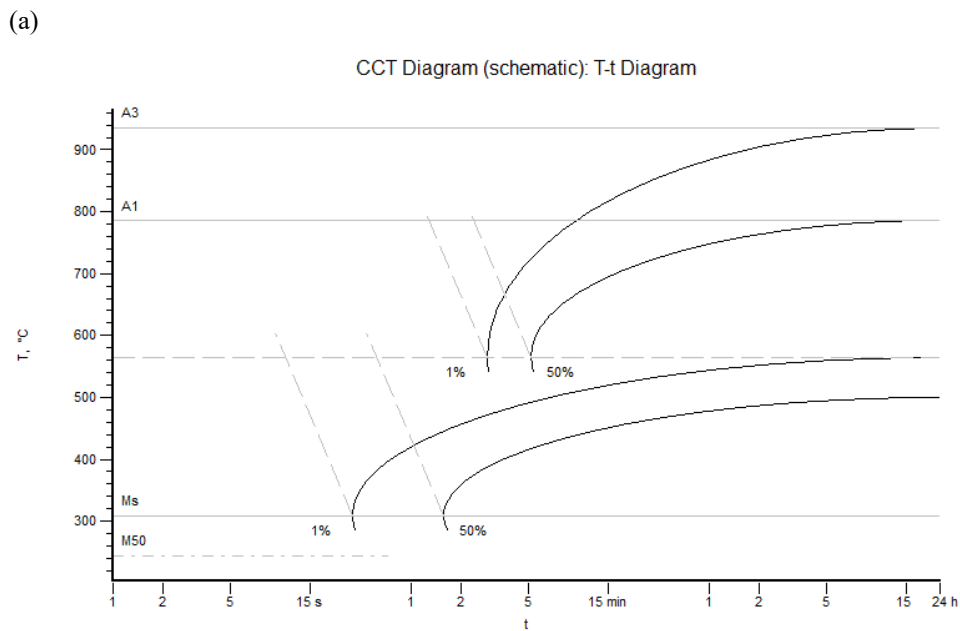
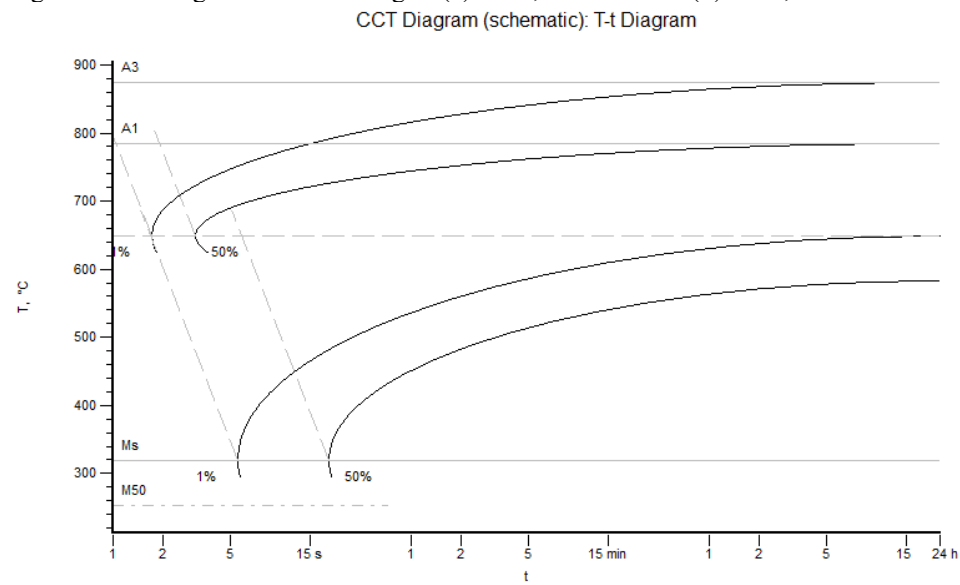
Figura 2.21 - Diagrama de Fases Fe-Mo.



Fonte: Guillermet (1982).

Apesar dos diagramas de fases serem uma ferramenta fundamental na pesquisa e no projeto de materiais, esses diagramas não incluem o fator tempo, o que os tornam inadequados, quanto se está avaliando as transformações de fase durante o resfriamento a partir de uma determinada temperatura, onde fenômenos de difusão estão envolvidos. Desta forma, um modo de prever as transformações de fases é a partir dos diagramas tempo, temperatura e transformação (TTT) ou transformação por resfriamento contínuo (TRC). No diagrama TTT a transformação das fases é isotérmica, ou seja, ocorrem em um patamar de temperatura. Já no diagrama TRC é empregada uma taxa de resfriamento do início ao fim do tratamento, não sendo mantida então uma temperatura constante para que a reação ocorra. Neste sentido, o diagrama TRC pode ser especialmente útil se a taxa de resfriamento da amostra for conhecida ou puder ser calculada ou simulada (HÖGANÄS, 2015a). A Figura 2.22 mostra os diagramas TRC, obtido pelo software ASM Stecal 3.0.3, para as ligas Fe+0,6%C+2%Si e Fe+0,6%C+2%Si+1%Mo. Observa-se que com a adição de 1% de Mo as curvas do diagrama TRC são deslocadas para a direita. Isso permite taxas de resfriamento mais lentas, para que a austenita se transforme em estruturas parcialmente ou totalmente bainíticas e/ou martensíticas. A Figura 2.23 mostra os fatores de endurecimento decorrentes de vários elementos de liga, pode-se observar que Mo está entre os elementos com maior capacidade de endurecimento da ferrita.

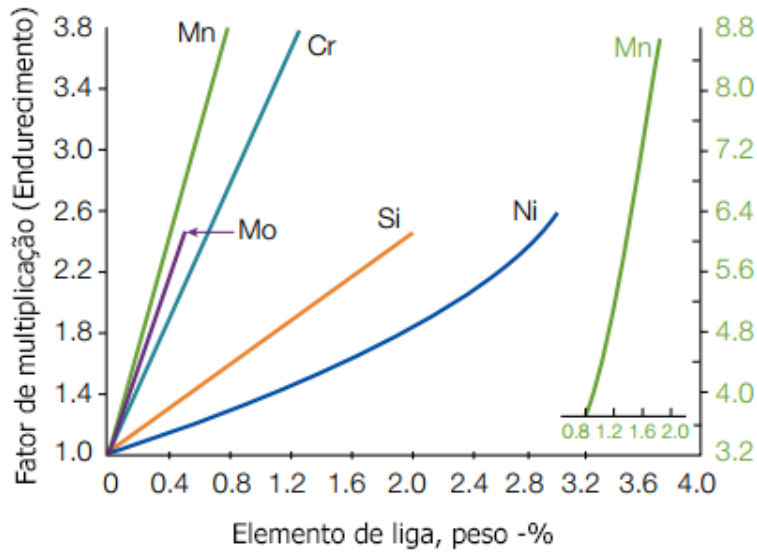
Figura 2.22 - Diagramas TRC das ligas: (a) Fe+0,6%C+2%Si e (b) Fe+0,6%C+2%Si+1%Mo.



(b)

Fonte: ASM Stecal 3.0.3

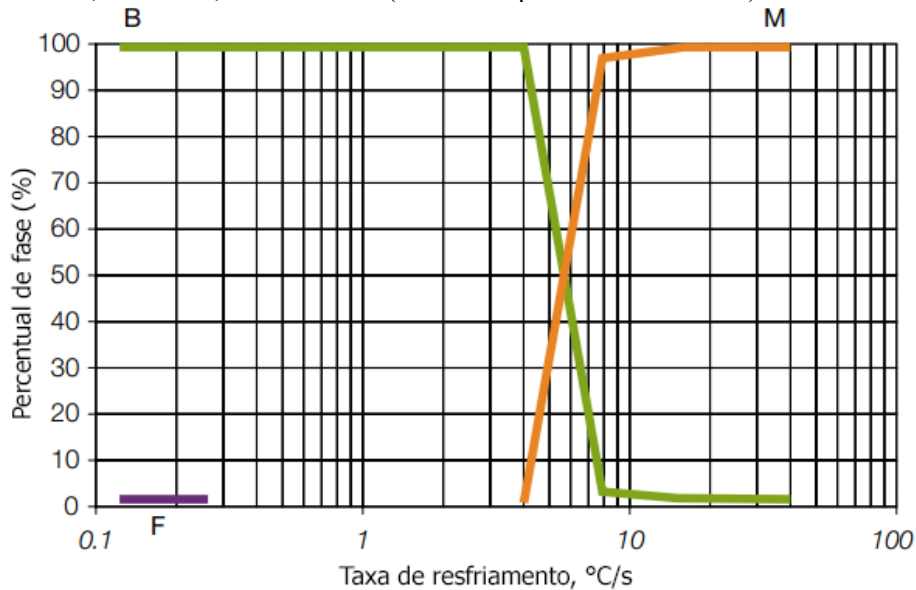
Figura 2.23 - Influência dos elementos de liga na capacidade de endurecimento da ferrita.



Fonte: Höganäs Handbook Metallography (2015a).

Uma das formas de averiguar as transformações indicadas nos diagramas TRC, é por meio da análise de fases das amostras tratadas. Isso foi estudado por Höganäs (2015a) em amostras de Astaloy Mo+0,6%C (Fe+1,5%Mo+0,6%C) submetidas a diferentes taxas de resfriamento, os resultados estão na Figura 2.24.

Figura 2.24 - Percentual de fases encontradas para diferentes taxas de resfriamento da liga Astaloy Mo+0,6%C. F= ferrita, B=Bainita, M=Martensita (sinterizada por 30 min à 1120 °C).

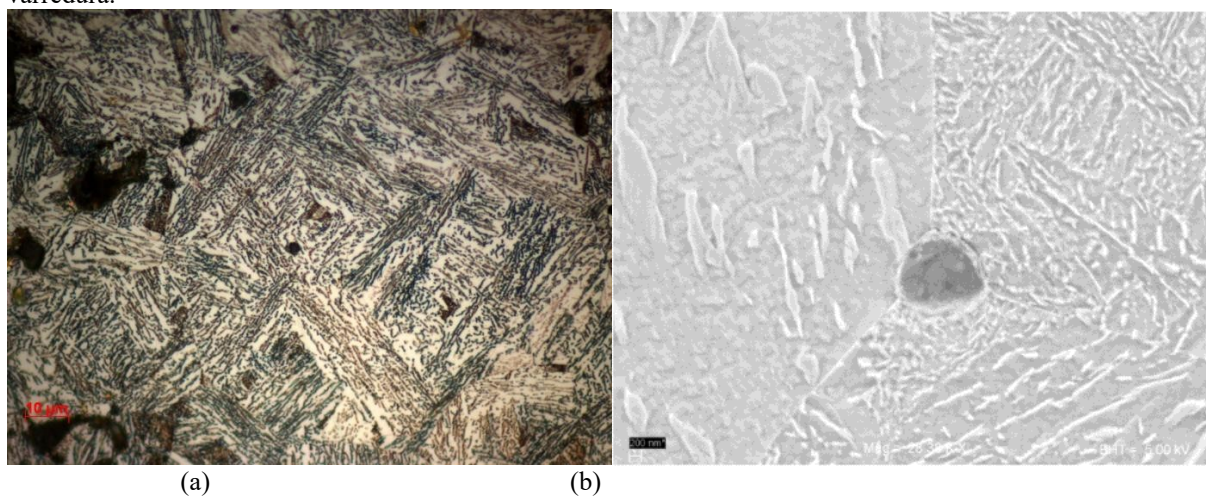


Fonte: Höganäs Handbook for Sintered Components (2015).

Observa-se que para essa liga, mesmo com taxas de resfriamento muito baixas (0,25 °C/s), há a transformação quase total da austenita em bainita, sendo que para taxas maiores (8

°C/s) essa transformação produz uma microestrutura predominantemente martensítica com pequenas frações de bainita inferior (HÖGANÄS, 2015b). Esse comportamento também foi observado por Hatami et al., (2010) no qual obteve uma microestrutura 100% bainítica para o Astaloy Mo+0,55%C resfriado a 2,5 °C/s na faixa de temperatura entre 850 °C e 300 °C (Figura 2.25) (HATAMI et al., 2010).

Figura 2.25 – Liga Astaloy Mo+0,55%C (Fe+1,5%Mo+0,55%C) apresentando microestrutura totalmente bainítica, conforme observada pela imagem obtida (a) por microscopia óptica e (b) por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Hatami et al., (2010).

Nota-se ainda que para os exemplos anteriores as microestruturas bainíticas e/ou martensíticas foram obtidas com taxas de resfriamento baixas devido ao uso do Mo como elemento de liga no material. Observou-se ainda que a presença de pequenas quantidades do elemento (1,5%) já levou a consideráveis mudanças na microestrutura final dessas ligas, não sendo necessário trabalhar-se então com altas concentrações de Mo. Este fato é especialmente importante pois dentre os objetivos deste trabalho está produzir compósitos autolubrificantes com percentuais de Mo entre 1,5 – 2 % e, com a associação de diferentes tratamentos térmicos, produzir microestruturas diferentes, como a literatura já indicou ser possível (HÖGANÄS, 2015b; HATAMI et al., 2010).

Desta forma o próximo capítulo irá abordar da metodologia usada para atender os objetivos estabelecidos no item 1.2.

3 PREMISSAS PARA DESENVOLVIMENTO

Este capítulo aborda somente sobre as premissas necessárias para o desenvolvimento das etapas experimentais do trabalho, que será descrita em detalhes no capítulo 4 - Materiais e Métodos. O foco desde capítulo é apresentar de forma detalhada os conceitos e a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho. A metodologia foi separada em 3 etapas que são descritas individualmente ao longo deste capítulo. Contudo antes da discussão das 3 etapas são abordados conceitos pertinentes que servem para embasar a metodologia proposta no presente trabalho.

3.1 CONCEITOS BÁSICOS A SEREM APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO

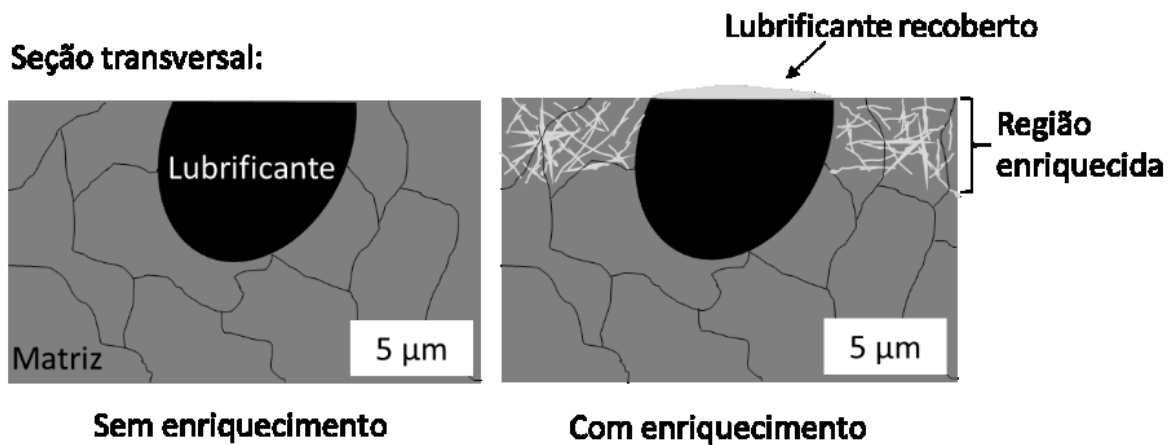
Para que um compósito autolubrificante desempenhe bem a sua função, é necessário que a matriz metálica apresente uma determinada resistência mecânica. Essa resistência mecânica é necessária para evitar a microdeformação plástica da matriz sobre as partículas de lubrificante sólido, o que recobriria o lubrificante sólido e dificultaria a formação/manutenção de uma tribocamada na superfície de trabalho.

Como visto, o aumento das propriedades mecânicas de componentes autolubrificantes podem ocorrer tanto pelo enriquecimento de superfície, quanto pela utilização de elementos de liga em todo o volume. O uso do enriquecimento de superfície em componentes autolubrificantes pode apresentar algumas vantagens em relação a utilização de elementos de liga, dentre elas pode-se listar:

- Aumento da resistência do compósito autolubrificante somente na área de interesse (região da superfície e logo abaixo dela);
- O enriquecimento pode ocorrer simultaneamente com a sinterização que já se faz necessária (enriquecimento e sinterização simultânea), não havendo assim custos extras para etapa de enriquecimento. O único custo que se faz necessário é a produção do cátodo, mas que pode ser utilizado repetidas vezes;
- Há a redução de custos devido à não utilização de pós ligados ou pré-ligados, principalmente quando o processo de moldagem é o MPI.
- Já o não uso de pós ligados ou pré-ligados para moldagem por compactação facilita o processamento do compósito autolubrificante, evitando problemas de compressibilidade do pó, taxa de contração e homogeneização do componente.

Da mesma forma o enriquecimento de superfície também apresenta uma limitação significativa, responsável talvez, pela não utilização da técnica em compósitos autolubrificantes até o presente momento. Essa limitação é o provável recobrimento do lubrificante pelo elemento enriquecedor, como é ilustrado no esquema da Figura 3.1. Isso pode fazer com que o componente não tivesse mais o estoque de lubrificante disponível na superfície o que possivelmente prejudicaria as propriedades tribológicas como coeficiente de atrito e durabilidade do material.

Figura 3.1 - Esquema do possível recobrimento do lubrificante devido ao processo de enriquecimento.



Fonte: Autor (2019).

Com base no que foi discutido, para produzir um compósito autolubrificante de qualidade o presente trabalho tem que atender a alguns requisitos:

a) O elemento a ser depositado precisa alterar a microestrutura formando fases, precipitados ou uma solução sólida com a finalidade de melhorar as propriedades tribológicas do material.

b) Produção de uma matriz com dureza adequada para evitar sua microdeformação plástica, mas que permita um desgaste mínimo a fim de que novos estoques de lubrificante fiquem disponíveis na superfície;

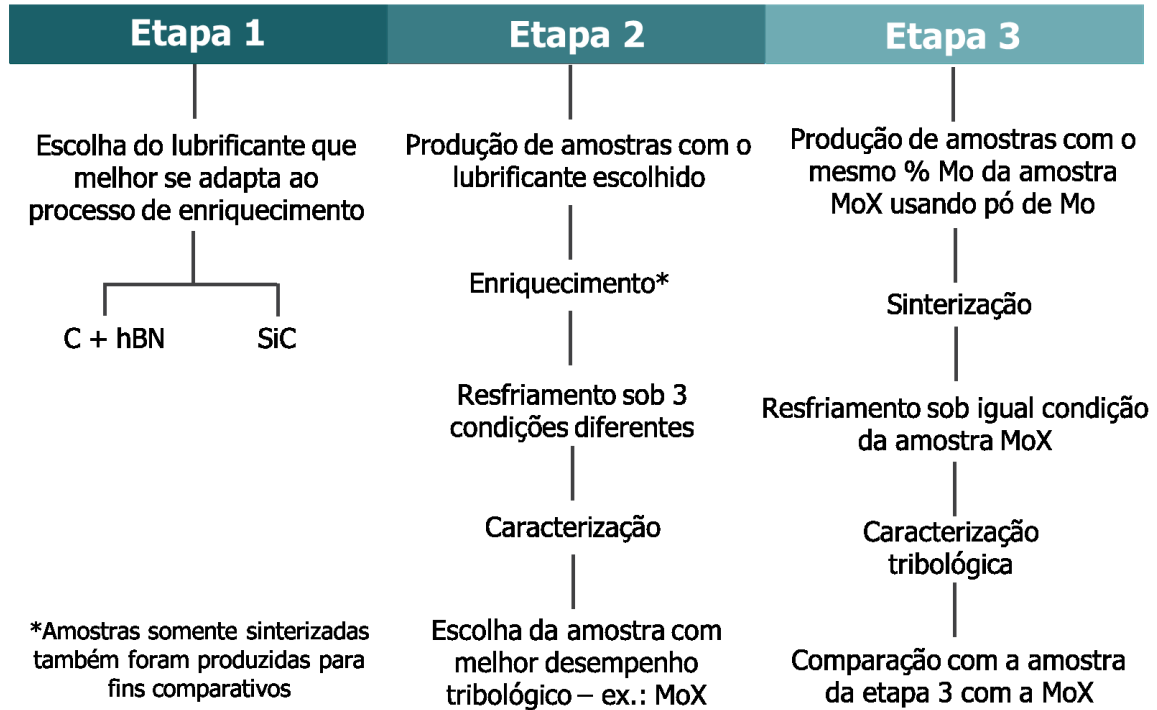
c) O enriquecimento de superfície não deve recobrir as partículas de lubrificante sólido já preexistentes;

d) O elemento precisa ter solubilidade na fase matriz (ferro);

Com base nisso, a metodologia foi dividida em 3 etapas (Figura 3.2): na primeira etapa foi estudado qual o tipo de lubrificante mais adequado para o processo de enriquecimento; na segunda etapa foram avaliados os tratamentos térmicos que permitissem a obtenção de

componentes autolubrificantes enriquecidos com microestruturas diferentes entre o núcleo e a superfície (ferrita/perlita/bainita/martensita), e a influência dessas microestruturas sobre as propriedades mecânicas e tribológicas; e, por fim, na terceira etapa foram processadas amostras com composição química similar as amostras enriquecidas e confrontados com os resultados tribológicos da segunda etapa.

Figura 3.2 – Visão geral das 3 etapas realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.



3.2 ETAPA 1: ESTUDO PRELIMINAR DA ESCOLHA DO LUBRIFICANTE

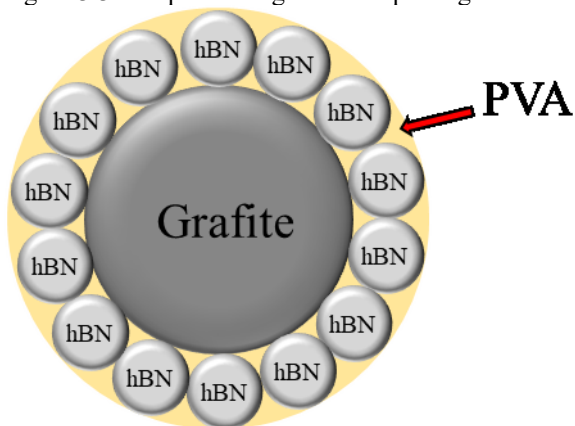
Com a finalidade de avaliar o recobrimento do lubrificante pelo processo de enriquecimento, foi avaliado o uso de dois tipos de lubrificante sólido obtidos por rotas de processamento diferentes, e que são repostados na literatura conforme item 2.12:

- Misturando o pó de lubrificante sólido com pós do metal da matriz por um processo de mistura simples;
- Gerando partículas do lubrificante sólido *in situ*, durante a sinterização, pela dissociação de um precursor misturado com os pós da matriz metálica.

O lubrificante utilizado no primeiro caso foi do tipo granulado, usando para isso grafite e hBN no processo de granulação. O processo de granulação consiste em recobrir, com o auxílio de um polímero (PVA), as partículas de grafite, que são maiores, com partículas menores de hBN criando uma barreira física entre a matriz e o grafite (DAMIN et al., 2017), Figura 3.3.

Essa barreira física é muito importante porque evita que o grafite entre em contato com a matriz, e se difunda nela formando carbonetos ao invés de atuar como lubrificante. A utilização do lubrificante na forma granulada também evita o uso de silício como elemento estabilizador da fase alfa, como comumente utilizado em outros trabalhos (HAMMES, 2011; HAMMES, 2013; MUCELIN et al., 2014). Isto traz algumas vantagens, pois o pó de silício e os portadores de liga como o FeSi possuem alguns inconvenientes, como a formação de óxidos estáveis que ficam como partícula isolada devido a formação de uma camada de óxido de Si que é muito estável, evitando com isto a solubilização do Si e por consequência a estabilização de fase alfa, o endurecimento da ferrita e a alteração nas curvas TRC. As amostras produzidas com o lubrificante granulado foram processadas via metalurgia do pó convencional.

Figura 3.3 - Esquema do granulado: pó de grafite recoberto pelo pó de hBN.

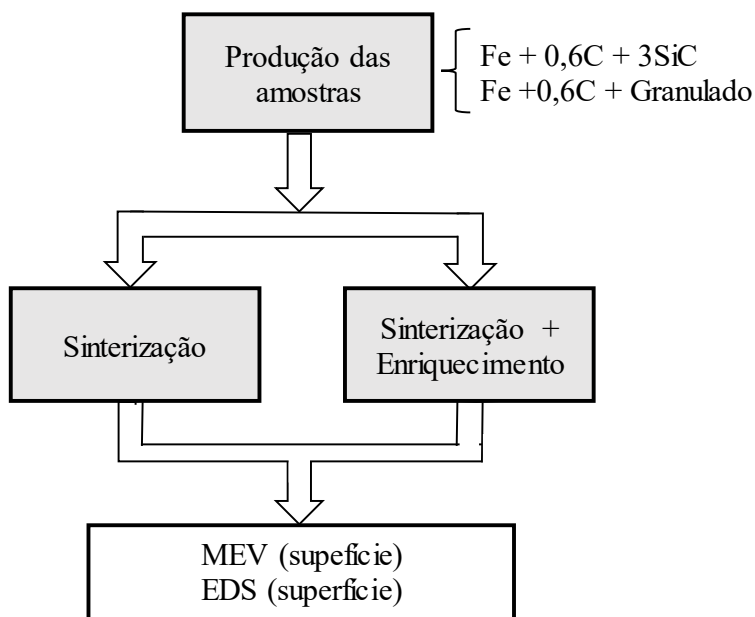


Fonte: Autor (2019).

Já para a rota de formação de lubrificante *in situ* foi escolhido como precursor o carboneto de silício (SiC). Esse precursor já foi largamente estudado por pesquisadores do LABMAT (BINDER, 2009; DE MELLO et al., 2011; CONSONI, 2014; CAMPOS et al., 2015; BINDER et al., 2016), e discutido no item 2.1.3. A rota de processamento utilizada para as amostras com esse precursor foi a moldagem de pós por injeção.

Após a produção e o enriquecimento das amostras com os dois tipos de lubrificantes, as superfícies das mesmas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e também por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Amostras sinterizadas também foram produzidas para fins comparativos. O fluxograma geral da etapa 1 é mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Fluxograma de processamento das amostras da etapa 1.



Depois de adquirido o conhecimento necessário sobre qual lubrificante melhor se adapta ao processo de enriquecimento, passou-se então para a segunda etapa. Nela estudou-se os ciclos térmicos de resfriamento que permitissem a obtenção de componentes autolubrificantes enriquecidos com diferentes microestruturas.

3.3 ETAPA 2: DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES ENRIQUECIDOS COM MOLIBDÊNIO

Com a finalidade de obter uma matriz com um percentual de molibdênio entre 1,5 e 2,0% optou-se em processar as amostras usando um único conjunto de parâmetros de enriquecimento, e, alterando no ciclo térmico a forma de resfriamento. O propósito do uso de diferentes tratamentos térmicos foi produzir microestruturas diferentes que alterassem as propriedades de resistência mecânica e dureza da matriz, influenciando assim nas propriedades tribológicas dos componentes.

O conjunto de parâmetros de enriquecimento foi definido com base na literatura (PAVANATI et al., 2005; LAWALL, 2001; CARDOSO, 2003; HAMMES, 2006; PAVANATI et al., 2007; BENDO et al., 2015; BENDO, 2009) e a partir de alguns testes preliminares, que indicaram uma concentração próxima a 1,6% de Mo na região da superfície (seção transversal). Com base nisso, nos dados de tratamento térmico obtidos pelo software ASM SteCal 3.0.3

(Tabela 3.1) para a liga Fe+0,6%C+2%Si+1,6%Mo, e no diagrama TTT dessa liga (Figura 3.5), optou-se em fazer o resfriamento das amostras em 3 condições diferentes:

a) Tratamento 675: nesse caso as amostras foram resfriadas dentro do reator a plasma. Entre 1150 °C e 675 °C as amostras foram resfriadas de forma livre dentro do reator, simplesmente pelo desligamento da resistência, e a 675 °C o material foi mantido nesse patamar por 2 horas a fim de garantir a transformação da austenita em ferrita e perlita.

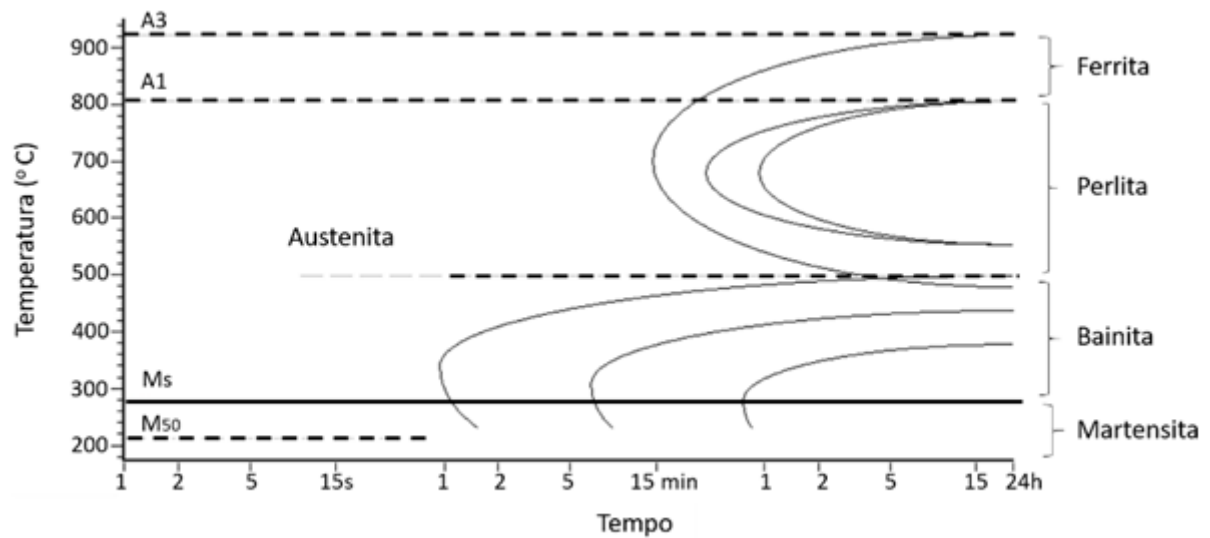
b) Tratamento 425: nesse caso as amostras também foram resfriadas dentro do reator a plasma, a partir do desligamento da resistência ao término do tempo de patamar, de forma livre e contínua até a temperatura de 425 °C. Ao atingir a temperatura de 425 °C foi realizado um patamar de 2 horas a fim de garantir uma microestrutura predominantemente bainítica.

c) Tratamento TR: como o reator a plasma possui uma limitação para taxas de resfriamento elevadas, nesse caso, as amostras foram primeiramente processadas no reator a plasma, resfriadas dentro do mesmo de forma livre e contínua até a temperatura ambiente, e em seguida levadas a um forno tubular. Dentro do forno as amostras foram aquecidas até 990 °C e permaneceram nessa temperatura por 20 min. Em seguida foram resfriadas até a temperatura ambiente com o auxílio de dois ventiladores, que foram direcionados para a câmara metálica onde as amostras estavam. Após esta etapa foi realizado o revenido no material com o intuito de reduzir tensões internas. Esse revenido foi realizado na temperatura de 180 °C por 2 horas, dentro do reator a plasma. A finalidade desse tratamento foi obter uma estrutura predominantemente martensítica.

Tabela 3.1 - Dados extraídos do software ASM Stecal 3.0.3 para a liga Fe+0,6%C+2%Si+1,6%Mo.

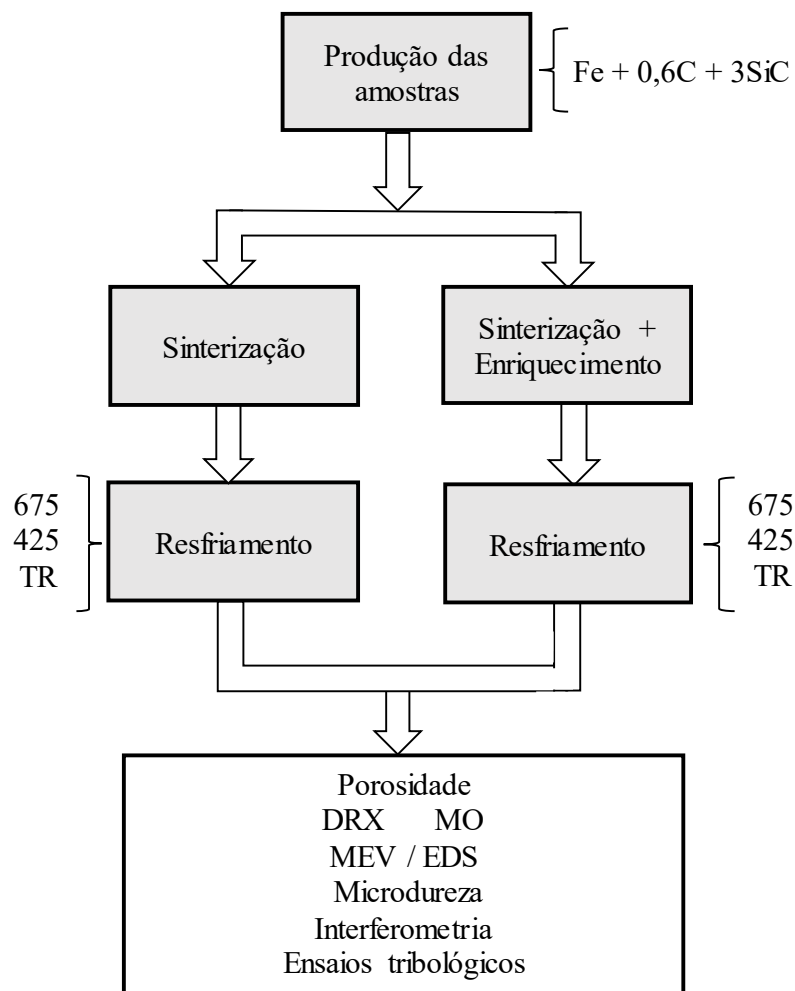
Temperatura de austenitização 976 °C	
Temperatura de início de transformação	
Bainítica	498 °C
Martensítica	277 °C
Temperaturas críticas	
inferior A1	806 °C
superior A3	921 °C

Figura 3.5 – Diagrama TTT para a liga Fe+0,6%C+2%Si+1,6%Mo



A Figura 3.6 mostra detalhadamente os estágios de processamento e caracterização das amostras na etapa 2.

Figura 3.6 - Fluxograma de processamento e caracterização da etapa 2.4

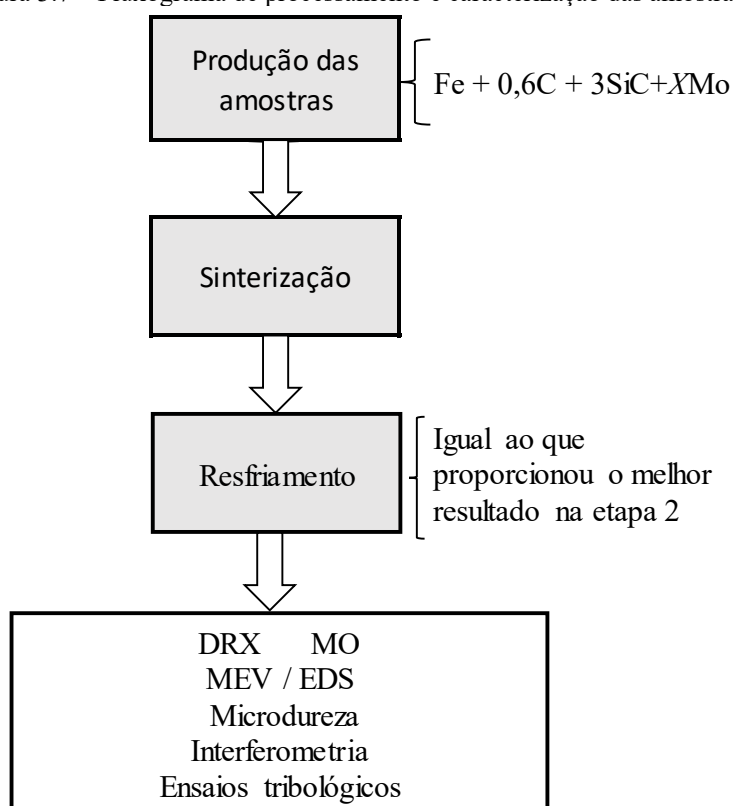


As técnicas de análise utilizadas para identificar as fases formadas foram difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica de varredura, microdureza e ainda análises por EDS. Após isso foi realizada a caracterização tribológica (durabilidade, taxa de desgaste e coeficiente de atrito) das amostras da etapa 2. Ao término dessa etapa foi verificado qual tratamento térmico produziu as amostras que atingiram os critérios já estabelecidos no item 1.3.

3.4 ETAPA 3: DESENVOLVIMENTO DA LIGA $\text{Fe}+0,6\%\text{C}+\text{X}\%\text{MO}+3\%\text{SiC}$ PELO USO EXCLUSIVO DE PÓS

Após o processamento e caracterização das amostras da etapa 2, foi conhecido qual tratamento térmico produziu a amostra com as melhores propriedades tribológicas em função das metas no item 1.3. Conhecendo esta amostra, e o seu percentual médio de molibdênio nos primeiros 10 micrometros, foram produzidas novas amostras com composição química igual, por meio do uso de pós elementares. A Figura 3.7 apresenta o fluxograma geral da etapa 3.

Figura 3.7 – Fluxograma de processamento e caracterização das amostras da etapa 3.



Preparadas as amostras da etapa 3, as mesmas foram sinterizadas e passaram pela mesma condição de resfriamento que originou a melhor amostra da etapa 2. Após o

processamento, as amostras da etapa 3 foram caracterizadas e, a partir disso, foi possível avaliar se as amostras produzidas pelo enriquecimento de superfície (etapa 2) possuem desempenho tribológico igual, melhor ou inferior às amostras de igual composição química produzidas pelo método volumétrico (etapa 3).

No tópico a seguir são descritas as matérias primas, as rotas de processamento e as técnicas de caracterização utilizadas ao longo do desenvolvimento do presente trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as características das matérias-primas utilizadas, os aparatos experimentais, os procedimentos de ensaios e as caracterizações utilizadas no presente trabalho. Na primeira parte são apresentadas as matérias-primas e processamento utilizado para obtenção das amostras, para os dois tipos de lubrificantes utilizados. Posteriormente são descritos os aparatos e os parâmetros para os processos de sinterização e enriquecimento. E por fim, são detalhados os procedimentos de caracterização utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO USANDO O LUBRIFICANTE GRANULADO

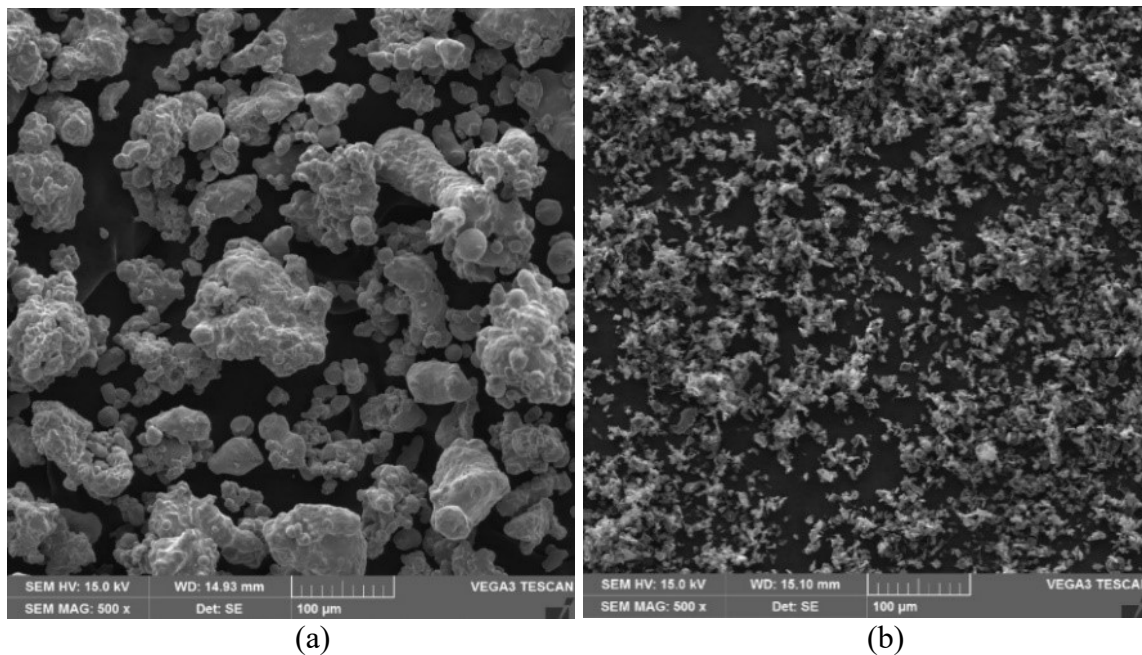
4.1.1 Matérias-primas

As matérias primas utilizadas para a produção da matriz metálica estão descritas na Tabela 4.1. O pó de ferro AHC 100.29 (Figura 4.1(a)) possui um teor de oxigênio máximo de 0,12% e, teor máximo de carbono de 0,01% (dados do fabricante). Já o pó de carbono (UF4) apresenta pureza de 99,0 % (Figura 4.1(b)). Como comentado no item 3.1 a escolha do granulado baseou-se na possibilidade de produzir um compósito autolubrificante em que o grafite fosse blindado pelo hBN o que evitaria a difusão do carbono para a matriz, e assim manteria a função do grafite que é de atuar como um lubrificante sólido.

Tabela 4.1 – Pós usados na produção das amostras compactadas.

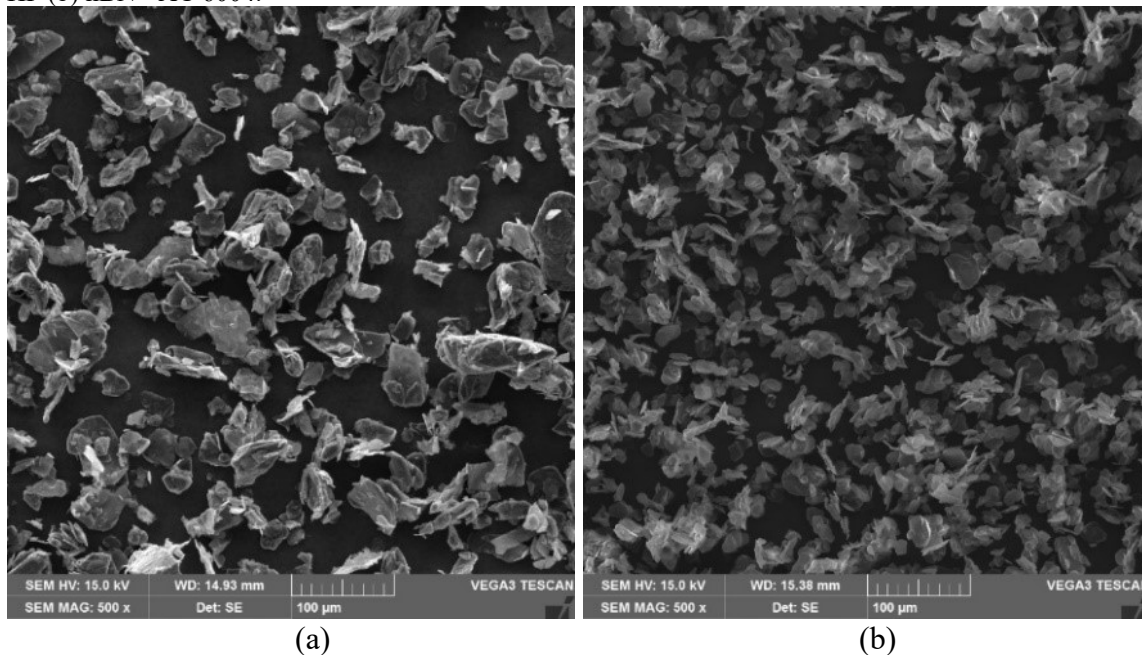
	Pó	Nome comercial	Fabricante	Tamanho de partícula (μm)
Matriz	Ferro	AHC 100.29	Höganäs	100 (d50)
	Grafite	UF4	Höganäs	< 6,10 (d50)
Granulado	hBN	AC 6004	Momentive	12 - 13 (média)
	Grafite	Micrograf 99545 HF	Nacional de Grafite	32,5 (d50)

Figura 4.1- Imagem dos pós utilizado na produção da matriz ferrosa: (a) pó de ferro puro AHC 100.29, (b) pó de carbono UF4.



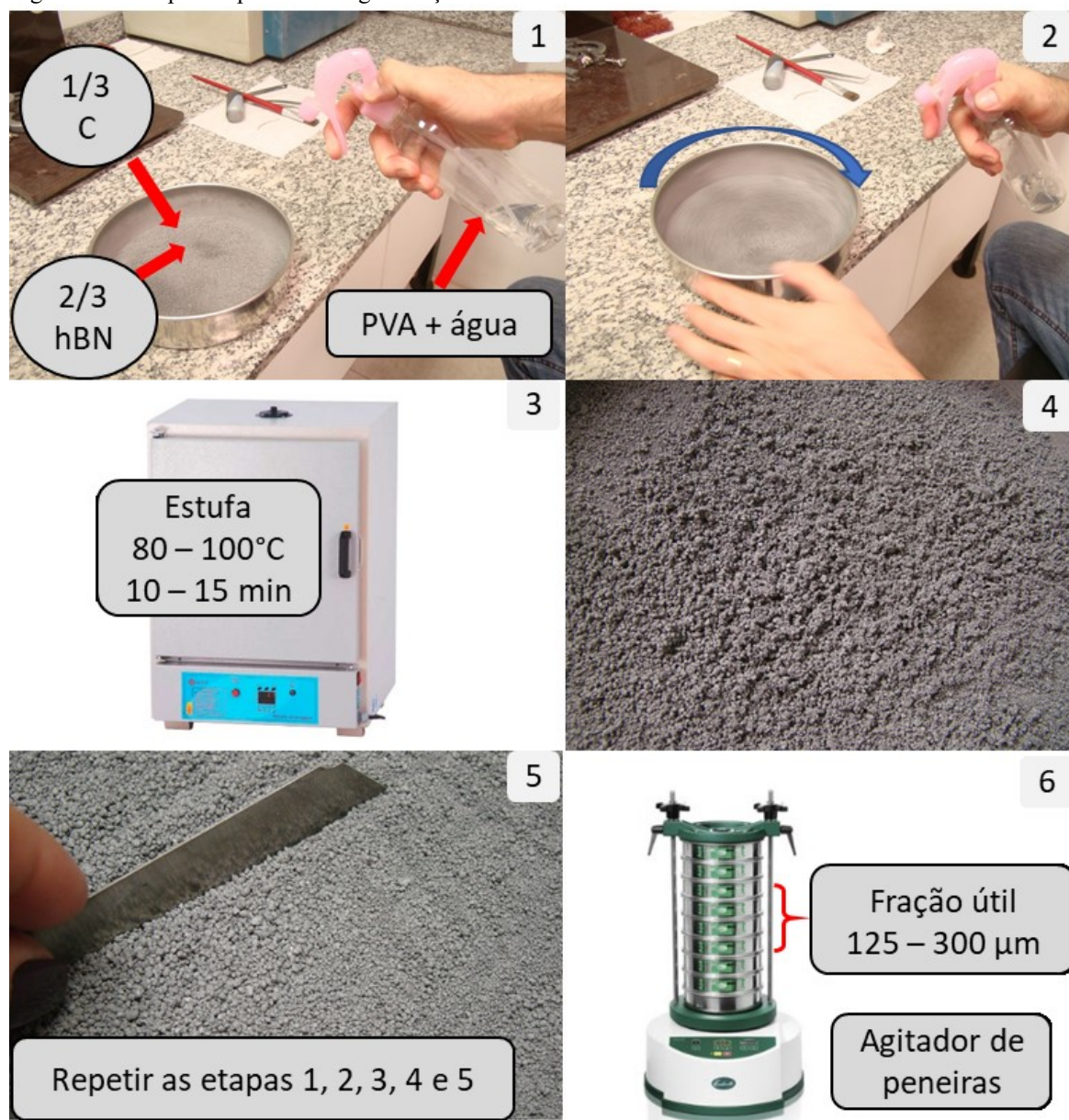
Para a produção do granulado foram utilizados pós de grafite e de hBN, além do polímero PVA. A descrição dos pós também está na Tabela 4.1. O pó de grafite Micrograf 99545 HF tinha pureza de 99,9% (dados do fabricante) e pó de hBN tinha formato lamelar. Já o polímero Poliacetato de Vinila (PVA) foi fornecido pela empresa Sigma, e teve como finalidade atuar como ligante entre os pós de grafite e hBN. Na Figura 4.2 são apresentadas as imagens dos pós utilizados.

Figura 4.2 - Imagem dos pós utilizados para a fabricação do lubrificante granulado (a) grafite - Micrograf 99545 HF (b) hBN - AC 6004.



O processo de granulação iniciou-se com a homogeneização dos pós de hBN e grafita, num misturador “Y” por 30 minutos, sem a adição de esferas de aço. Foi utilizado uma proporção de 1/3 de grafita para 2/3 de hBN. Concomitantemente, preparou-se uma solução aquosa de PVA com água destilada. A solução foi aquecida ($\sim 85^{\circ}\text{C}$) sob agitação até a total dissolução do polímero, e em seguida colocada em um frasco aspersor. A proporção de PVA utilizado foi de 4%, em relação a massa total do lubrificante (grafite e hBN). O processo de produção do granulado é ilustrado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Etapas do processo de granulação.



Para a produção dos grânulos a mistura de pós foi despejada em uma base de peneiras (1) onde era rotacionada enquanto a solução aquosa de PVA era borrifada sobre os pós (2). Esse

processo foi realizado até que a mistura de pós não absorvesse mais a solução, e que houvesse a formação de uma quantidade suficiente de grânulos. Na sequência a mistura era levada em estufa para secar (3). Após secagem, os grânulos maiores eram separados (4) e cominuídos com o auxílio de um estilete (5). As etapas de 1 a 5 foram repetidas diversas vezes, até que toda a solução fosse aspergida. Após a última secagem os grânulos não foram cominuídos. Por fim, para a obtenção da fração útil do granulado, este foi peneirado numa base agitadora por 5 min utilizando com a finalidade de conseguir o maior rendimento do granulado produzido mantendo a qualidade (DAMIN et al., 2017). A fração útil do granulado utilizado neste trabalho teve tamanho entre 125 e 300 μm . Essa fração útil foi estipulada em função do baixo rendimento do processo de granulação, que para faixas de tamanhos menores que 125 μm é menor. Ao final do processo, os grânulos produzidos foram levados ao MEV para verificar a blindagem e a formação dos mesmos. Todos os pós utilizados nessa etapa foram analisados por EDS e apresentaram percentual de oxigênio dentro dos limites estabelecidos pelos fornecedores.

4.1.2 Misturas e Compactação

Com a finalidade de diminuir o atrito entre as partículas de pó, e destas com a parede da matriz, foi adicionado 0,8 % em massa de amida AcraWax em todas as misturas. Os pós de ferro, carbono (C fino) e a amida foram misturados por 45 minutos num misturador tipo “Y” rotacionado a 35 rpm, com o uso de esferas. Já o lubrificante sólido granulado, devido a sua alta segregação na etapa de mistura, foi adicionado aos pós somente momentos antes da compactação. Isso foi realizado através de agitação manual com o auxílio de borrifos de álcool etílico P.A. para facilitar a aglutinação do granulado com os pós da matriz. Na Tabela 4.2 é apresentada a mistura produzida. Os percentuais de lubrificante utilizado (C grosso e hBN) foram definidos com base na literatura (HAMMES, 2013; MÔNEGO et al., 2018).

Tabela 4.2 – Mistura utilizadas na etapa de compactação.

Fe	C fino	C grosso	hBN
(%m)	(%m)	(%v)	(%v)
Balanço	0,6	2,5	5,0

As amostras foram compactadas em uma matriz uniaxial de duplo efeito, utilizando-se para isso uma prensa hidráulica (Gabrielli – L4 Press) aplicando uma pressão de compactação

de 600 MPa. Foram produzidas amostras com geometria cilíndrica de diâmetro de 19,8 mm e 3 mm de altura.

4.2 MATÉRIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO USANDO O LUBRIFICANTE PRODUZIDO *IN SITU*

4.2.1 Matérias-primas

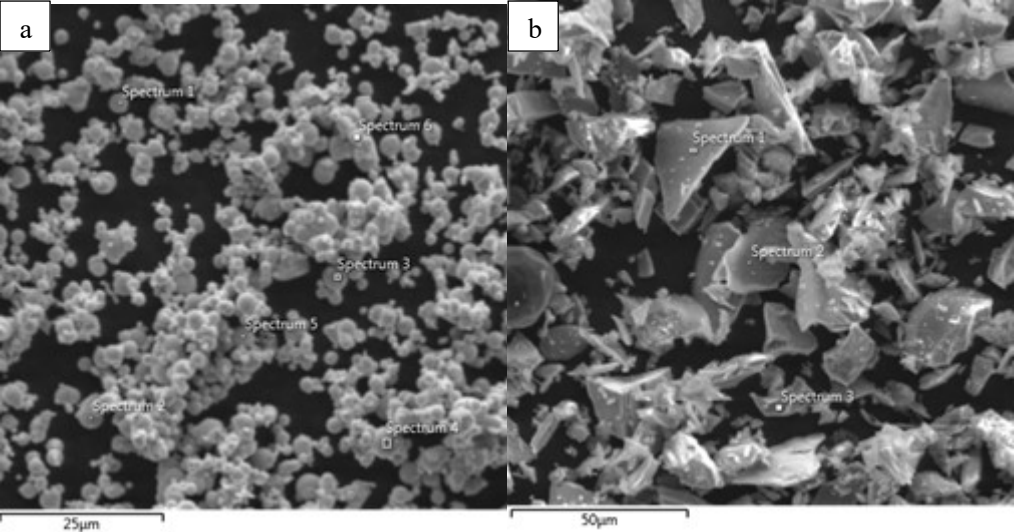
Os pós utilizados para a produção dos compósitos da etapa 2, via MPI, com matriz ferrosa, são mostrados na Tabela 4.3. O pó de ferro OM-CL tinha o teor máximo de oxigênio de 0,4 % e teor máximo de carbono de 0,9% (dados do fabricante).

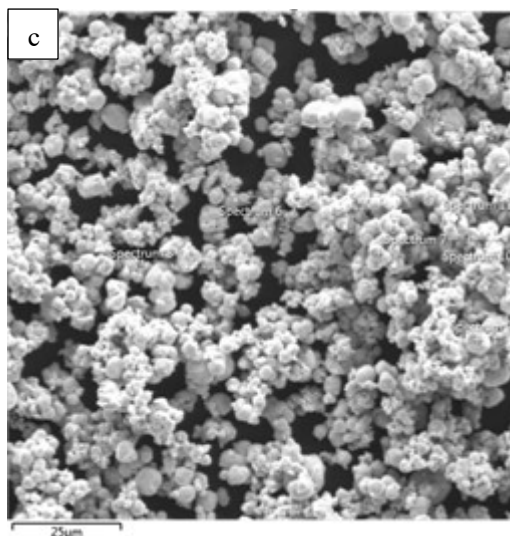
Tabela 4.3 - Pós utilizados na produção das amostras das etapas 2 e 3.

	Pó	Nome comercial	Fabricante	Tamanho de partícula (µm)	
Etapa 2	Fe	OM-CL	BASF	3,9 - 5,2 (d50)	Etapa 3
	SiC	800	Cobral Ltda	15 (médio)	
	Mo	H C Starck		4 - 8 (d50)	

Para a produção das amostras da etapa 3 também foi utilizado o pó de molibdênio H.C. Starck com 99,95% de pureza (dados do fabricante). A Figura 4.4 mostra a imagem dos pós utilizados. Os pós utilizados nessa etapa tiveram percentual de oxigênio analisado por EDS e apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pelos fornecedores.

Figura 4.4 – Imagens dos pós utilizados no processo MPI: (a) pó de ferro OM-CL, (b) pó de SiC, e (c) pó de molibdênio.





O carregamento sólido usado nesse estudo foi de 92 % em massa de pó metálico e cerâmico, e 8% em massa de ligante orgânico. O sistema de ligante orgânico escolhido foi do tipo multicomponentes e tem como componentes: polipropileno (42,67%), parafina (36,04%), poli (etileno-co-acetato de vinila) (16,52%), amida-graxa (4,5%) e anti-oxidante (0,25%).

4.2.2 Preparação das Misturas

A mistura dos componentes orgânicos (PP, EVA, amida-graxa, parafina e anti-oxidante) com a carga de pós foi realizada em misturador Winkworth modelo MZ05-19, em temperatura de 180 °C, a 70 rpm, por 60 minutos. A descrição das cargas de pós utilizadas está na Tabela 4.4, o valor de x dependerá dos resultados obtidos na etapa 2. O valor de 3% de SiC foi definido através da literatura (BINDER, 2009) que indicou que o valor de 3% apresentou os melhores resultados.

Tabela 4.4 - Misturas de pós utilizados no processo MPI. (Para as amostras das etapas 1 e 2 não foi utilizado o pó de molibdênio, já que o mesmo provinha do processo de enriquecimento).

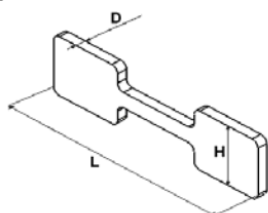
Grupo pertencente	Fe (%m)	SiC (%m)	Mo (%m)
Etapas 1 e 2	Balanço	3,0	—
Etapas 3	Balanço	3,0	x

Após a etapa de mistura, a massa de injeção foi triturada em um triturador de facas de marca Seibt, obtendo-se *pellets* para a alimentação na injetora.

4.2.3 Moldagem

Após a preparação das misturas e a obtenção dos *pellets*, foram produzidos corpos de prova (Figura 4.5) por meio de uma injetora modelo 320s da marca Arburg Allrounder, com força de fechamento de 50 toneladas.

Figura 4.5 - Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado na etapa de injeção. H: 19,0mm; D: 3,0mm; L: 69,8mm



Fonte: Binder (2009)

Os principais parâmetros empregados durante o processo de injeção estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Parâmetros de injeção.

Pressão de injeção (bar)	1000
Pressão de recalque ponto de apoio 1 (bar)	1200
Pressão de recalque ponto de apoio 2 (bar)	1200
Pressão de recalque ponto de apoio 3 (bar)	600
Pressão de recalque ponto de apoio 4 (bar)	600
Pressão de recalque ponto de apoio 5 (bar)	200
Pressão de fechamento do molde (bar)	250
Velocidade de injeção (mm/s)	30
Temperatura zona 1 (°C)	180
Temperatura zona 2 (°C)	185
Temperatura zona 3 (°C)	190
Temperatura zona 4 (°C)	195
Temperatura zona 5 (°C)	200

4.2.4 Remoção dos Ligantes

Devido ao sistema ligante utilizado ser do tipo multicomponentes, a remoção do mesmo foi realizada em duas etapas distintas. A primeira etapa foi a extração química que consistiu na exposição das amostras a um solvente químico, enquanto a segunda etapa foi realizada por extração térmica. Essa remoção seletiva do ligante teve como meta principal aumentar a taxa de extração da matéria orgânica do componente injetado.

Na etapa de extração química, o solvente utilizado foi o hexano de alta pureza aquecido a 55 °C. Nessa etapa os componentes foram imersos em hexano aquecido por 6 horas, para extrair a parafina presente no nas amostras.

Já a remoção térmica foi realizada por plasma, e tem como finalidade a remoção completa do PP e dos demais ligantes. A extração foi realizada sob condições controladas de aquecimento até a temperatura de 500° C sob um fluxo de 200 sccm (cm³/minuto). Os parâmetros utilizados nos processos de extração térmica são apresentados na Tabela 4.6

Tabela 4.6 – Parâmetros utilizados na remoção térmica dos ligantes.

T (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	t _{on} (μs)	Atmosfera
T _{amb} a 300	7,0	50	100%H ₂
300 a 500	1,0	100	100%H ₂
500 a T _{ps}	5,0	40	95%Ar/5%H ₂
T _{ps}	t	40	95%Ar/5%H ₂
Resfriamento	–	10	95%Ar/5%H ₂
Tensão: 400V Pressão: 1 Torr Fluxo: 200 sccm			

T_{amb}: temperatura ambiente

T_{ps}: temperatura de pré-sinterização (750 °C)

t: tempo de patamar (15 min)

4.3 SINTERIZAÇÃO E ENRIQUECIMENTO

O sistema experimental que foi utilizado na realização dos processos de sinterização e, sinterização e enriquecimento simultâneos, é mostrado na Figura 4.6. Este mesmo sistema foi utilizado para a extração de ligantes das amostras injetadas, e também no processo de revenido. O sistema basicamente é composto das seguintes unidades:

- Câmara de plasma;
- Fonte de plasma;
- Fonte de aquecimento resistivo auxiliar;
- Suporte para disposição das amostras;
- Bomba de vácuo;
- Controlador de pressão interna da câmara;

- Sistema de elevação para movimentação da câmara;
- Linhas de fornecimento dos gases;
- Controladores de fluxo para o ajuste da proporção da mistura de gases.

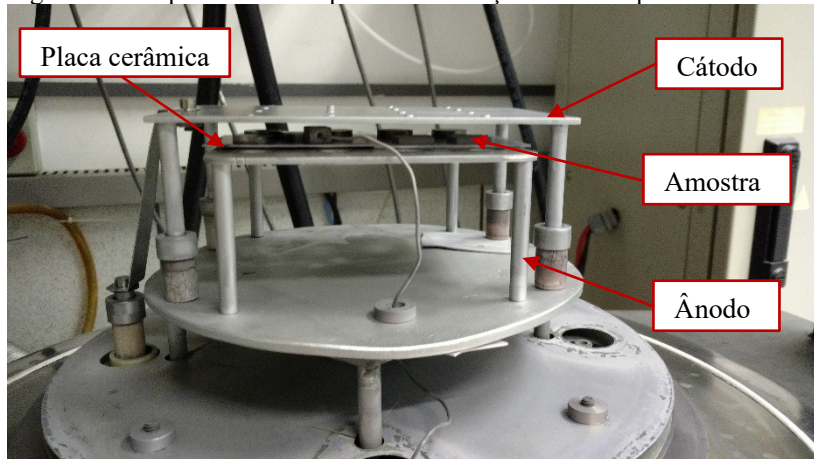
Figura 4.6 - O sistema experimental utilizado nos processos de sinterização e sinterização e enriquecimento simultâneo.



Fonte: Autor (2019).

Para todos os processos dentro do reator, foi utilizada a configuração ânodo-cátodo confinado estando as amostras sobre uma cerâmica, em potencial flutuante. A configuração interna do reator utilizada é apresentada na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Suporte utilizado para a sinterização com enriquecimento de superfície simultâneo.



Fonte: Autor (2019).

Para enriquecer compósitos autolubrificantes com Mo, foi utilizado um cátodo da liga TZM nos ciclos onde houve o processo de enriquecimento. Para os ciclos de extração térmica ou somente sinterização foi utilizado um cátodo de aço baixo carbono. A composição química da liga TZM é apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Composição química do cátodo.

Liga	Mo (%m)	Ti (%m)	Zr (%m)	C (%m)
TZM	99,4	0,5	0,08	0,02

Para atingir a meta e obter uma camada de 10 μm e com percentual de Mo entre 1,5 – 2%, foi recorrido a literatura onde vários autores estudaram o efeito de parâmetros de plasma (como tensão, tempo de plasma ligado e pressão) no processo de enriquecimento com molibdênio e outros elementos (BENDO, 2009; HAMMES, 2006; PAVANATI, 2006; CARDOSO, 2003; PAVANATI, 2007; LAWALL, 2001; MARCHIORI, 2007). Nessa literatura foram escolhidos alguns parâmetros e otimizados em teste preliminares (não mostrados aqui) para atingir o percentual de Mo desejado e chegou-se a seguintes condições de enriquecimento mostrados na Tabela 4.8. As condições de sinterização também foram obtidas de acordo com literatura e são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Parâmetros de processamento utilizados no trabalho.

Processo	T (°C)	t (min)	t _{on} (μs)	Pressão (Torr)	Tensão (V)	Atmosfera (%)	Fluxo (sccm)
Sinterização	1150	60	20	1,0	400	95Ar/5H ₂	240
Sinter. + Enriq.	1150	60	150	2,0	500	80Ar/20H ₂	240

O processo de sinterização e enriquecimento simultâneo será descrito ao longo do texto, a partir desse momento, somente com processo de enriquecimento, ou simplesmente enriquecimento. Isso será feito para facilitar a leitura do trabalho, já que toda vez que houve o processo de enriquecimento, no presente trabalho, houve obrigatoriamente o processo de sinterização concomitantemente.

4.4 CICLOS TÉRMICOS

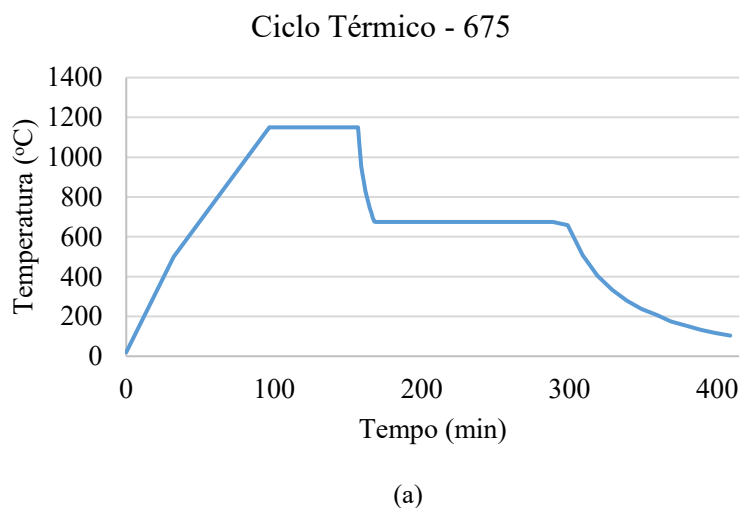
Como já discutido no capítulo 3, na etapa 2, as amostras passaram por 3 ciclos térmicos com condições de resfriamento diferentes após o patamar de enriquecimento/sinterização. Para isso foram realizados 3 tratamentos de enriquecimento para atender as 3 condições de resfriamento já propostas. Amostras sinterizadas também foram submetidas aos 3 ciclos térmicos para fins comparativos. A Tabela 4.9 apresenta um resumo das condições de resfriamento e a nomenclatura utilizada a partir deste momento.

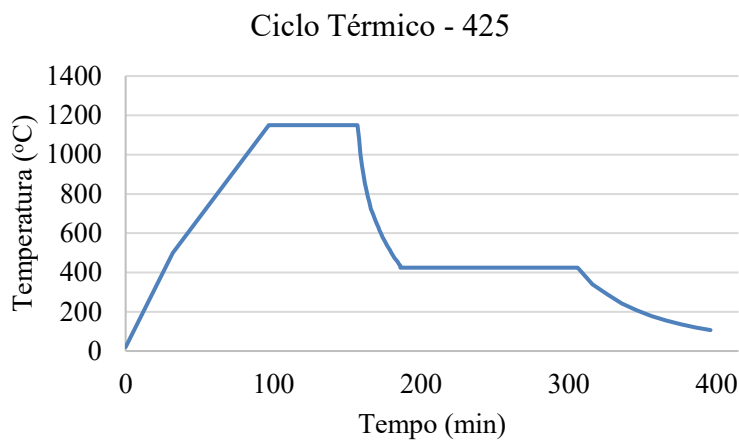
Tabela 4.9 – Ciclos térmicos de resfriamento utilizados e nomenclatura das amostras.

Processo	Condição de resfriamento após o patamar de 1150°C	Nomenclatura do ciclo térmico	Nomenclatura da amostra
Sinterização	Patamar a 675°C	675	S675
	Patamar a 425°C	425	S425
	Têmpera + revenido	TR	STR
Enriquecimento (Sinter. + Enriq.)	Patamar a 675°C	675	Mo675
	Patamar a 425°C	425	Mo425
	Têmpera + revenido	TR	MoTR

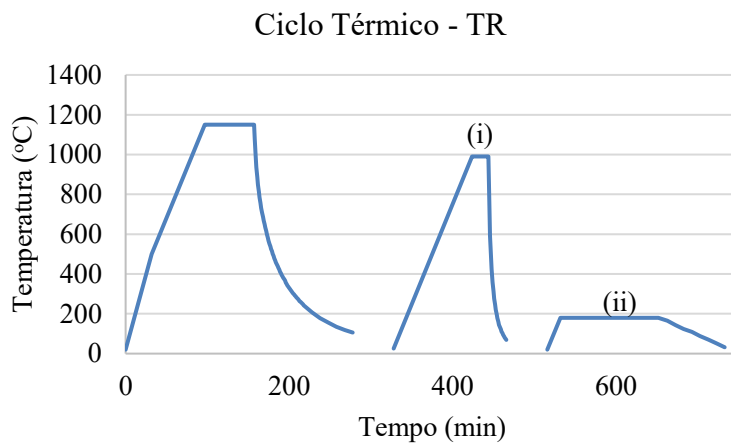
Os detalhes dos ciclos térmicos já foram discutidos no item 3.3 do capítulo 3, e agora são apresentados de forma esquemática na Figura 4.8. Observa-se que a etapa de aquecimento é igual para todos os casos, o que altera é a forma de resfriamento.

Figura 4.8 – Diagrama esquemático dos ciclos térmicos utilizados no trabalho. (a) ciclo térmico 675 com patamar a 675°C, (b) ciclo térmico 425 com patamar a 425°C, (c) ciclo térmico TR com resfriamento livre seguindo por (i) têmpera à 990°C e (ii) revenido à 180°C.





(b)



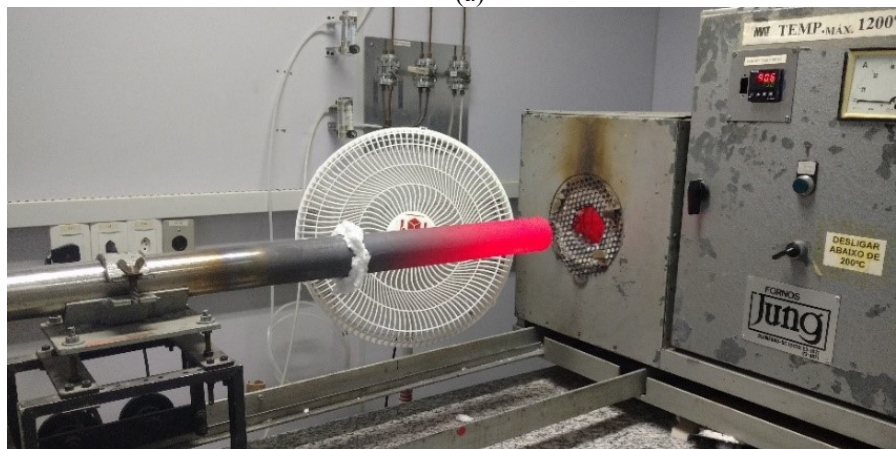
(c)

As amostras submetidas ao ciclo térmico TR foram temperadas e revenidas após os processos de sinterização (amostra STR) ou enriquecimento (amostra MoTR). Para realização do processo de têmpera foi necessário utilizar um forno tubular (Figura 4.9(a)). Optou-se pelo uso desse tipo de forno por ele possibilitar a retirada do tubo (local onde ficam as amostras) de dentro do forno após o término do patamar de austenitização (Figura 4.9(b)), e assim resfriá-lo rapidamente com o auxílio de ventiladores permitindo a realização da têmpera.

Figura 4.9- Forno tubular usado no processo de têmpera. (a) com o tubo dentro do forno (b) com o tubo fora do forno possibilitando o resfriamento com ventiladores.



(a)



(b)

Fonte: Autor (2018).

A Tabela 4.10 mostra os parâmetros usados para a realização do processo de têmpera no forno tubular.

Tabela 4.10 – Parâmetros usados no processo de têmpera utilizando o forno tubular.

Processo	T (°C)	t (min)	Pressão (atm)	Atmosfera (%)	Fluxo (l/min)
Têmpera	990	20	1,0	95Ar/5H ₂	1

Após o processo de têmpera as amostras foram submetidas ao revenido dentro do reator a plasma, a Tabela 4.11 mostra os parâmetros adotados nessa etapa do trabalho.

Tabela 4.11 - Parâmetros utilizados no processo de revenido dentro do reator a plasma.

Processo	T (°C)	t (min)	t _{on} (μs)	Pressão (Torr)	Tensão (V)	Atmosfera	Fluxo (sccm)
Revenido	180	120	10	0,6	400	80%Ar/20%H ₂	110

Depois de processadas, as amostras foram caracterizadas sob diversos aspectos. A descrição detalhada de cada um desses procedimentos está exposta no tópico a seguir.

4.5 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas quanto às suas microestruturas, suas propriedades tribológicas e mecânicas (microdureza) de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

4.5.1 Caracterização microestrutural

4.5.1.1 Preparação metalográfica

As amostras sinterizadas foram seccionadas utilizando uma máquina de corte com disco diamantado de baixa densidade. Em seguida as amostras foram embutidas com resina epóxi (Isofast – Struers) de alta dureza com o objetivo de minimizar o arredondamento das bordas das amostras. Após o embutimento as mesmas foram submetidas as etapas de lixamento, polimento (1 μm e 0,3 μm) e ataque químico (nital 2%). Para análise de porosidade a abertura dos poros foi realizada intercalando o ataque químico entre as duas etapas de polimento.

4.5.1.2 Microscopia óptica

As amostras embutidas foram caracterizadas por microscopia óptica, utilizando microscópio Leica DM 4000M LED com câmera digital acoplada (Leica DFC 450). As imagens foram obtidas com resolução de 2560 e 1920 pixels na vertical e horizontal, respectivamente.

4.5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise da microestrutura e da superfície das amostras foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura TESCAN Vega 3. Também foi utilizado uma microsonda de energia dispersiva de raios-X (EDS) (Oxford x-act), para a identificação e mapeamento de elementos químicos nas regiões de interesse das amostras. Para a realização dos perfis de composição química foram efetuadas ao menos 6 medidas para cada amostra. As imagens da superfície foram obtidas em diferentes aumentos, utilizando-se um detector de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE).

4.5.2 Difratometria de raios X

Para realizar a caracterização das fases presentes foi empregada a técnica de difratometria de raios-X, utilizando o difratômetro de raios-X PANalytical X'Pert PRO MPD com a geometria theta a theta, anodo de cobre e radiação $\text{K}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). O passo utilizado foi de $0,02^\circ$ com tempo de 10 segundos. A identificação das fases presentes nos espectros de raios-X foi feita com o auxílio do programa *X'Pert HighScore Plus 2.0* da PANalytical.

4.5.3 Microdureza

Em termos de análise mecânica foram realizados perfis de microdureza. O uso dessa técnica auxiliou na identificação das fases presentes bem como na identificação da faixa dureza adequada para o conjunto de propriedades tribológicas estabelecido nas metas desse trabalho (item 1.3). As medidas de microdureza foram realizadas por meio de um indentador Vickers empregando-se uma carga de 10 g em um microdurômetro Future-Tech FM-800 com tempo de espera de 15 segundos. Foram realizadas medidas de microdureza no topo e na seção transversal das amostras. Os ensaios foram realizados de acordo com as normas MPIF Standard 51 e 52.

4.5.4 Caracterização tribológica

Para a caracterização tribológica foi utilizado um tribômetro da marca CETR modelo UMT na configuração movimento alternado. Os ensaios tribológicos foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa foram realizados testes de deslizamento alternado com a finalidade de determinar a durabilidade da superfície conforme modelo proposto por (DE MELLO; BINDER, 2006). Neste estudo a durabilidade da superfície foi definida como o trabalho (N.m = força aplicada x distância de deslizamento) até que o valor do coeficiente de atrito (COF) exceda o valor de 0,2 e permaneça acima desse limite por pelo menos 7,5 m (BINDER, 2009), isto foi importante para evitar uma interrupção prematura do teste devido a flutuações no COF que pode ocorrer durante os incrementos da carga normal.

No ensaio de durabilidade foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Contra corpo: esfera de aço para rolamento AISI 52100, diâmetro 5 mm;
- Carga: em incrementos de 7 N em um intervalo de 10 min para determinar a durabilidade;
- Frequência: 2 Hz;

- Amplitude: 10 mm;
- Lubrificação: sem;
- Temperatura e umidade: ambientes;
- Atmosfera: ar

Os parâmetros medidos e monitorados ao longo do teste foram a frequência, a força normal e tangencial (em consequência, o coeficiente de atrito) e o potencial elétrico de contato (para indicar se há presença de compostos triboquímicos isolantes no contato). Para cada grupo de amostras foram realizados ao menos 4 ensaios.

A segunda etapa também foi realizada com testes de deslizamento alternado, mas usando uma carga normal constante de 7 N por 1 hora para obter o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste das amostras e dos contra corpos.

Amostras de ambos os processos (enriquecimento e sinterização) foram ainda caracterizadas topograficamente com o auxílio de um interferômetro óptico de luz branca tridimensional Zygo Newview 7300. Além disso, o interferômetro foi utilizado para medir o volume desgastado das amostras após os ensaios com carga constante. Os parâmetros usados no interferômetro para a obtenção dos dados são mostrados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Parâmetros utilizados no interferômetro óptico para os processos de caracterização topográfica e área desgastada.

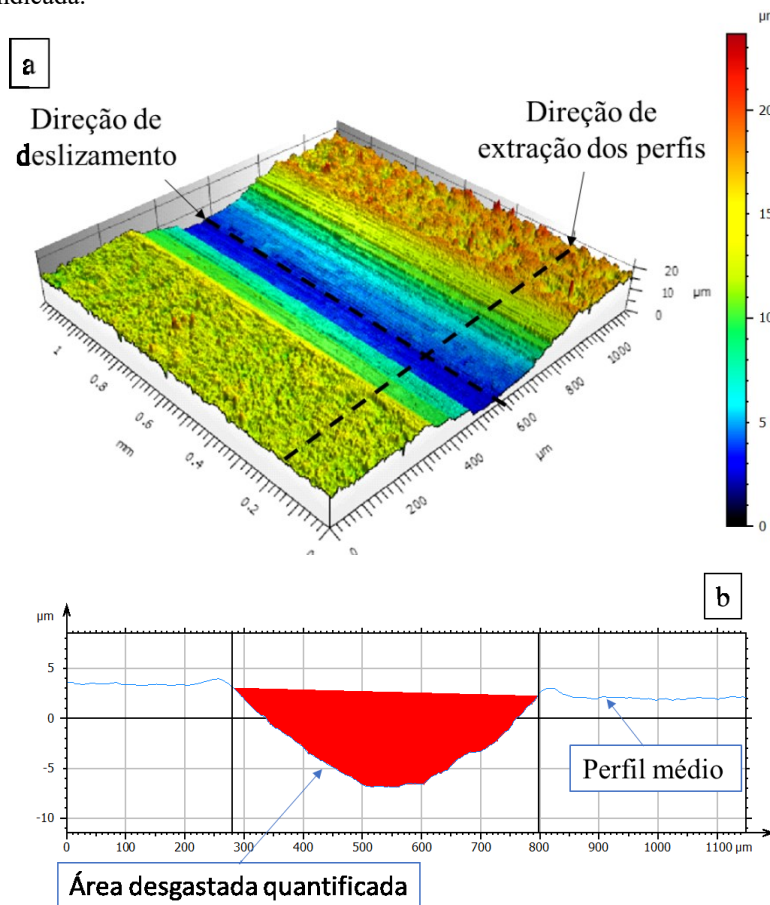
Processo	Caracterização topográfica	Volume desgastado
<i>Mini Mod</i>	3	3
Objetiva	20x	5x
<i>Image zoom</i>	2x	2x
<i>Overlap</i>	25%	25%
Área amostral (mm ²)	0,5 mm x 0,5 mm	1,15 mm x 12,00 mm
Altura de varredura	100 µm	100 µm

Os dados obtidos pela interferometria óptica foram analisados por meio do software de análise MountainsMap Universal 7.1 da Digital Surf. Para a análise topográfica da superfície digitalizada foram subtraídas a forma e a ondulação. Da rugosidade resultante foram obtidos os parâmetros topográficos de caracterização. Esta sequência de operações foi realizada de acordo com a norma ISO 16610-61, onde um filtro gaussiano de tamanho definido pelo usuário é

utilizado para separar a ondulação da rugosidade. No presente trabalho foi utilizado um filtro gaussiano de 80 μm .

Já o procedimento para quantificação do volume desgastado consistiu primeiramente na aquisição de dados de uma pista inteira, seguido pela remoção da forma no software Mountains Map. Após essa etapa houve a extração do perfil médio na direção transversal a direção de deslizamento, como indicado na Figura 4.10(a). O volume desgastado foi calculado a partir da área quantificada destacada no perfil médio, Figura 4.10(b), multiplicada pelo comprimento da pista (no caso, 10 mm).

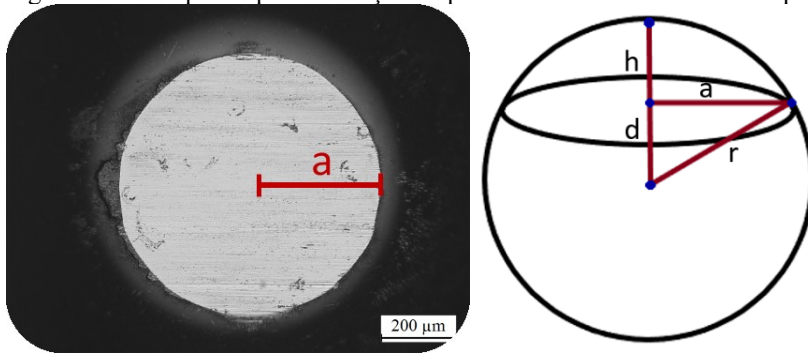
Figura 4.10 – Imagem esquemática da obtenção do volume desgastado: (a) projeção axonométrica indicando a direção de deslizamento e de extração dos perfis, (b) perfil médio considerando todos os perfis da pista na direção indicada.



Fonte: Autor (2019).

A análise do volume desgastado (ΔV) do contra corpo foi estimada por meio das Equações 1, 2 e 3 do volume da calota esférica ilustrada na Figura 4.11. O valor de “a” foi obtido por meio de microscopia óptica da esfera desgastada.

Figura 4.11 - Esquema para avaliação de perda de volume dos contra corpos.



Fonte: Autor (2019).

$$d = \sqrt{r^2 - a^2} \quad (1)$$

$$h = (r - d) \quad (2)$$

$$\Delta V = \frac{\pi h}{6} (3a^2 + h^2) \quad (3)$$

A análise da taxa de desgaste, tanto da amostra quanto do contra corpo, foi obtida por meio da equação 4.

$$Q = \Delta V / L \cdot F_N \quad (4)$$

Onde Q é a taxa de desgaste, L o comprimento total percorrido e F_N a força normal aplicada.

Para avaliar os possíveis valores espúrios encontrados nos ensaios de durabilidade e taxa de desgaste foi utilizado o critério de Chauvenet (TAYLOR, 2012).

4.5.5 Espectroscopia micro-Raman

Análises de Espectroscopia μ Raman (Renishaw inVia micro-Raman com um laser de argônio, 514 nm) foram realizadas para caracterizar as estruturas formadas nas marcas de desgaste. Em todos os espectros de medição, três acumulações foram realizadas com um tempo de aquisição de 55 s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES - ETAPA 1

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com o estudo preliminar da escolha do lubrificante utilizado no presente trabalho. Este capítulo visa a escolha do lubrificante que apresente os melhores resultados após a etapa de enriquecimento, ou seja, um lubrificante que não fique totalmente recoberto pelo processo de enriquecimento. Para isso dois tipos de lubrificantes foram avaliados: (i) grafite recoberto com hBN formando um lubrificante granulado e (ii) nódulos de grafita gerados pela dissociação *in situ* do SiC (lubrificante gerado *in situ*).

5.1 ESTUDO PRELIMINAR DA ESCOLHA DO LUBRIFICANTE

Para a escolha do lubrificante que melhor se adapta ao processo, foi realizado um ciclo único de enriquecimento, onde foram processadas ao mesmo tempo, as amostras com o lubrificante granulado e o gerado pela dissociação *in situ* do SiC. Amostras somente sinterizadas, com os dois tipos de lubrificantes, também foram produzidas para fins comparativos. As misturas utilizadas já foram descritas no capítulo 4, mas são apresentadas novamente para facilitar a análise (Tabela 5.1). As amostras injetadas por utilizarem o pó de ferro OM-CL já partem com um percentual de carbono igual a 0,6% nas amostras. Os parâmetros de enriquecimento e sinterização também são mostrados novamente na Tabela 5.2. O resfriamento das amostras ocorreu dentro do reator a plasma e procedeu-se de forma livre e contínua, a partir do desligamento da resistência ao término do tempo de patamar.

Tabela 5.1 - Misturas utilizadas na etapa 1.

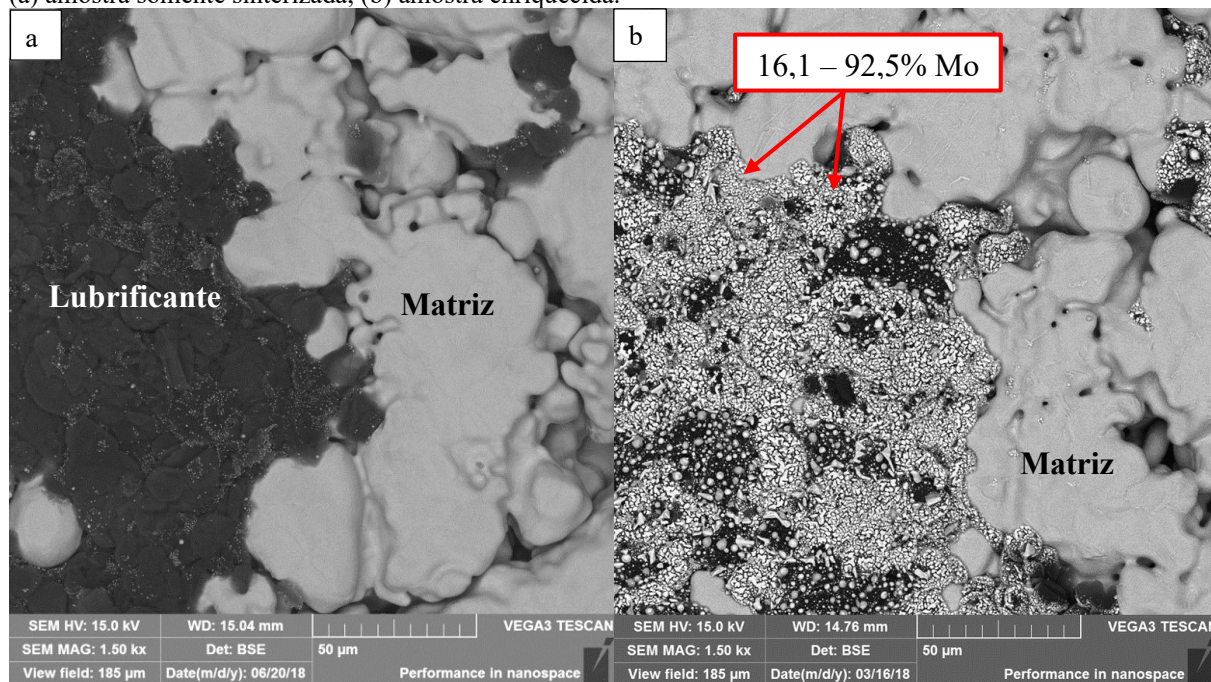
Tipo de lubrificante usado	C fino (%massa)	C grosso (%volume)	hBN (%volume)	SiC (%massa)	Fe (%massa)
Granulado	0,6	2,5	5,0	–	Balanço
<i>In situ</i>	0,6	–	–	3,0	Balanço

Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados no processamento das amostras da etapa 1.

Processo	T (°C)	t (min)	t _{on} (µs)	Pressão (Torr)	Tensão (V)	Atmosfera (%)	Fluxo (sccm)
Sinterização	1150	60	20	1,0	400	95Ar/5H ₂	240
Enriquecimento (Sinter. + Enriq.)	1150	60	150	2,0	500	80Ar/20H ₂	240

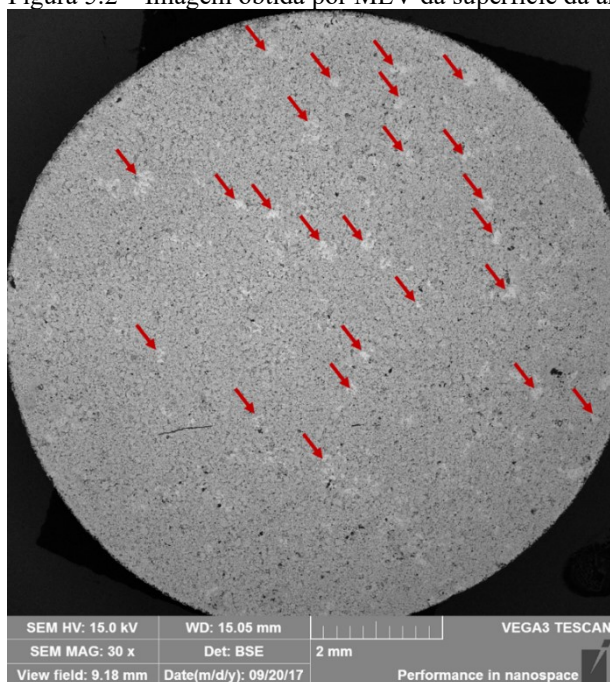
A Figura 5.1 (a) mostra a superfície da amostra que fez o uso de lubrificante granulado, após o processo de sinterização somente. A imagem BSE mostra claramente 2 regiões: uma clara e outra escura. A matriz é a região clara por ser composta por elementos de alto número atômico. Já o lubrificante, por ser composto por elementos de baixo número atômico, é a região escura.

Figura 5.1 – Imagem obtida via MEV da superfície da amostra que fez o uso do lubrificante na forma granulada. (a) amostra somente sinterizada, (b) amostra enriquecida.



A Figura 5.1(b) mostra a superfície da amostra com o lubrificante granulado após o processo enriquecimento (sinterização e enriquecimento simultâneo). Observa-se que na amostra enriquecida (Figura 5.1 (b)) o lubrificante parece ter sido recoberto com algum elemento de alto peso atômico, nesse caso possivelmente o Mo. A análise química por EDS realizada nessa região confirmou esta suposição, foram medidos percentuais de Mo entre 16,1 e 92,5% em massa sobre os estoques de lubrificante granulado. Esse recobrimento dos estoques de lubrificante pelo Mo ocorreu de forma aleatória e espalhada por toda a superfície da amostra, como pode ser observado na Figura 5.2, onde são observadas regiões mais claras indicadas pelas setas.

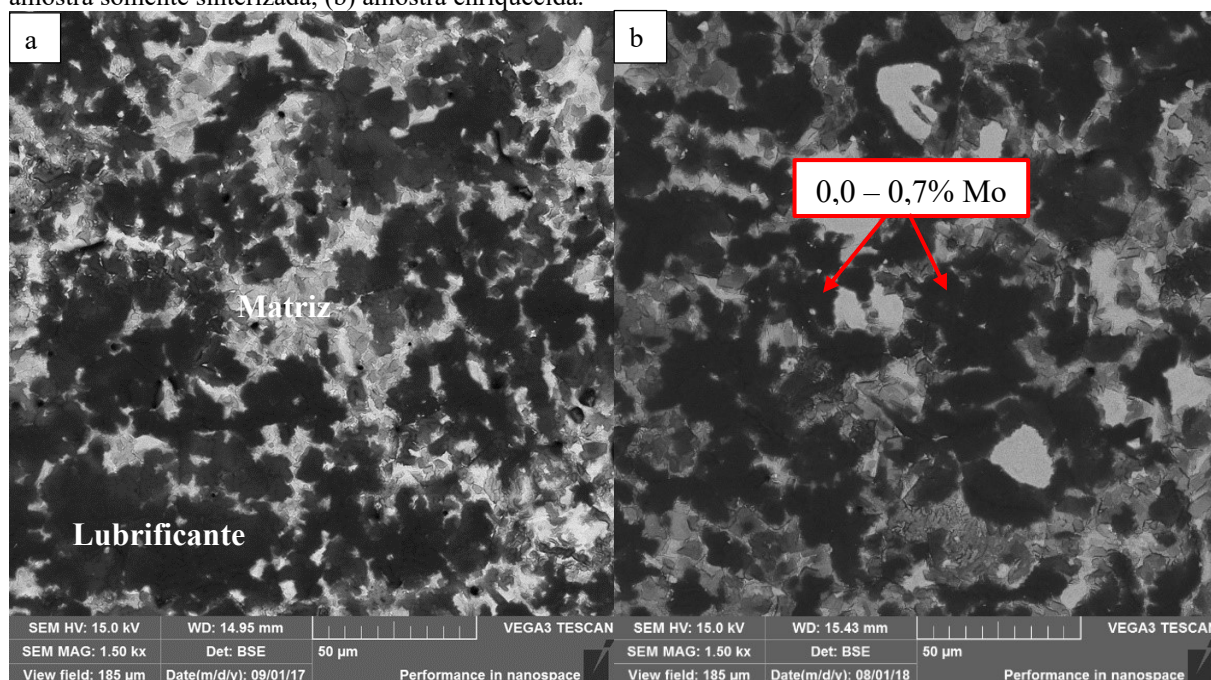
Figura 5.2 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra que usou o lubrificante granulado.



A Figura 5.3(a) mostra a superfície da amostra que fez o uso do lubrificante gerado *in situ* após o processo de sinterização. Novamente o lubrificante sólido é a região escura. Já a Figura 5.3(b) apresenta a superfície da amostra com o lubrificante *in situ* após o processo de enriquecimento. Nesta amostra não se observa grande acúmulo de Mo nas regiões escuras, as quais representam a fase lubrificante. Esse fato foi corroborado pela análise de EDS que mostrou percentuais pequenos de Mo (0,0 – 0,7%) sobre os estoques de lubrificante sólido.

Uma explicação para isso consiste no tamanho do lubrificante. Para o caso granulado tem-se estoques de lubrificante entre 125 – 300 μm , já para os nódulos de grafita obtidos pela dissociação *in situ* do SiC o lubrificante tem em média 10 μm . No caso do lubrificante *in situ* os nódulos de grafita são pequenos e bem distribuídos ao longo da superfície da amostra, o que permite que o Mo consiga ser solubilizado de forma mais eficiente para a matriz (e o interior da amostra) quando comparado com o lubrificante granulado. Desta forma, ao contrário das amostras com o lubrificante granulado, nas amostras com o lubrificante *in situ* houve um recobrimento menor do lubrificante pelo elemento enriquecedor, o que a princípio mantém a função principal do componente, que é ser um compósito autolubrificante.

Figura 5.3 – Imagem obtida por MEV e EDS da superfície da amostra que fez o uso do lubrificante *in situ*. (a) amostra somente sinterizada, (b) amostra enriquecida.



Uma outra característica observada nas imagens por MEV das superfícies das amostras, é a distribuição do lubrificante pela matriz. Nota-se que para a amostra com o lubrificante gerado *in situ* Figura 5.3, o mesmo fica bem melhor distribuído do que para a amostra que utilizou o lubrificante granulado Figura 5.1. Essa característica é um indicativo que a segregação do granulado pode prejudicar as propriedades mecânicas e tribológicas do material: a) gerando descontinuidades em algumas partes da matriz, devido ao excesso de lubrificante, o que resulta em menor resistência mecânica do compósito; b) e em outras partes, a distribuição dos reservatórios de lubrificante é irregular, o que dificulta o fornecimento de lubrificante.

A partir das análises da superfície por MEV e EDS, foi possível identificar que o lubrificante sólido que apresentou o menor recobrimento após o enriquecimento e a melhor distribuição ao longo da amostra foi o lubrificante obtido pela dissociação *in situ* do SiC (nódulos de grafita). Desta forma, o presente estudo será focado, a partir deste momento, em amostras onde os reservatórios de lubrificante sólido foram obtidos pela dissociação do SiC.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES - ETAPA 2

Neste capítulo são apresentados os resultados dos compósitos autolubrificantes enriquecidos, ou não, com molibdênio produzidos via moldagem de pós por injeção. São apresentados os resultados das análises estruturais e microestruturais dos diferentes ciclos térmicos de resfriamento, bem como, os resultados tribológicos e de microdureza além de análises topográficas.

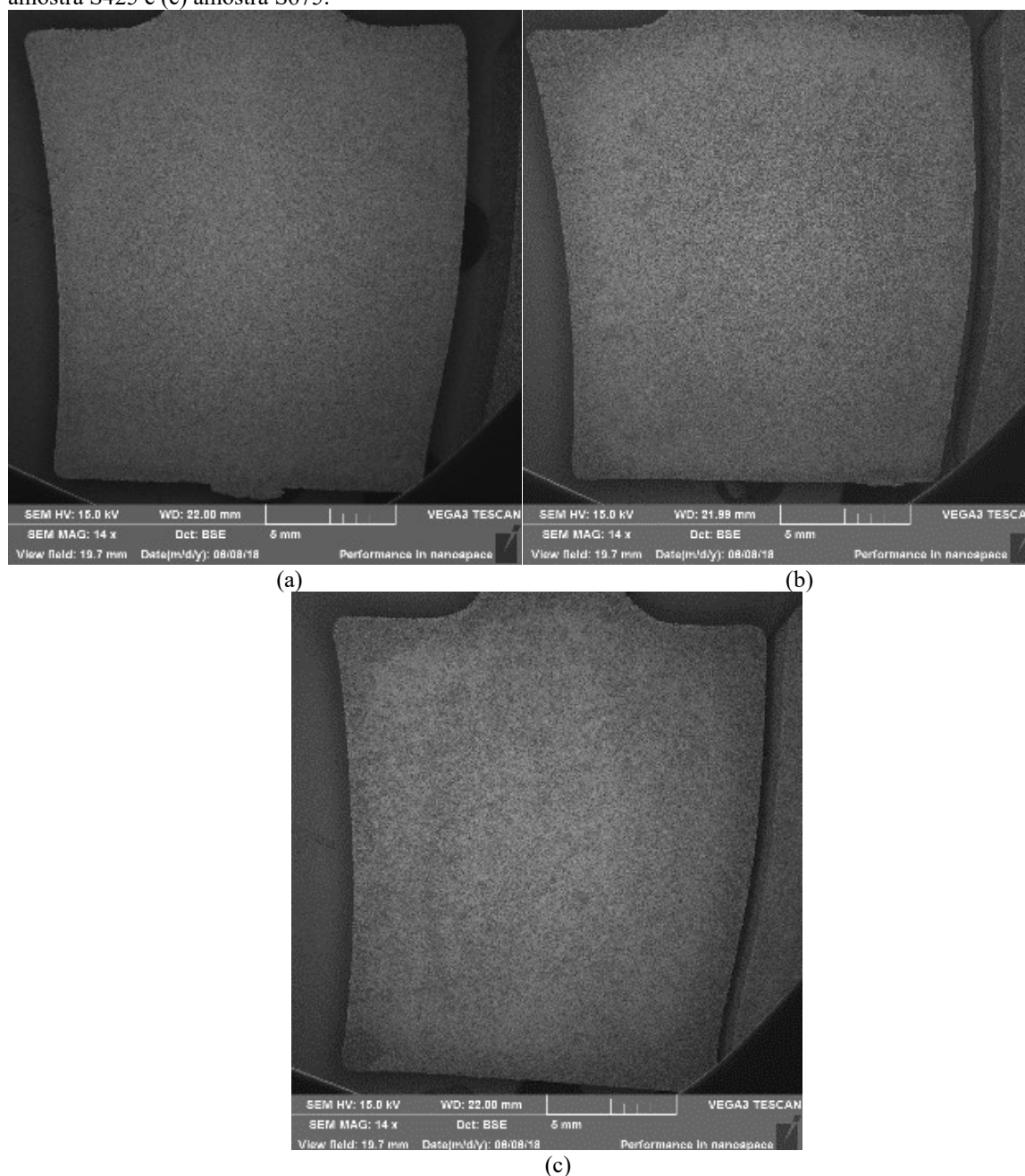
6.1 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES ENRIQUECIDOS COM MOLIBDÊNIO

Tendo escolhido o lubrificante *in situ* para a segunda etapa do trabalho, novas amostras foram produzidas com a mesma composição química da etapa anterior, obtendo assim amostras de Fe+0,6C+3SiC. Durante o processo de enriquecimento as amostras sofreram ciclos térmicos de resfriamento de acordo com a Tabela 4.9 e a Figura 4.8. Amostras somente sinterizadas também foram processadas da mesma maneira para fins comparativos. Para facilitar a leitura, as amostras e os respectivos ciclos térmicos de resfriamento realizados neste trabalho foram identificados de acordo com a nomenclatura apresentada na Tabela 4.9.

6.1.1 Estudo da superfície

A Figura 6.1 mostra a superfície das amostras sinterizadas obtidas por MEV usando um detector de elétrons retroespalhados (BSE). É possível verificar que há homogeneidades de composição química ao longo da superfície dessas amostras, indicando desta forma, que o processo de injeção produziu amostras sem segregação, ou seja, com composição química homogênea.

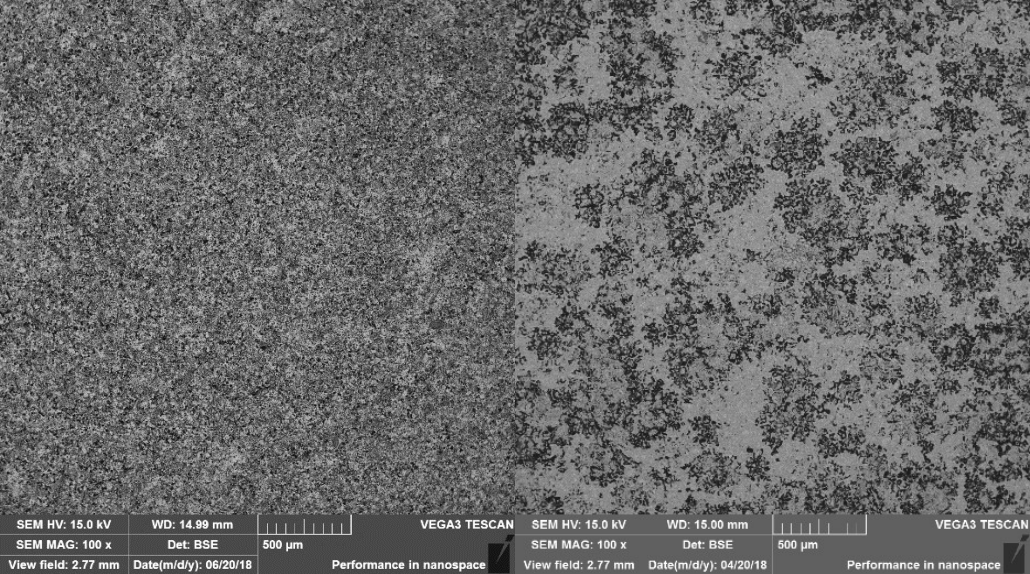
Figura 6.1 – imagens da superfície das amostras sinterizadas obtidas via MEV (BSE). (a) Amostra STR, (b) amostra S425 e (c) amostra S675.



Essa homogeneidade da composição química das amostras sinterizadas é bem ilustrada na Figura 6.2 (a), (c) e (e) onde é possível notar que as amostras apresentam o mesmo padrão na superfície, com a grafita bem distribuída ao longo da amostra.

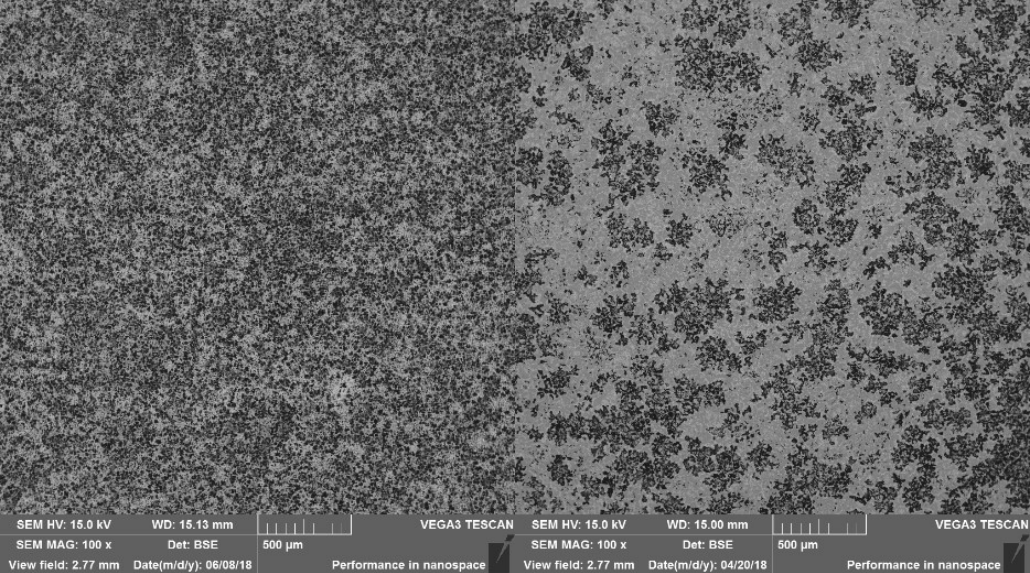
Nas amostras enriquecidas houve uma diferença entre a superfície da amostra Mo675 e as demais amostras (MoTR e Mo425). Isto é bem exemplificado na Figura 6.2 (b), (d) e (f) onde é possível observar para a amostra Mo675 a formação de aglomerados mais claros com ampliação de 100 vezes, dando indícios que a amostra Mo675 apresenta, na superfície, uma maior quantidade de molibdênio que as demais amostras (MoTR e Mo425).

Figura 6.2 – Imagens das superfícies das amostras obtidas via MEV (BSE).



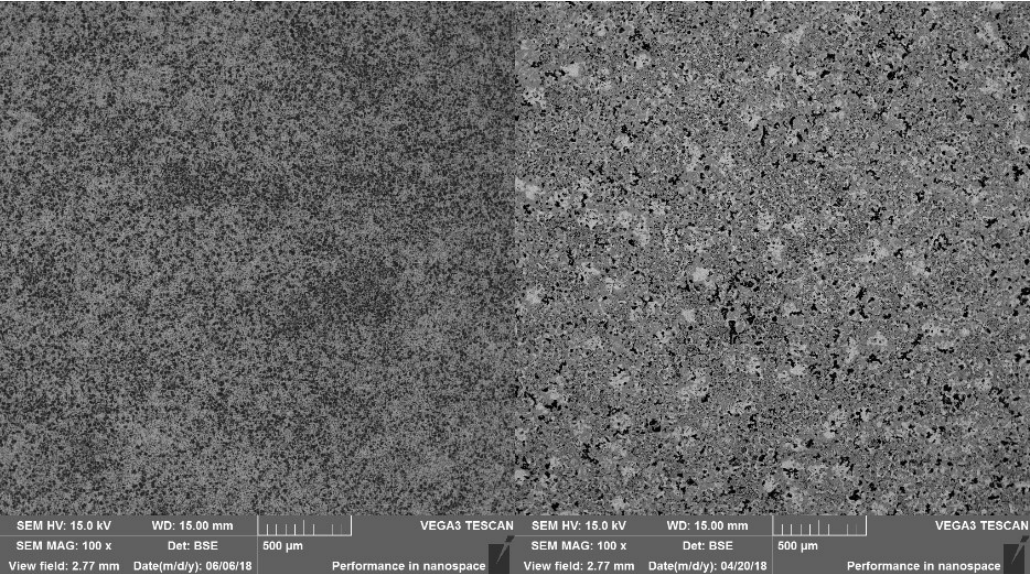
(a) STR

(b) MoTR



(c) S425

(d) Mo425

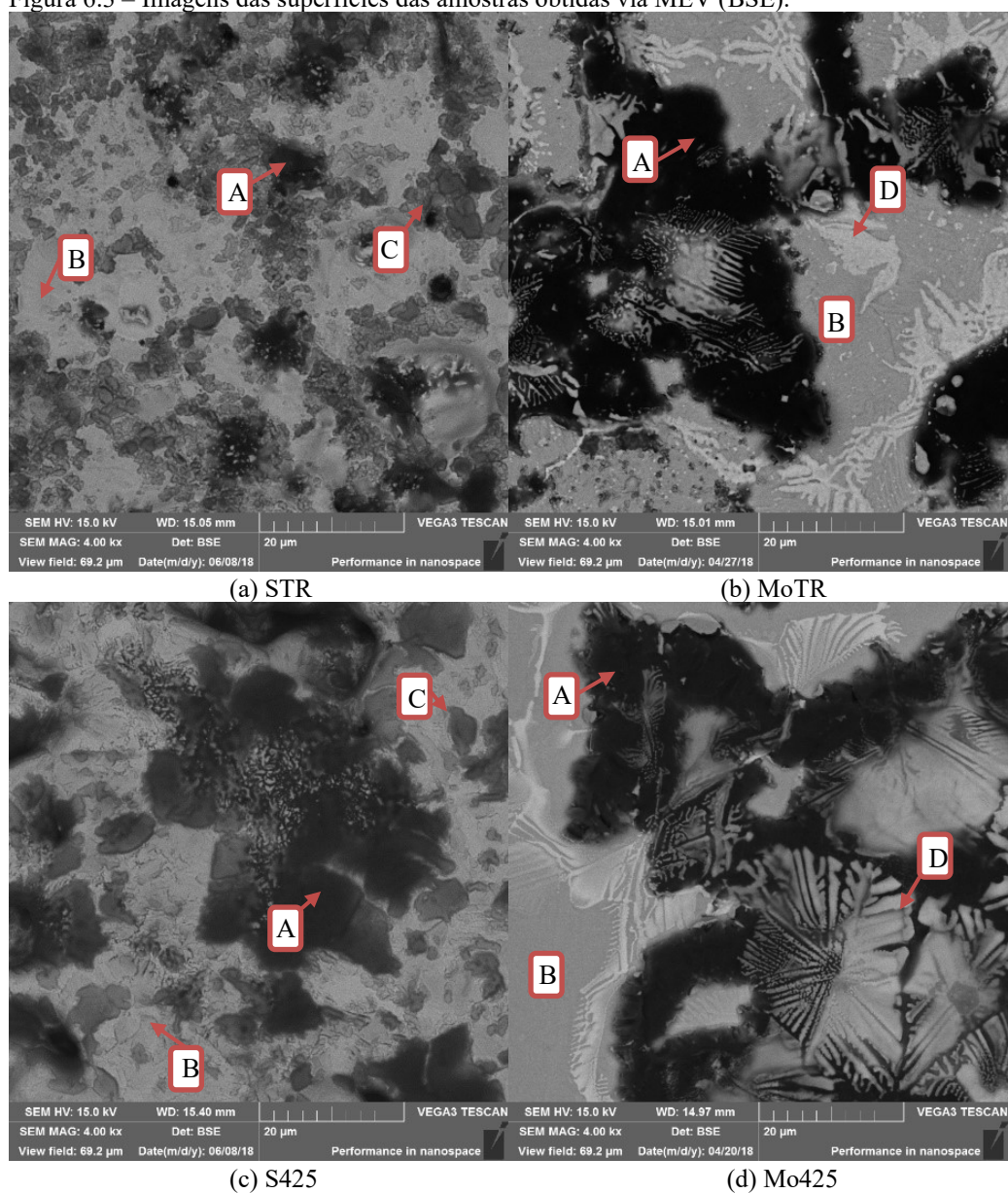


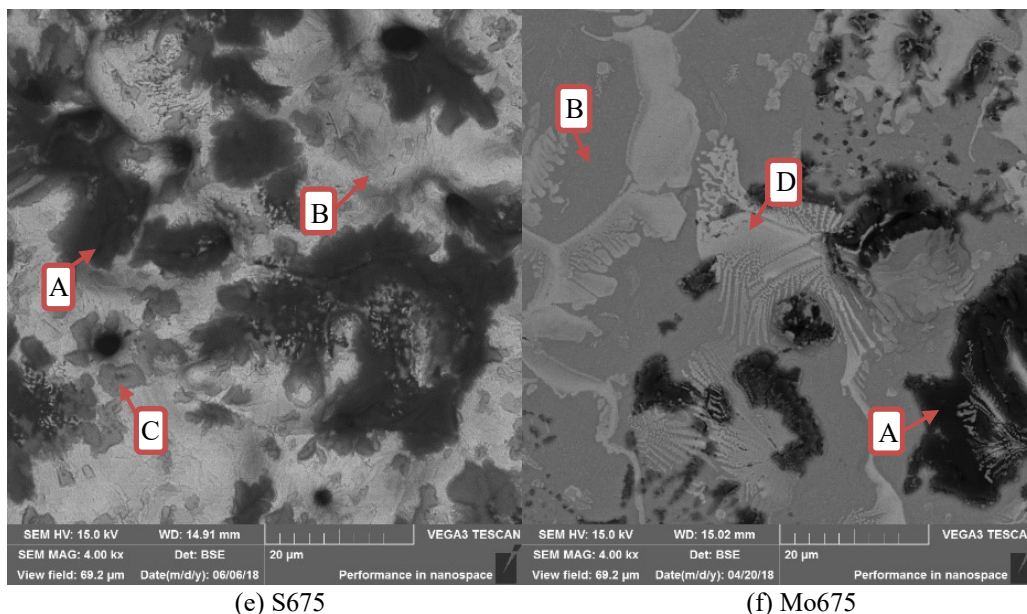
(e) S675

(f) Mo675

A Figura 6.3 mostra com mais detalhes as superfícies das amostras estudadas no presente trabalho. Nas amostras somente sinterizadas observa-se três regiões: uma escura (A), uma cinza claro (B) e outra cinza escuro (C). De acordo com as análises de EDS a região mais escura é rica em carbono e é onde o lubrificante sólido se encontra, a região cinza claro é a matriz, já região cinza escuro apresenta um pouco mais de carbono do que a matriz. Para as amostras enriquecidas, as regiões (A) e (B) permanecem e ainda surge uma nova região (D), mais clara que a matriz, já evidenciada na Figura 6.2 (f), rica em molibdênio. As três regiões das amostras enriquecidas foram analisadas via EDS e os resultados são apresentados na Tabela 6.1.

Figura 6.3 – Imagens das superfícies das amostras obtidas via MEV (BSE).





Na Tabela 6.1 somente são apresentados resultados de EDS das amostras enriquecidas com o intuito de avaliar o panorama de enriquecimento, ou seja, o percentual de molibdênio sobre as diferentes regiões da amostra.

Tabela 6.1 – Percentual de molibdênio encontrado na superfície das amostras de acordo com a região analisada. Resultados obtidos por EDS.

Região	Valor mínimo	Valor máximo	% Mo Média	Desvio padrão
Amostra MoTR				
Sobre o lubrificante (A)	0,3	1,3	0,6	± 0,3
Sobre a matriz (B)	1,4	3,9	2,0	± 0,6
Sobre a região mais clara (D)	19,3	43,0	28,4	± 6,0
Amostra Mo425				
Sobre o lubrificante (A)	1,0	1,8	1,2	± 0,3
Sobre a matriz (B)	2,9	3,8	3,3	± 0,3
Sobre a região mais clara (D)	23,3	66,9	49,6	± 17,4
Amostra Mo675				
Sobre o lubrificante (A)	1,2	9,7	3,2	± 2,7
Sobre a matriz (B)	4,4	5,4	4,7	± 0,4
Sobre a região mais clara (D)	33,6	53,0	46,2	± 9,0

Os resultados indicam que apesar das três amostras terem sido substituídas aos mesmos parâmetros de enriquecimento, na superfície, os percentuais de molibdênio variaram. Desta forma, isso é um indicativo de ter havido um enriquecimento heterogêneo entre os ciclos. A amostra MoTR foi a que apresentou os menores percentuais de molibdênio independente da

região analisada (A, B ou D). Já a amostra Mo675 foi a que apresentou os maiores percentuais de molibdênio tanto sobre a região do lubrificante sólido quanto da matriz.

A Tabela 6.2 apresenta a composição típica completa da fase clara (região D) encontrada na superfície das amostras enriquecidas. Observa-se percentuais altos de Mo e Fe. Já o percentual de carbono apresentado não apresenta um valor confiável devido a limitação do EDS em realizar microanálise em elementos de baixo número atômico.

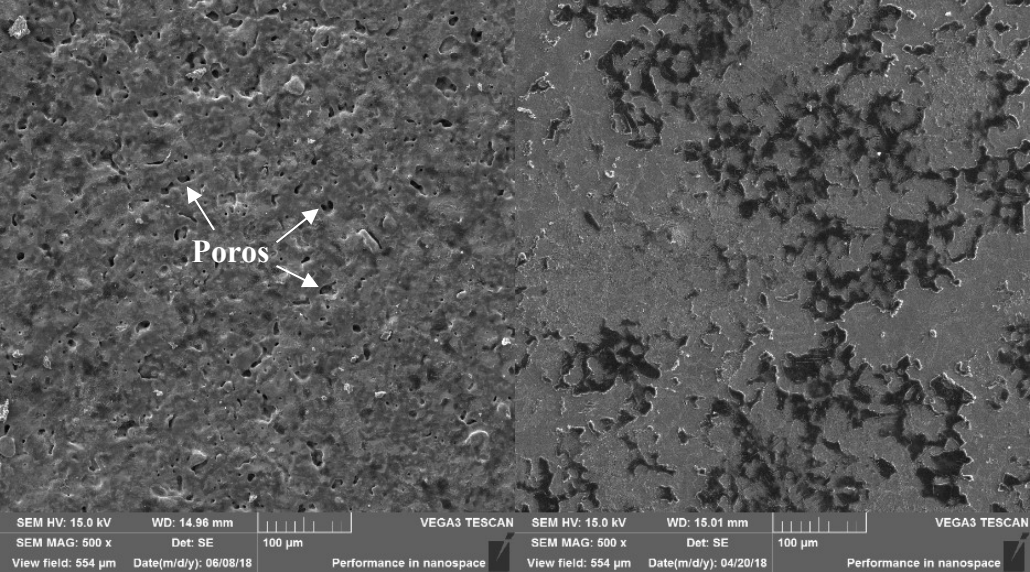
Tabela 6.2 - Composição química típica da fase clara encontrada na superfície das amostras enriquecidas.

% em massa	Mo	Fe	C	Si
Região clara	$53,9 \pm 10,7$	$38,2 \pm 8,8$	$5,3 \pm 4,9$	$1,7 \pm 1,6$

Outros trabalhos que utilizaram a técnica de enriquecimento com molibdênio já apresentaram percentuais de Mo próximos aquele indicado na Tabela 6.2. Dois exemplos são os trabalhos realizados por Pavanati (2006) e por Andrade (2017). Pavanati (2006) observou-se a formação de uma camada (Figura 2.16) com percentuais de Mo por volta de 57% em massa e atribuiu esse resultado ao carboneto misto $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ encontrado no espectro de DRX e também pelo fato da estequiometria ser razoavelmente similar à do carboneto. Andrade (2017) também encontrou o mesmo carboneto misto no espectro de DRX, o qual associou a formação de uma fina camada na superfície com composição 52,2Mo-37,9Fe-8,0C, muito próxima a apresentada na Tabela 6.2. Os percentuais exatos esperados de cada elemento de acordo com a estequiometria do $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ foram calculados e são de 61,6%Mo, 35,9% Fe e 2,5%C. Correlacionando os dados da Tabela 6.2 com a composição química prevista pela estequiometria, e os dados experimentais obtidos por Pavanati (2006) e Andrade (2017), há indícios que a fase mais clara das amostras enriquecidas (Figura 6.3 regiões D) seja composta pelo carboneto misto $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$. Maiores discussões sobre isso serão realizadas ao longo do trabalho.

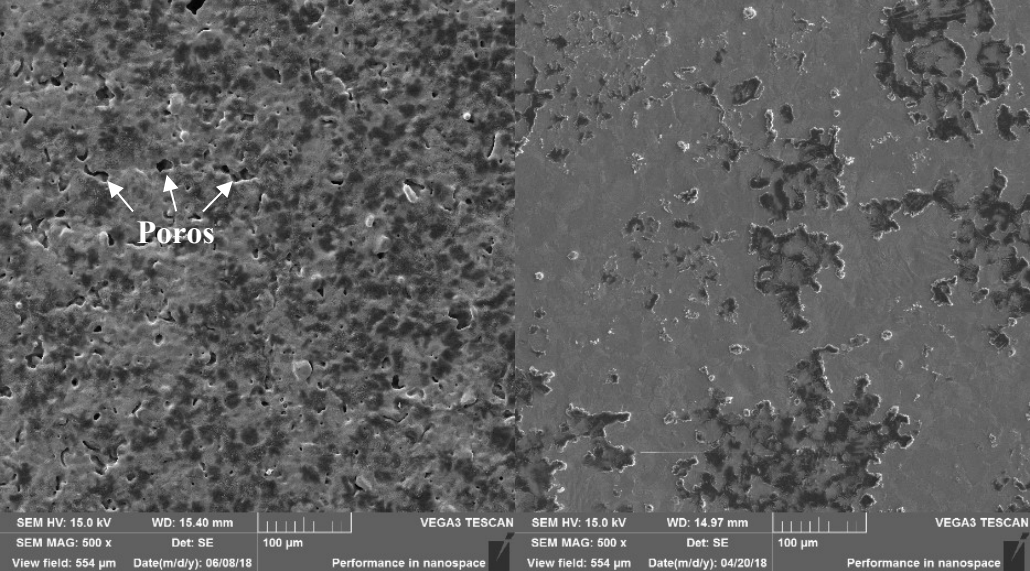
Imagens de MEV utilizando um detector de elétrons secundários foram realizadas com o intuito de observar a topografia a porosidade superficial das amostras. A Figura 6.4 apresenta as imagens de todas as amostras.

Figura 6.4 – Imagens das superfícies das amostras obtidas via MEV (SE).



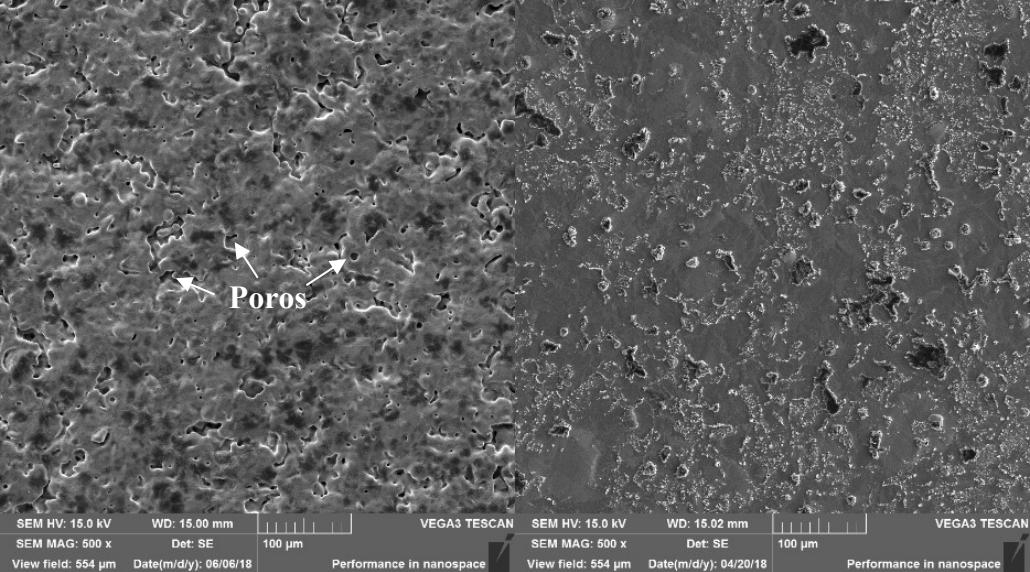
(a) STR

(b) MoTR



(c) S425

(d) Mo425



(e) S675

(f) Mo675

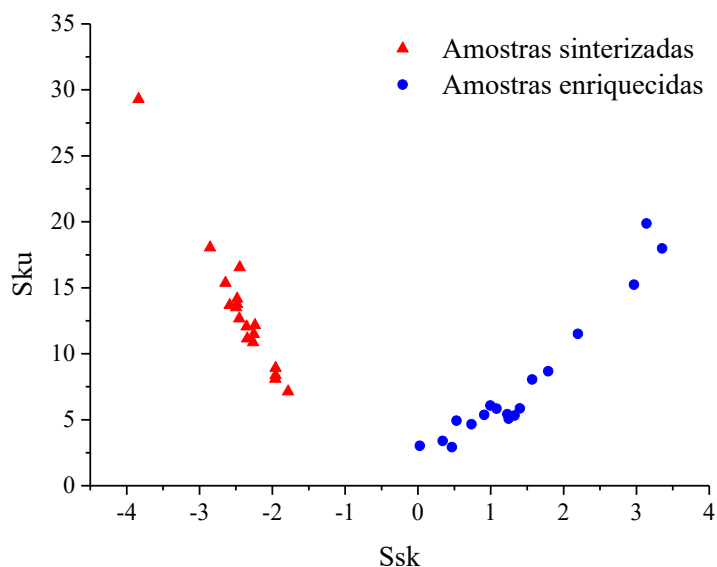
Visualmente observa-se que a topografia das amostras sinterizadas (STR, S425 e S675) semelhantes entre si, apresentando poros na superfície. Já para as amostras enriquecidas (MoTR, Mo425 e Mo675) a presença de poros visíveis na superfície é menor sendo quase não identificados em algumas amostras.

Uma análise da superfície das amostras também foi realizada por interferometria de luz branca. Para cada condição (STR, S425, S675, MoTR, Mo425 e Mo675) foram realizadas 6 medidas topográficas em 2 amostras diferentes. Os resultados são apresentados na Figura 6.5.

O parâmetro S_{sk} representa o grau de simetria das alturas da superfície em relação ao plano médio. Se o valor de S_{sk} for positivo ($S_{sk} > 0$) indica a predominância de picos, já um valor negativo ($S_{sk} < 0$) indica uma estrutura de vales (GADELMAWLA et al., 2002). O parâmetro S_{ku} , conhecido como curtose da superfície. Uma superfície com $S_{ku} > 3$ indica a presença de picos altos e vales profundos, já uma superfície com vales e picos discretos apresenta $S_{ku} < 3$ (GADELMAWLA et al., 2002)

Os resultados topográficos apresentados na Figura 6.5 complementam o que as imagens de MEV já indicaram. As amostras sinterizadas tem predominância de vales ($S_{sk} < 0$), devido aos poros, e que esses vales são profundos ($S_{ku} > 3$). Já as amostras enriquecidas têm predominância de picos ($S_{sk} > 0$), poucos poros, sendo que os picos presentes são altos ($S_{ku} > 3$).

Figura 6.5 - Domínios característicos da superfície das amostras sinterizadas e enriquecidas dentro do espaço morfológico de S_{sk} - S_{ku} .

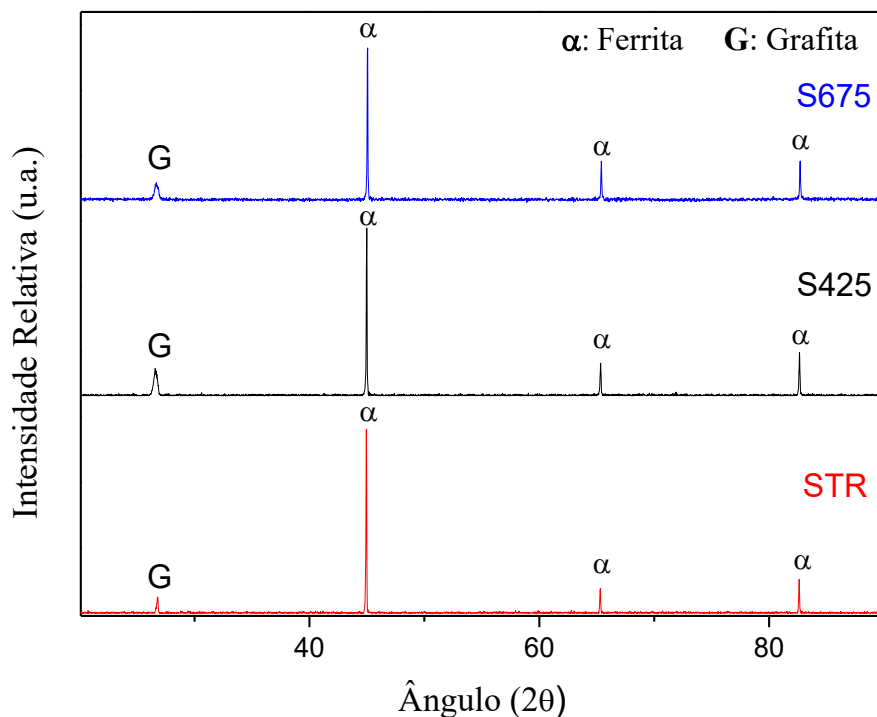


A menor quantidade de poros nas amostras enriquecidas em relação as sinterizadas é atribuída ao próprio processo de enriquecimento. Para a realização deste processo são utilizados parâmetros com maior energia que propiciam a densificação do material, como maior tensão e pressão aplicada e maior tempo de plasma ligado, que, por sua vez, estão diretamente ligados a taxa de deposição de molibdênio nas amostras. Desta forma o enriquecimento está preenchendo a porosidade do material pelo acúmulo de Mo em regiões com raio de curvatura grande (poros). Esse resultado concorda com os apresentados por Cardoso (2003) no qual verificaram a redução de poros na superfície com o aumento da tensão aplicada no processo de enriquecimento de amostras compactadas.

6.1.2 Análise estrutural

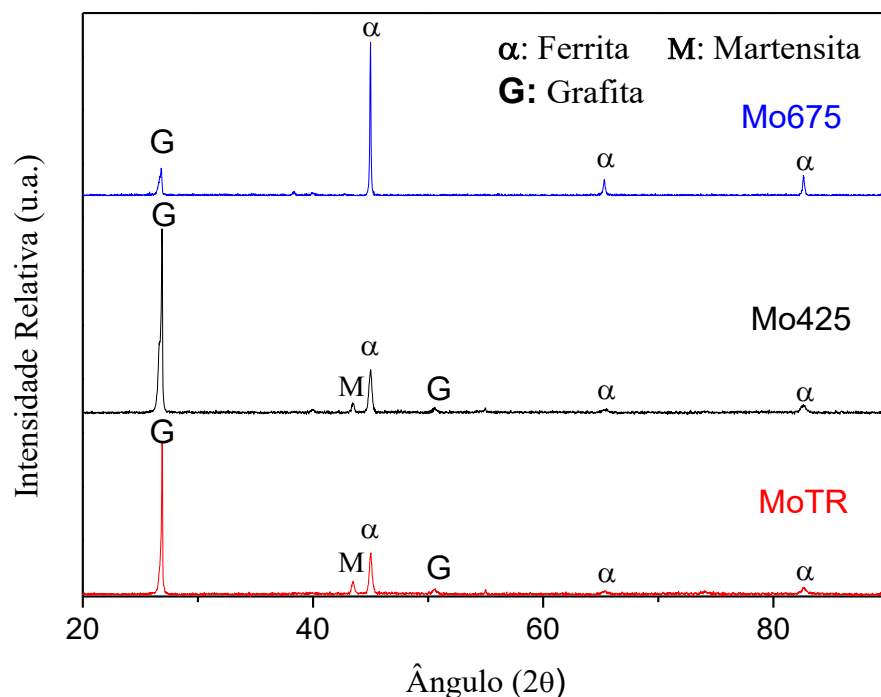
Os difratogramas das amostras STR, S425 e S675 são mostrados na Figura 6.6. Os resultados mostram que todas as amostras apresentaram as mesmas fases: ferrita (JCPDS 01-087-072) e grafita (JCPDS 01-075-2078). Esses resultados corroboram ao apresentado por Binder et al. (2016) que verificou a presença destas fases para a mesma liga utilizada. Segundo os autores, a formação de nódulos de grafita é devido a dissociação do SiC e a formação de uma barreira de difusão devido à estabilização da fase α -Fe pelo silício.

Figura 6.6 - Difratogramas de raios X das amostras STR, S425 e S675.



A Figura 6.7 mostra os difratogramas das amostras MoTR, Mo425 e Mo675. Como era esperado, para as três amostras são observados picos referentes a ferrita e grafita, que são fases relacionadas ao volume do material. Além disso, para as amostras MoTR e Mo425 houve o surgimento do pico correspondente a fase martensita (JCPDS 00-0440-1293).

Figura 6.7 - Difratogramas de raios X das amostras MoTR, Mo425 e Mo675.



A presença da martensita nas amostras MoTR e Mo425 está diretamente relacionada aos ciclos térmicos de resfriamento que estas amostras sofreram e será discutido detalhadamente nos próximos tópicos.

6.1.3 Estudo microestrutural da secção transversal

Antes de iniciar a discussão sobre as microestruturas das amostras enriquecidas ou não, primeiramente são apresentados os resultados da análise química realizada via EDS para dar embasamento a discussão microestrutural.

6.1.3.1 Análise via EDS

Para as amostras sinterizadas a composição química no volume da amostra e no volume próximo a superfície é o mesmo já que essas amostras não passaram por nenhum processo de enriquecimento. Desta forma, a composição química da matriz nessas amostras após o processo de dissociação total do SiC (aproximadamente 2 % em massa de Si e 1% em massa de C), no patamar de sinterização, fica estimada como: $\text{Fe}+0,6\text{C}+2\text{Si}$. Análises química via EDS foram realizadas na secção transversal e verificaram que o percentual de silício na matriz fica muito próximo a esse valor (entre 1,6 e 2,2%). Já o percentual de carbono não pode ser devidamente quantificado.

Já para as amostras que passaram pelo processo de enriquecimento houve alterações na composição química do volume próximo à superfície. Para avaliar essas alterações, foi realizado o perfil de composição química nessas amostras, que é apresentado na Tabela 6.3. Essa tabela apresenta somente as concentrações de molibdênio, já que o volume permanece constante, sendo que a profundidade 0 μm corresponde ao percentual de molibdênio da matriz na superfície das amostras. Observa-se que os perfis da secção transversal das 3 amostras têm comportamentos similares, ou seja, apresentam uma redução gradual do percentual de molibdênio na matriz à medida que se afasta da superfície. Nos apêndices A ao D são apresentados os perfis de concentração de Mo na forma de gráficos.

Tabela 6.3 - Perfil de composição química das amostras enriquecidas.

Profundidade (μm)	Amostra MoTR		Amostra Mo425		Amostra Mo675	
	% Mo Médio	Desvio padrão	% Mo Médio	Desvio padrão	% Mo Médio	Desvio padrão
0	2,0	$\pm 0,6$	3,3	$\pm 0,3$	4,7	$\pm 0,4$
2	1,9	$\pm 0,3$	2,1	$\pm 0,5$	2,1	$\pm 0,3$
4	2,0	$\pm 0,5$	1,7	$\pm 0,4$	1,8	$\pm 0,6$
6	1,7	$\pm 0,4$	1,6	$\pm 0,4$	1,5	$\pm 0,5$
8	1,8	$\pm 0,3$	1,5	$\pm 0,3$	1,4	$\pm 0,3$
10	1,6	$\pm 0,2$	1,2	$\pm 0,1$	1,3	$\pm 0,3$
15	1,4	$\pm 0,4$	1,1	$\pm 0,1$	1,1	$\pm 0,2$
20	1,1	$\pm 0,4$	1,1	$\pm 0,3$	0,9	$\pm 0,4$
25	1,1	$\pm 0,3$	0,7	$\pm 0,1$	0,7	$\pm 0,1$
30	0,9	$\pm 0,4$	0,9	$\pm 0,1$	0,6	$\pm 0,4$
40	0,6	$\pm 0,4$	0,5	$\pm 0,2$	0,2	$\pm 0,2$
50	0,4	$\pm 0,2$	0,3	$\pm 0,2$	0,2	$\pm 0,1$
75	0,1	$\pm 0,1$	0,2	$\pm 0,2$	0,1	$\pm 0,2$

De modo a estimar a composição química nominal das amostras enriquecidas, o percentual médio de molibdênio das amostras foi calculado levando em conta as observações a seguir:

- 1) Nos testes preliminares (não mostrados aqui) a profundidade máxima da pista de desgaste à carga constante de 7N foi de 6,04 μm ;
- 2) O perfil de concentração se manteve praticamente constante entre 2 e 10 μm ; e,
- 3) Concentração de Mo na superfície é muito alta e decai rapidamente em profundidades menores que 1 μm .

Acredita-se que a média da concentração de molibdênio encontrada no perfil entre 2 e 10 micrometros das amostras é uma boa estimativa para a composição nominal da região enriquecida. Desta forma a composição química das amostras enriquecidas fica:

MoTR: Fe+0,6C+2Si+1,8Mo

Mo425: Fe+0,6C+2Si+1,6Mo

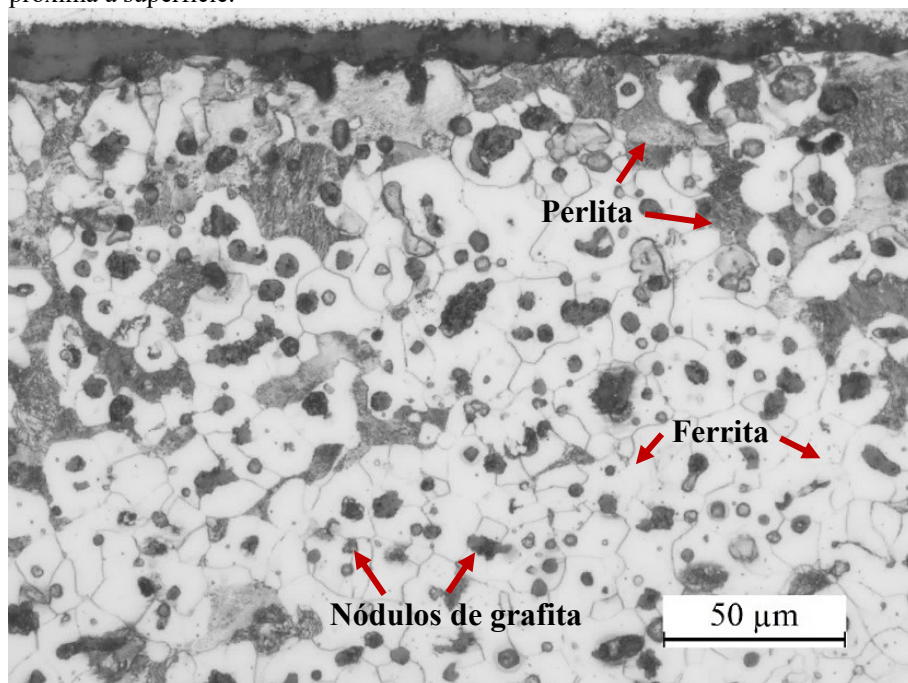
Mo675: Fe+0,6C+2Si+1,6Mo

Observa-se que apesar de ter havido um indicativo que o enriquecimento foi heterogêneo devido aos diferentes percentuais de Mo da superfície entre as amostras (Tabela 6.1), nota-se que isso não ocorreu na secção transversal e que os percentuais de Mo na matriz estão próximos entre as diferentes amostras. Isso foi comprovado pela estimativa da composição química nominal que apontou uma diferença de apenas 0,2% ($1,8\% - 1,6\% = 0,2\%$) entre os percentuais de Mo entre as amostras.

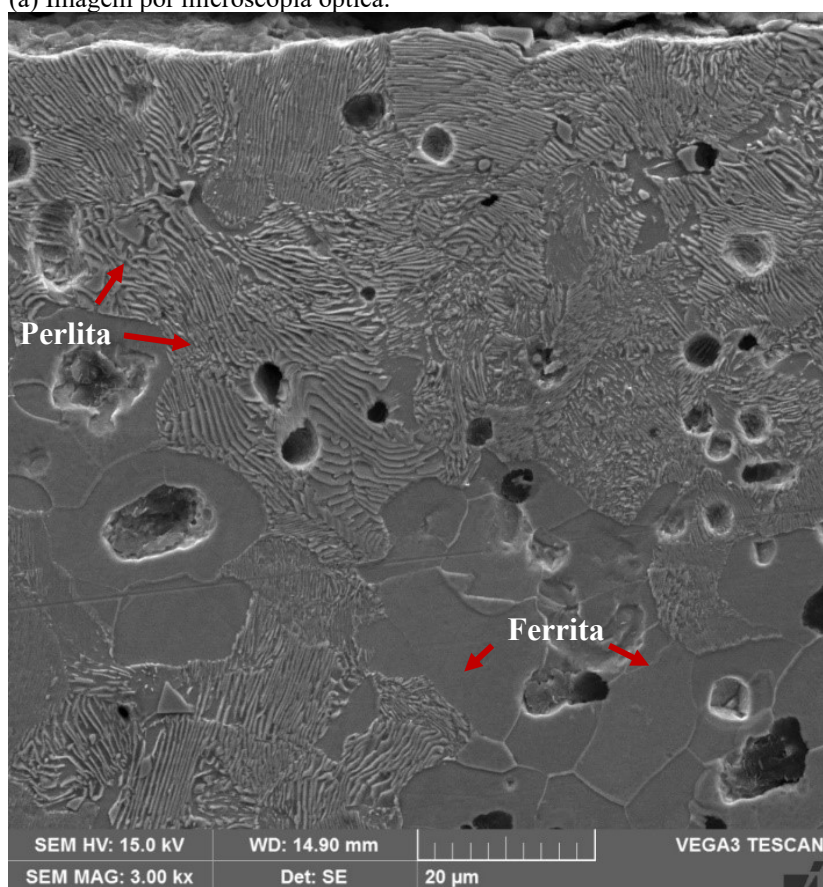
6.1.3.2 Análise por microscopia óptica e eletrônica de varredura

As Figura 6.8, Figura 6.10 e Figura 6.12 apresentam as imagens obtidas via microscopia óptica e eletrônica de varredura, respectivamente, para as amostras que passaram somente pelo processo de sinterização. Na Figura 6.8 observa-se que a amostra STR apresenta uma microestrutura constituída por ferrita, perlita e nódulos de grafita. A presença de perlita nessa amostra é devido ao processo de resfriamento que a mesma sofreu e pode ser prevista por meio do diagrama TTT apresentado na Figura 6.9.

Figura 6.8 – Imagem da seção transversal da amostra STR em que observa-se a formação de perlita na região próxima à superfície.

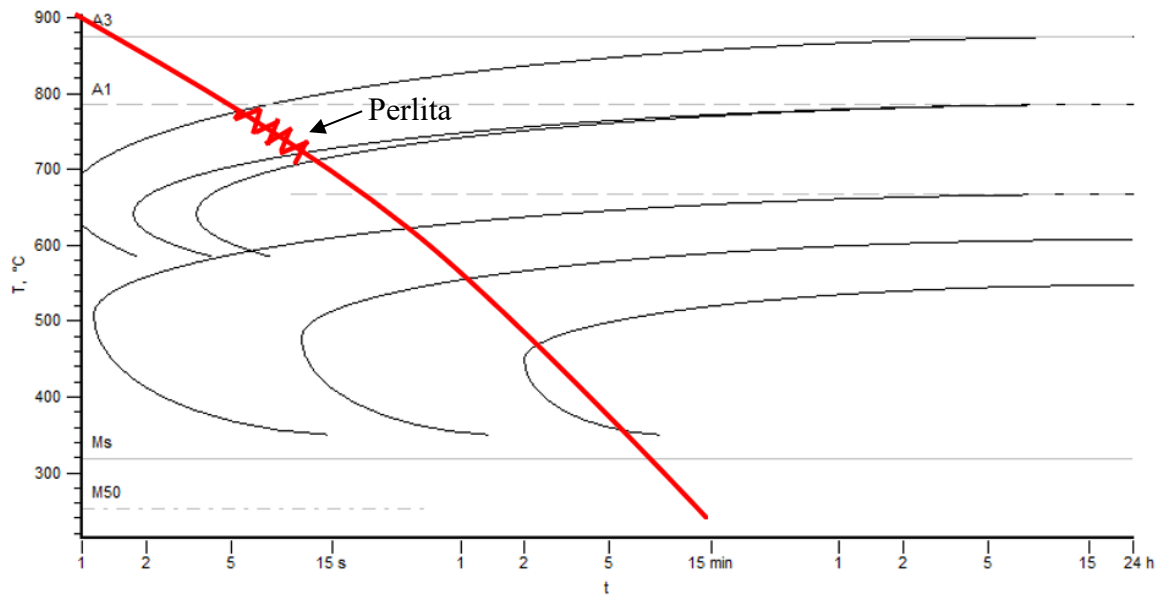


(a) Imagem por microscopia óptica.



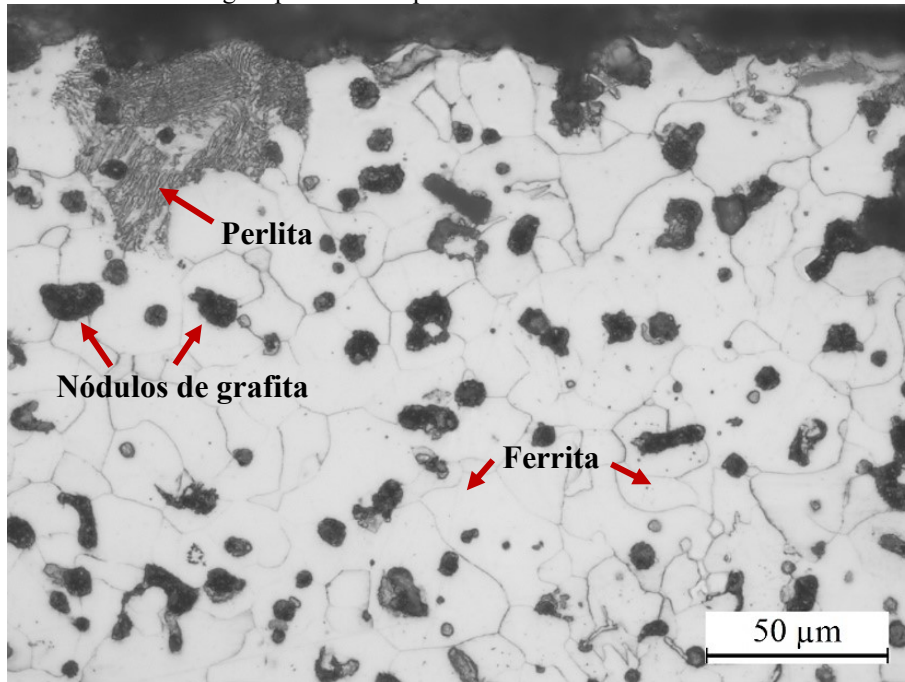
(b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 6.9 - Curva de resfriamento do processo de têmpera para a amostra STR em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si. A região serrilhada indica onde houve a transformação de fase, de acordo com o diagrama, a fase esperada era a perlita. Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais.

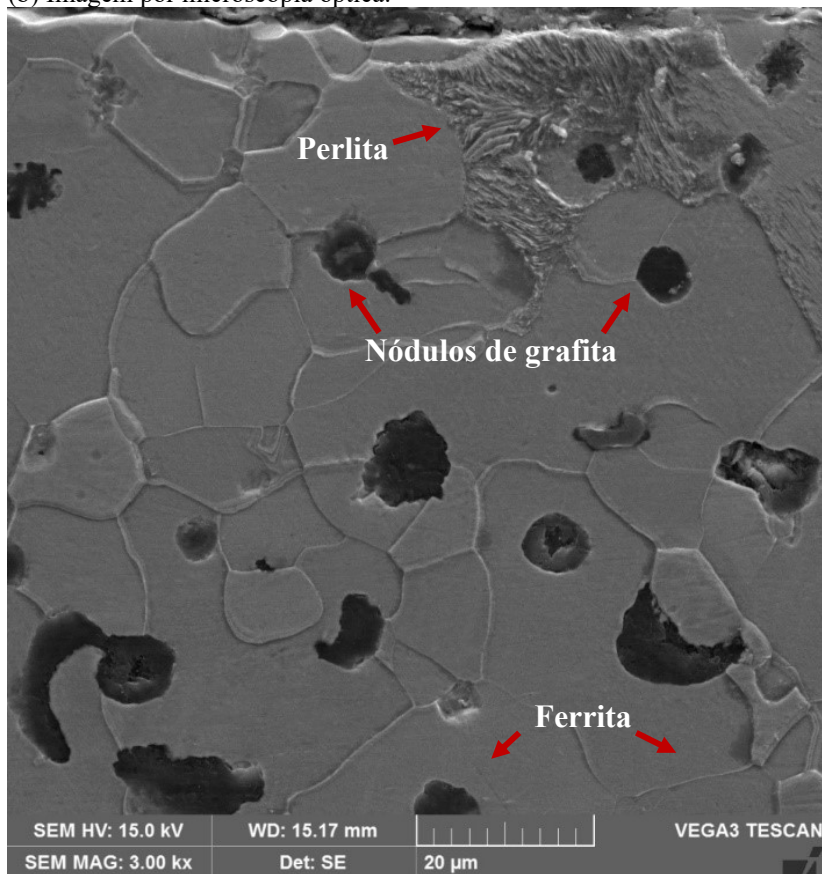


A microestrutura da amostra S425 pode ser vista na Figura 6.10. Nota-se a presença de ferrita, nódulos de grafita e de uma fração pequena de perlita (indicada pelas setas). Essa menor quantidade de perlita em relação a amostra STR é coerente com o ciclo de resfriamento realizado, já que a taxa de resfriamento foi menor. Isso possibilitou que a curva de resfriamento passasse por uma região do diagrama TTT onde a transformação austenítica promoveu a formação de uma grande quantidade de ferrita (região acima da linha A1) e um pequena fração de perlita (abaixo da linha A1), como pode ser observado na Figura 6.11.

Figura 6.10 - Imagem da seção transversal da amostra S425 em que observa-se a formação de perlita em parte da microestrutura na região próxima à superfície.

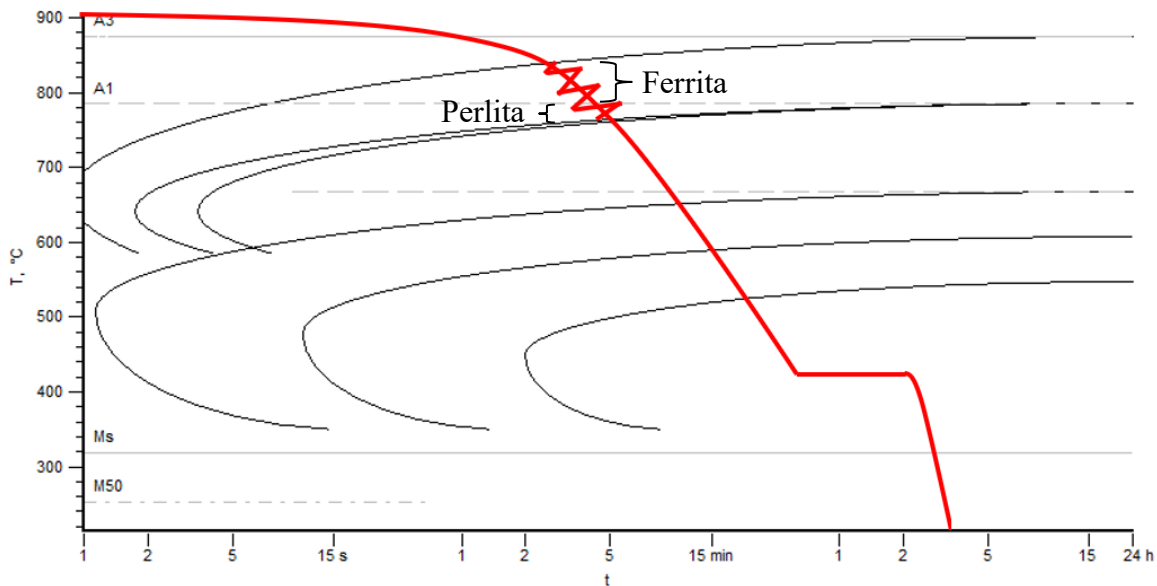


(b) Imagem por microscopia óptica.



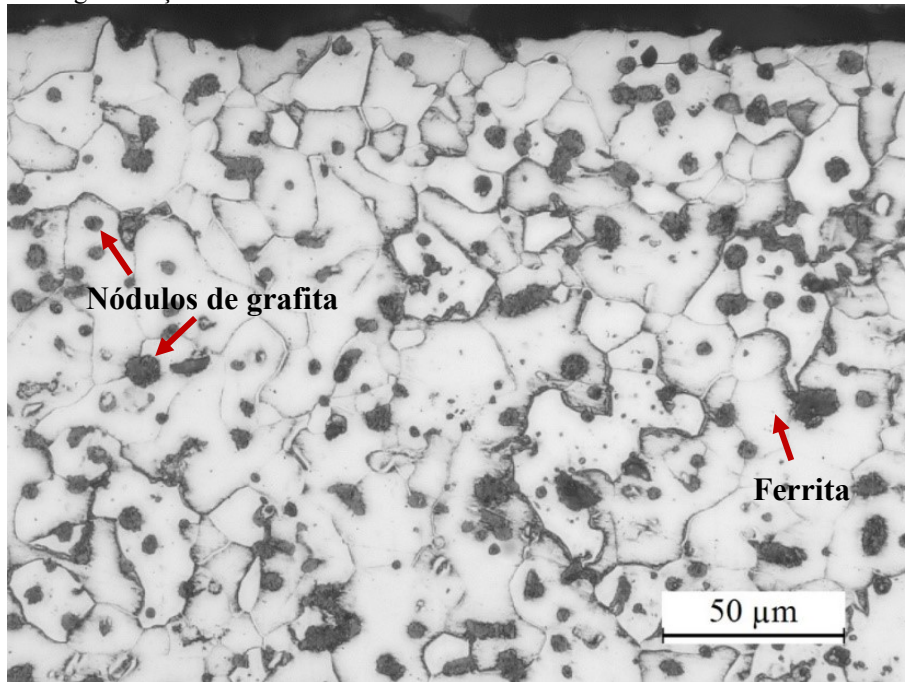
(b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 6.11 – Diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si. Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais. Neste caso o resfriamento ocorreu dentro do reator e promoveu a formação de uma grande quantidade de ferrita e uma pequena fração de perlita

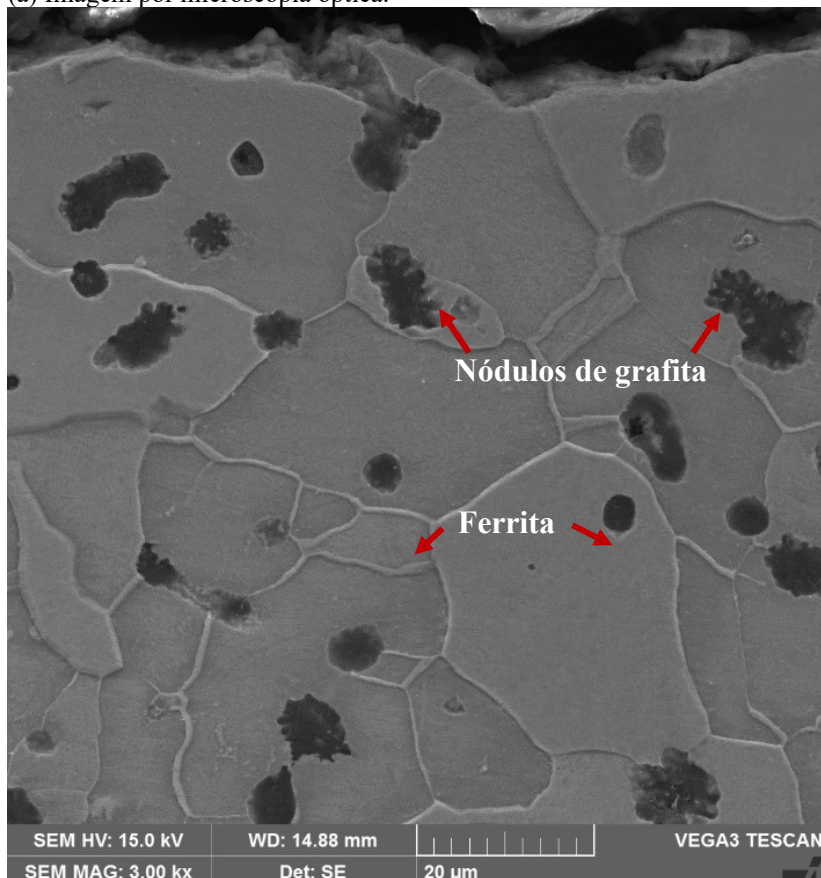


Já a amostra S675 apresentou uma microestrutura composta somente por ferrita e nódulos de grafita, ou seja, sem a presença de perlita (Figura 6.12). Pelo diagrama TTT (Figura 6.13) se esperaria uma quantidade de perlita similar à da amostra S425, pelo fato de ambas terem a mesma composição química e terem sido submetidas a mesma taxa de resfriamento dentro do reator. Uma hipótese para essa ausência de perlita é a possível decomposição da cementita devido ao tratamento de duas horas à 675 °C que a amostra foi submetida. Neste caso o tempo e a temperatura elevada poderiam decompor a pequena quantidade de perlita esperada para essa amostra. Alguns autores verificaram o início da decomposição da perlita, em ferro fundido cinzento, já a partir de 400 °C para tratamentos de 60 e 90 minutos (GASPARIN, 2015). Já para ferro fundido nodular o início da decomposição da perlita foi verificado a partir de 620-640 °C segundo Guessier e Hilário (1999).

Figura 6.12 - Imagem da seção transversal da amostra S675 em que não se observa a alteração da microestrutura ao longo da seção da amostra.

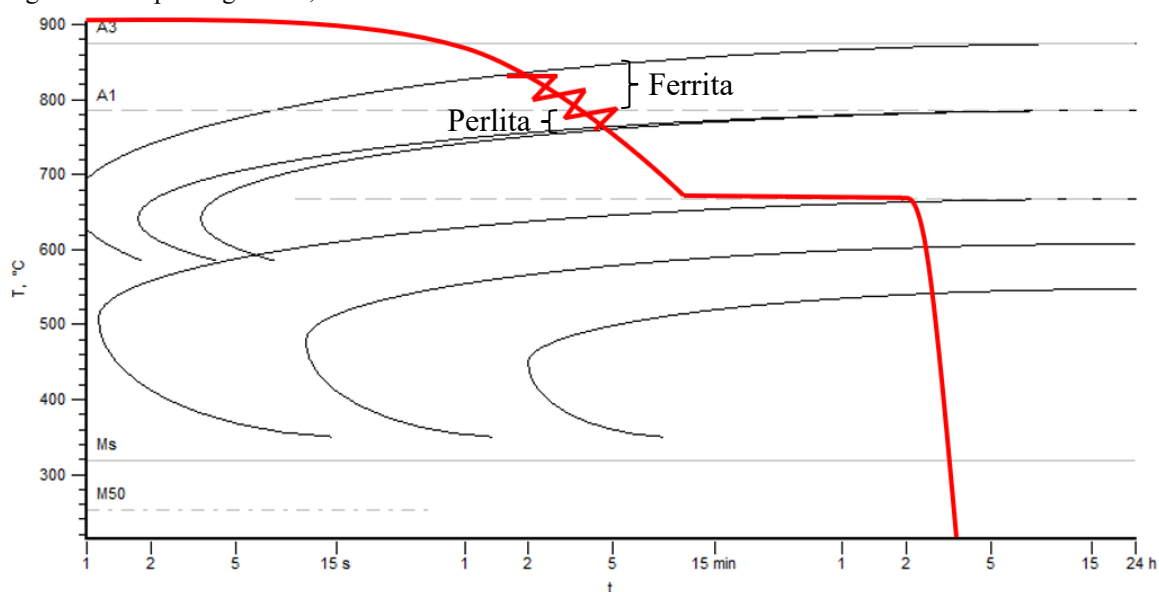


(a) Imagem por microscopia óptica.



(b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 6.13 – Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais para a amostra S675 em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si.

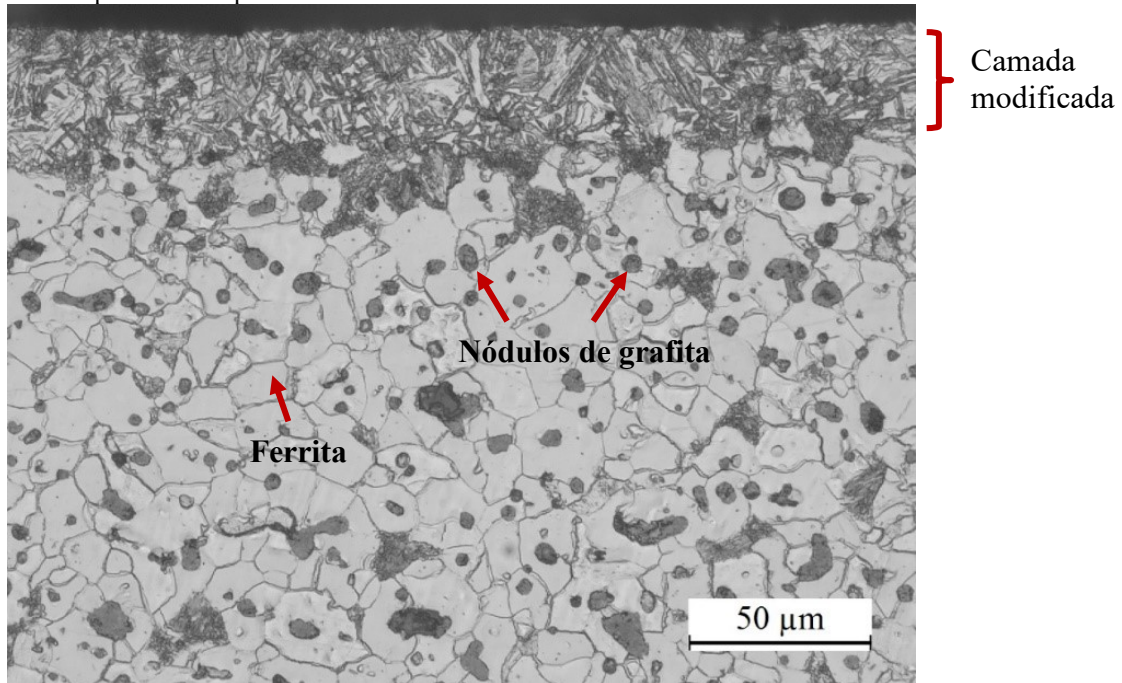


As Figuras 6.14, 6.16 e 6.19 mostram as imagens obtidas via microscopia óptica e eletrônica de varredura para as amostras enriquecidas. Observa-se que para essas amostras (MoTR, Mo425 e Mo675) o volume segue com as mesmas fases encontradas nas amostras STR, S425 e S675, respectivamente, o que é condizente, pois, o volume é o mesmo para todas. Já no volume próximo à superfície houve modificações na composição química que resultaram em alterações microestruturais, conforme o ciclo de resfriamento utilizado.

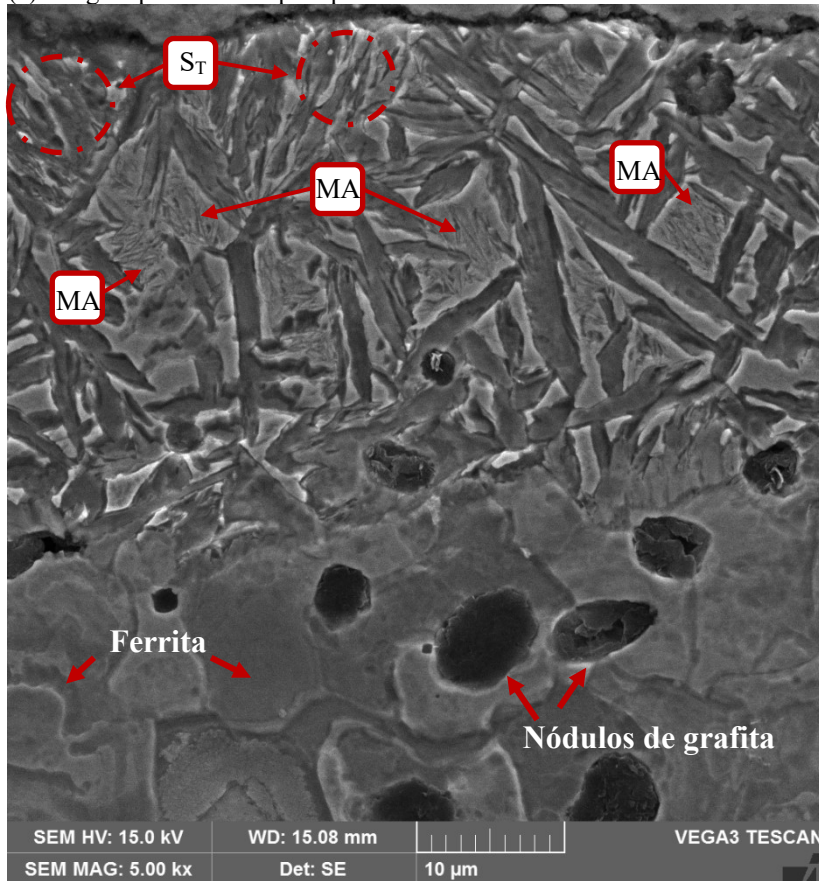
A Figura 6.14 mostra a secção transversal da amostra MoTR. Nota-se que a amostra apresentou uma microestrutura bem definida no volume próximo à superfície, que é a região enriquecida com molibdênio. De acordo com o diagrama TTT (Figura 6.15) essa microestrutura é constituída por frações de martensita e bainita. A presença de martensita já foi sinalizada pela análise de DRX e é apoiada pela imagem de MEV (Figura 6.14 (b)). Nela é possível observar a presença de ilhas de martensita-austenita (MA). Essas ilhas são formadas por uma estrutura interna de ripas de martensita muito pequenas e são cercadas por pequenos blocos de austenita retida (NAVARRO-LÓPEZ et al., 2017). Nessa amostra também é possível verificar a presença de regiões com aspecto muito similar às regiões bainíticas apresentadas por Navarro-López, et al (2017), em seu trabalho sobre a caracterização de estruturas bainíticas/martensíticas. Segundo o autor essas regiões são chamadas de S_T e são constituídas por bainita na forma de unidades finas (espessura menor que 1 μm) com morfologia acicular. Essas unidades S_T são

alinhas paralelamente umas às outras e aparecem como microestruturas de baixo relevo após o ataque. A Figura 6.14 (b) indica a provável região com bainita S_T .

Figura 6.14 - Imagem da seção transversal da amostra MoTR em que se observa a alteração da microestrutura no volume próximo a superfície da amostra.



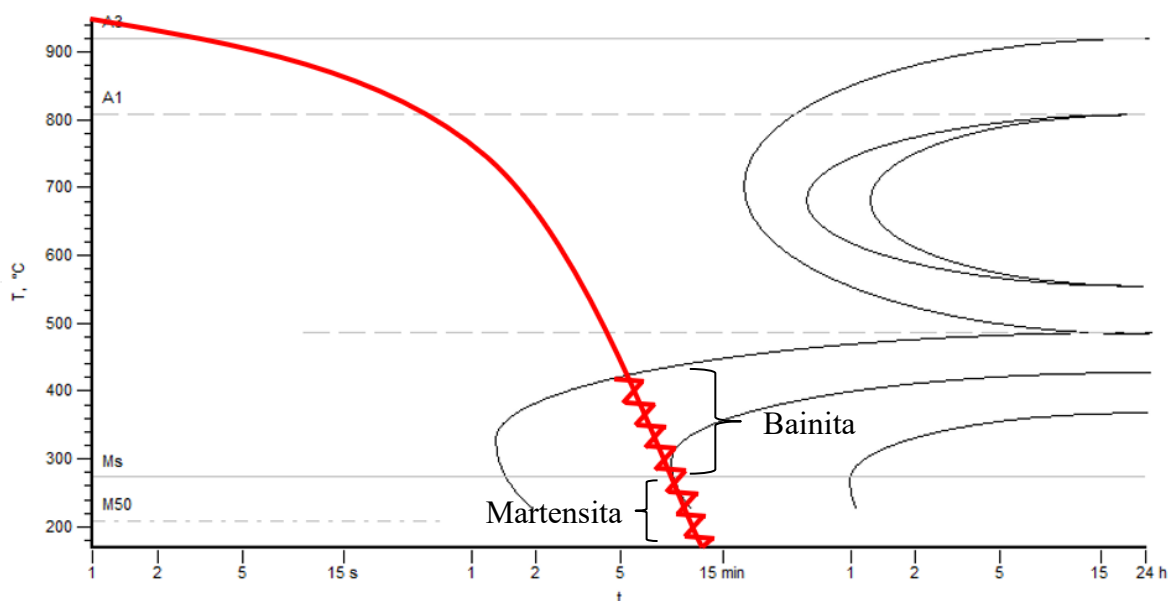
(a) Imagem por microscopia óptica.



(b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura. MA: ilhas de martensita-austenita, S_T : bainita.

Contudo nota-se que a diferenciação entre as fases bainita e martensita nas amostras não é explícita. Essa dificuldade é muito comum, e já foi comentada por outros pesquisadores que a justificaram pelo fato de ambas fases possuírem morfologia de escala fina, tornando muito difícil a sua diferenciação somente com microscopia óptica ou com microscopia eletrônica de varredura (NA et al., 2017; KEEHAN et al., 2007; NAVARRO-LÓPEZ et al., 2017).

Figura 6.15 - Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais para a amostra MoTR em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si+1,8Mo. Fases previstas: bainita e martensita.



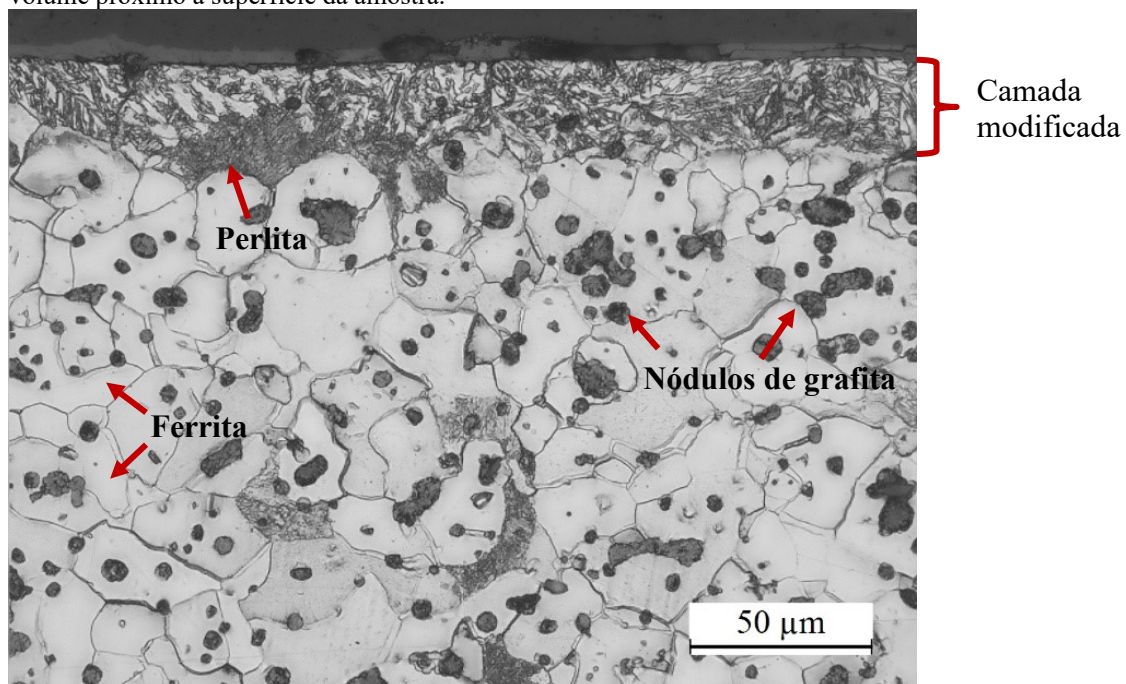
A Figura 6.16 apresenta a microestrutura da amostra Mo425. Observa-se que houve a formação de camada bem definida logo abaixo da superfície. Essa camada em relação a da amostra MoTR é mais fina e menos uniforme, atingindo uma espessura igual $21,83 \pm 7,05 \mu\text{m}$ contra $29,50 \pm 5,27 \mu\text{m}$ da amostra MoTR. Abaixo dessa região houve a formação de uma pequena quantidade de perlita em alguns pontos como indicado pelas setas (Figura 6.16 (a) e (b)).

Na Figura 6.16 (b) a camada enriquecida da amostra Mo425 é mostrada com mais detalhes. Nota-se que a morfologia das fases é um pouco diferente da amostra MoTR. Segundo Bhadeshia (2001) os mecanismos de nucleação da bainita ocorrem a partir dos contornos de grão da austenita, devido ser uma região com alta energia. Como na amostra Mo425 a maioria das fases presentes parecem ter o crescimento orientado de acordo com grão, há indicativo que houve a formação de bainita. Regiões similares as regiões bainíticas S_T comentadas por

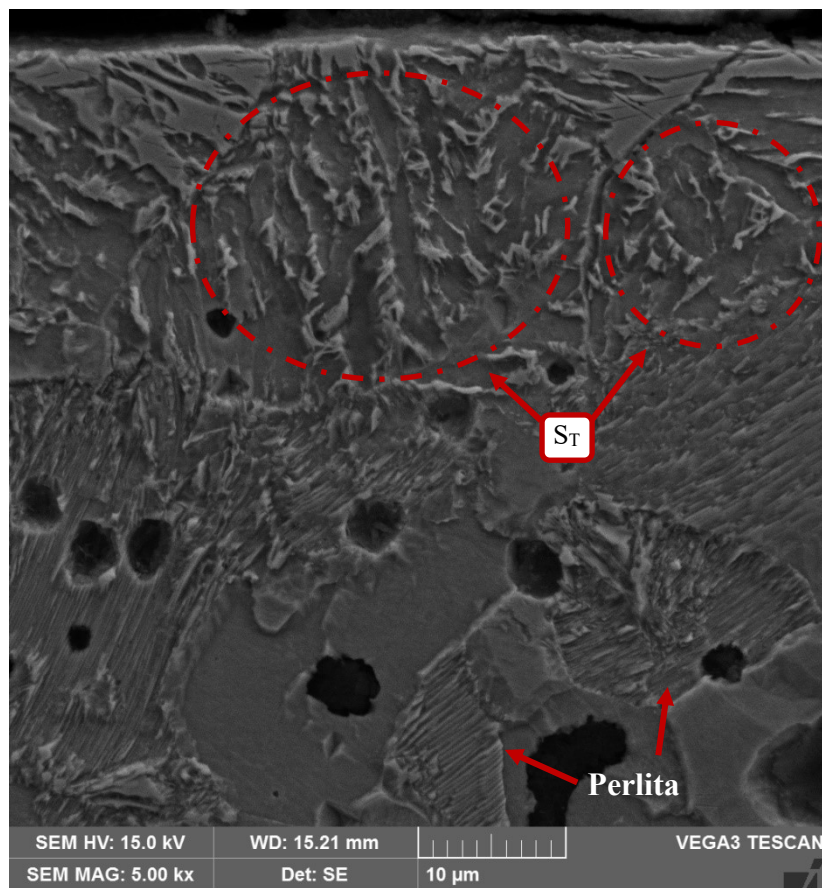
Navarro-López, et al (2017) também foram encontradas nessa amostra, e, em maior quantidade do que na amostra MoTR.

Conforme já comentado anteriormente é difícil afirmar se a microestrutura da amostra é totalmente bainítica ou não, só com as imagens por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Segundo a análise de DRX há também a presença de martensita. O que pode-se afirmar é que, de acordo com o diagrama TTT para a liga $\text{Fe}+0,6\text{C}+2\text{Si}+1,6\text{Mo}$, é esperado a formação de uma estrutura predominantemente bainítica com algumas frações de perlita, como mostrado na Figura 6.17. Contudo, como já discutido anteriormente há uma concentração maior de molibdênio próximo à superfície o que faz com que essa região apresente a curva do diagrama TTT deslocada mais para a direita, proporcionando a formação de martensita nessa região como é ilustrado na Figura 6.18. O valor de 2,1%Mo foi escolhido para exemplificar que, utilizando-se o percentual de molibdênio presente a 2 μm da superfície, o diagrama TTT permite a formação das fases bainita e martensita na amostra.

Figura 6.16 - Imagem da seção transversal da amostra Mo425 em que se observa a alteração da microestrutura no volume próximo a superfície da amostra.



(a) Imagem por microscopia óptica.



(b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura. S_T : bainita.

Figura 6.17 - Curva de resfriamento obtida através de dados experimentais para a amostra Mo425 em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si+1,6Mo. Fases previstas: bainita e perlita.

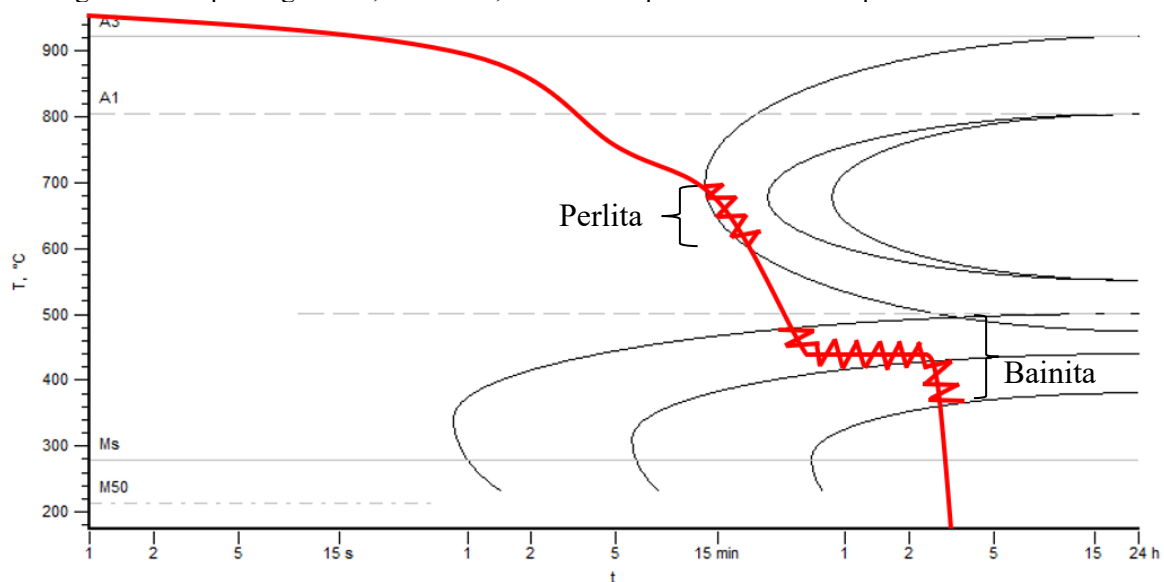
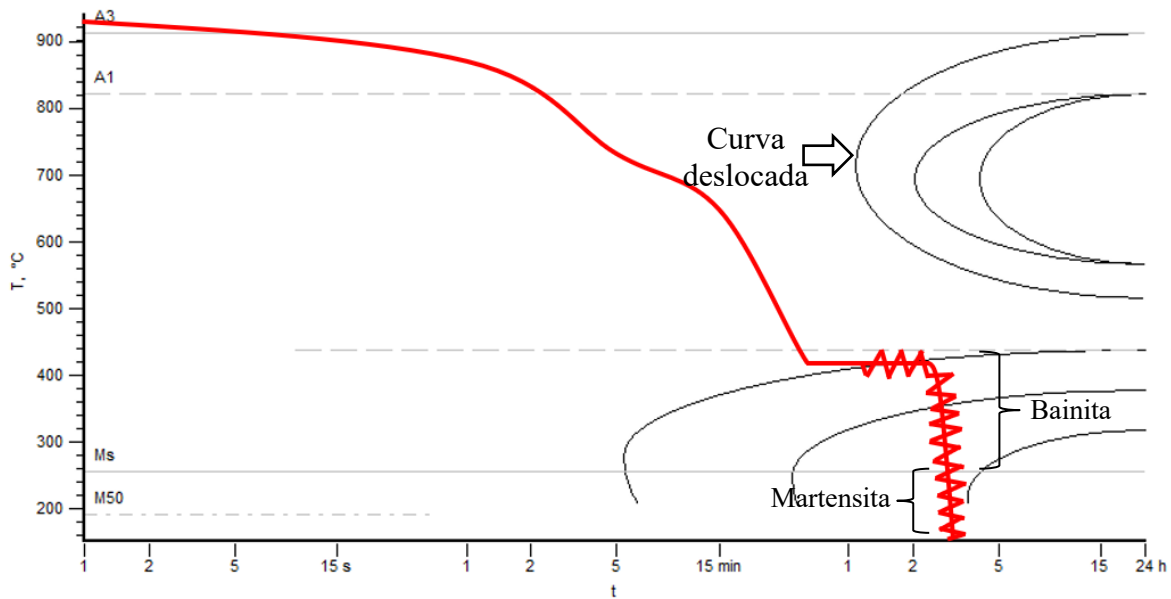
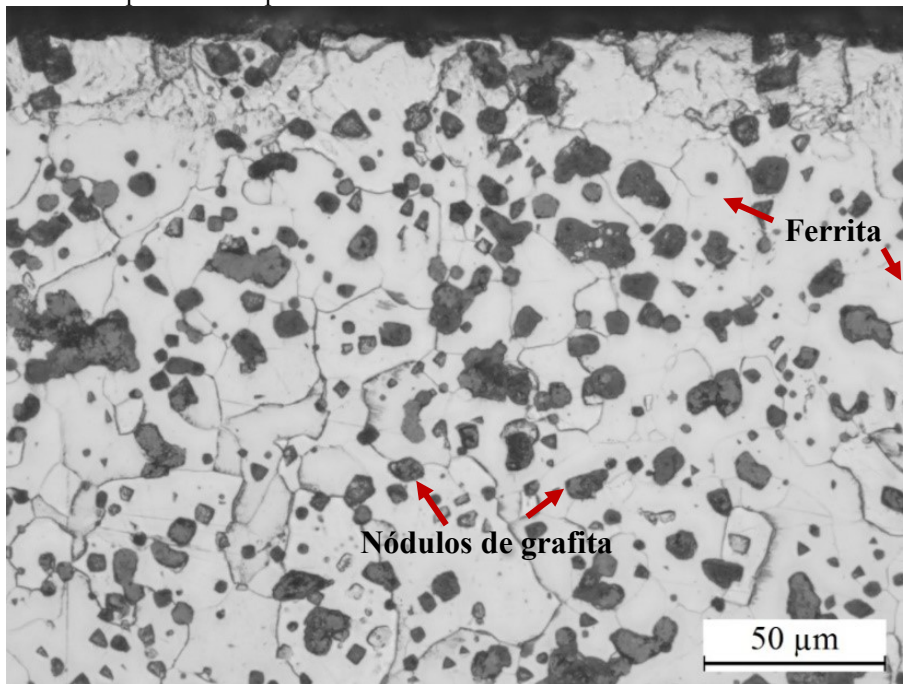


Figura 6.18 - Curva de resfriamento para a amostra Mo425 em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si+2,1Mo.

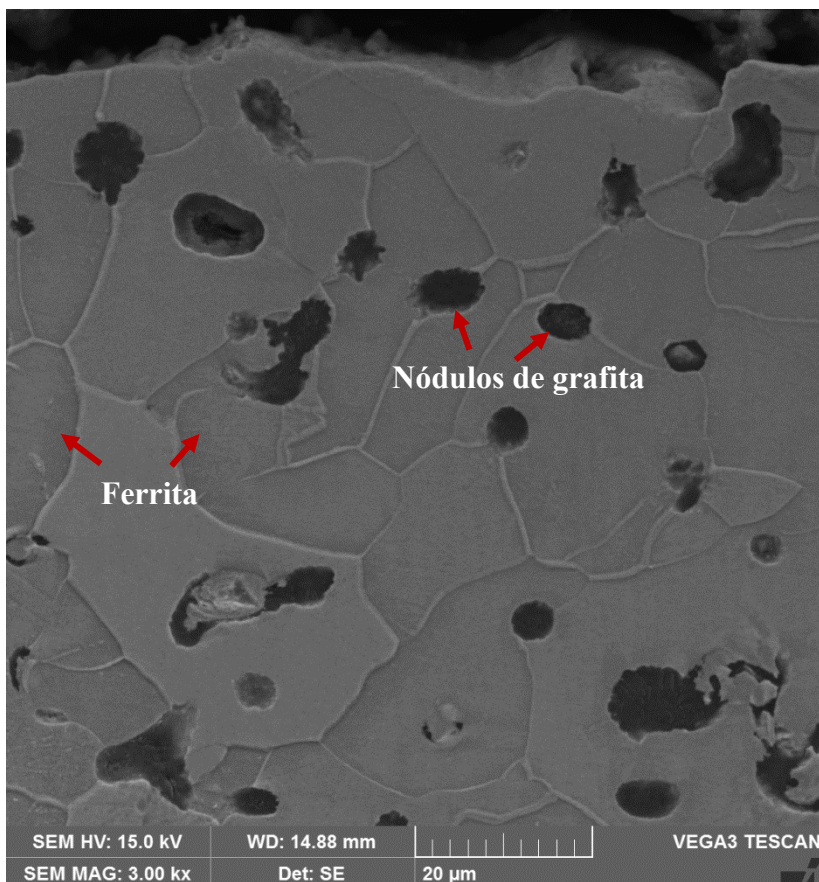


Já a Figura 6.19 mostra a microestrutura da amostra Mo675. Nota-se a presença das fases ferrita e grafita, tanto na matriz quanto na região enriquecida. De acordo com resfriamento utilizado e o diagrama TTT para essa amostra (Figura 6.20) era esperado a presença de perlita, mas apesar da utilização de outros reagente e tempos maiores de ataque não foi encontrado essa fase. Uma possível hipótese para esse caso é a formação de outro carboneto mais estável que cementita que como sugerido por (Coates, 1973) reduz a taxa de crescimento da perlita. Neste caso o molibdênio presente na amostra é um forte formador de carbonetos (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009) e pode ter promovido a precipitação de algum tipo de carboneto ainda não identificado na amostra.

Figura 6.19 - Imagem da seção transversal da amostra Mo675 em que não é observado alteração da microestrutura no volume próximo a superfície da amostra.

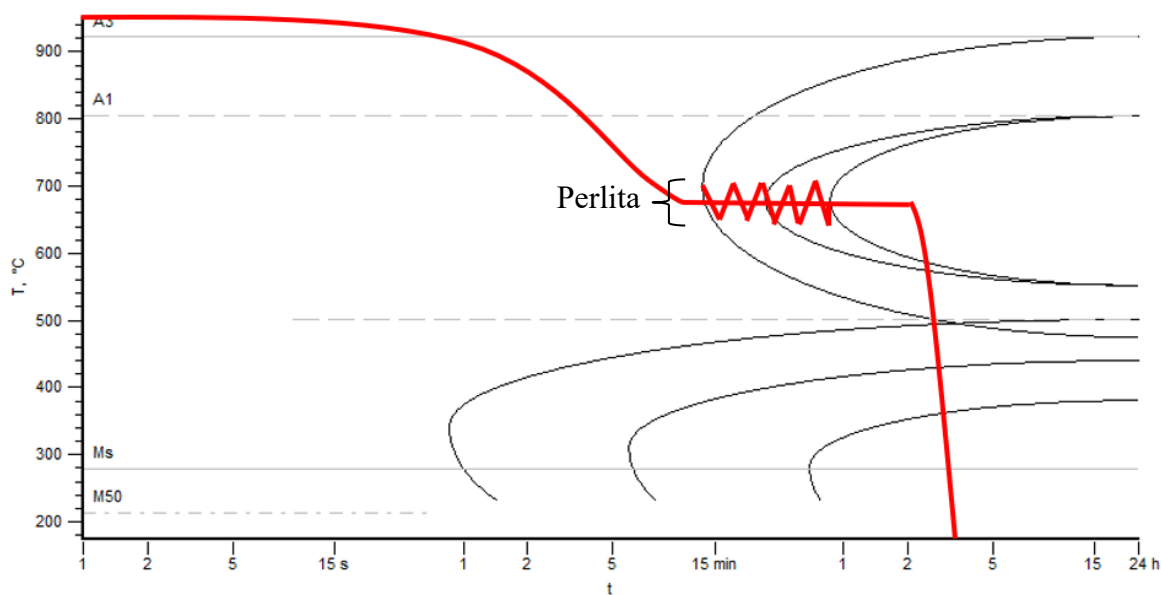


(a) Imagem por microscopia óptica.



(b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 6.20 - Curva de resfriamento para a amostra Mo675 em função do diagrama TTT para liga Fe+0,6C+2Si+1,6Mo

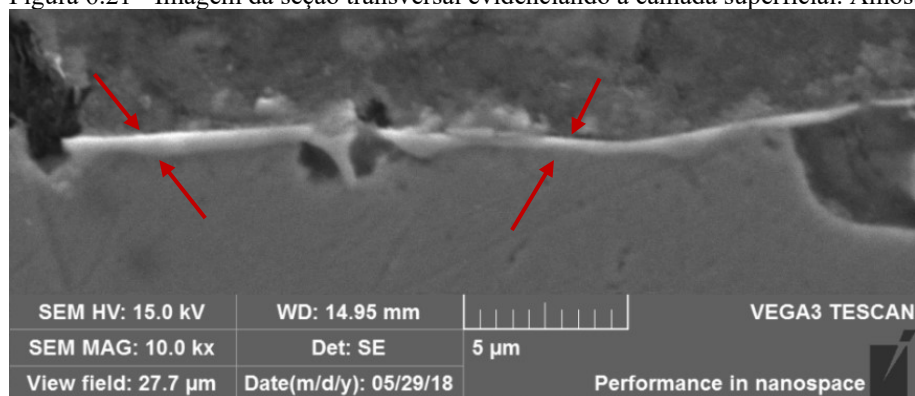


Considerando a possibilidade de ter ocorrido a formação de uma fase diferente ou precipitação de carbonetos ainda não visualizados na amostra, optou-se em realizar uma análise por MEV da microestrutura da amostra Mo675. A análise sem ataque teve como finalidade visualizar melhor o volume próximo à superfície, se houve ou não a formação de algum precipitado ou camada, já que a interface amostra/fita de cobre não ficava explícita após o ataque químico. Para fins comparativos a mesma análise foi realizada para as demais amostras enriquecidas.

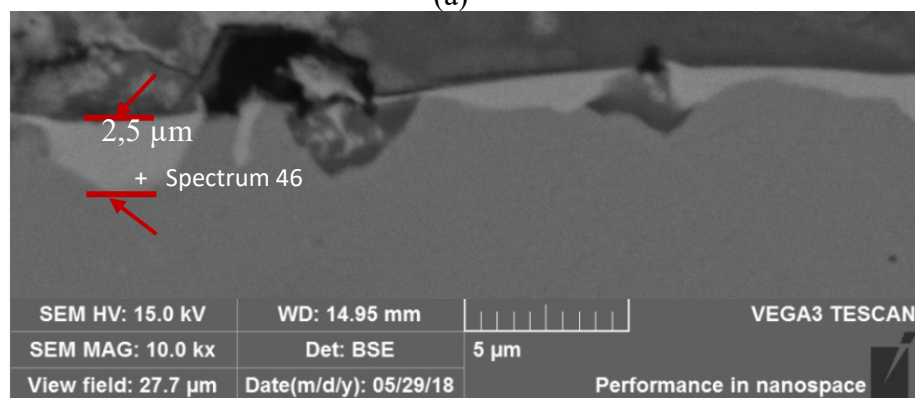
Observou-se para todas as amostras avaliadas (MoTR, Mo425, Mo675) a presença de uma camada bem fina, menor que 1 μm , distribuída em algumas regiões na seção transversal das amostras. A Figura 6.21 (a) apresenta a camada presente numa dessas regiões.

As imagens por BSE indicaram que, em algumas poucas regiões principalmente para a amostra Mo675, essa camada atingiu espessuras de no máximo 2,5 μm , como indicado pelas setas na Figura 6.21 (b). Análises por EDS nesse local (Figura 6.21 (c)) indicaram que essa camada tem a mesma composição química da região mais clara encontrada no topo das amostras enriquecidas, já evidenciada também na Figura 6.3 indicada como regiões D e na Tabela 6.2. Desta forma esse resultado é um indicativo que houve o crescimento dessa camada presente na superfície para o interior da amostra.

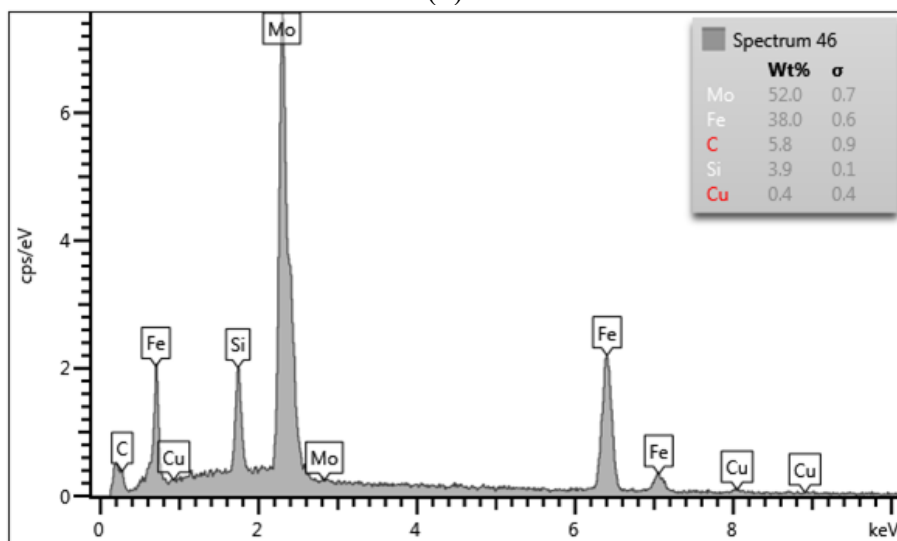
Figura 6.21 - Imagem da seção transversal evidenciando a camada superficial. Amostra Mo675, sem ataque.



(a)



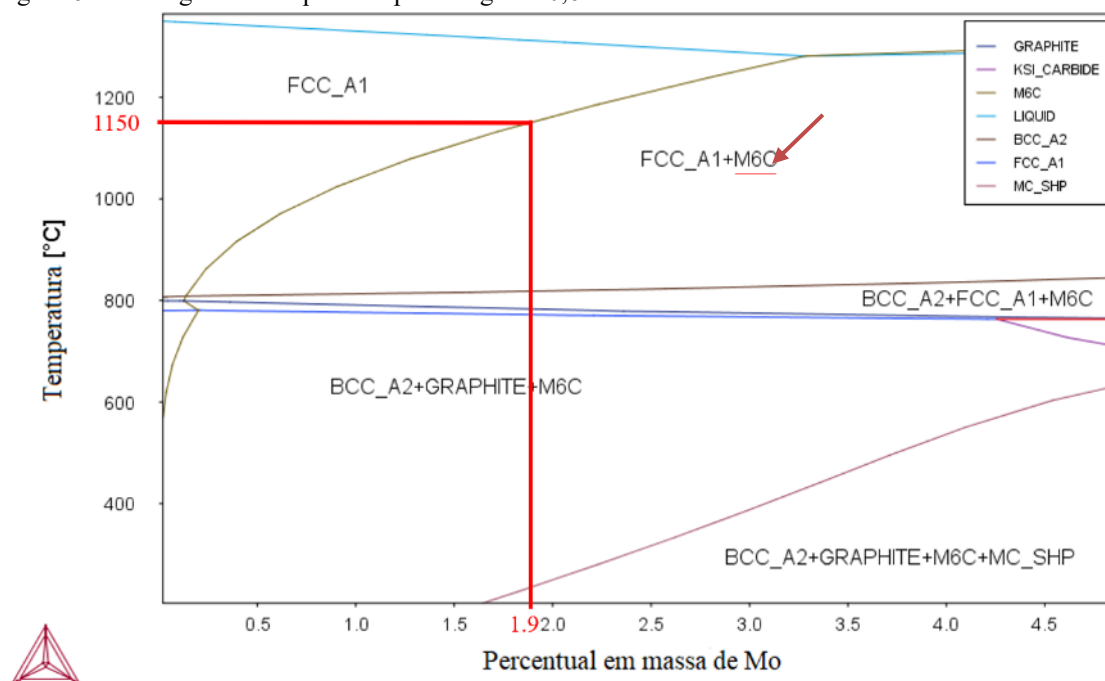
(b)



(c)

A fim de averiguar a possibilidade, ou não, da formação de algum carboneto para a liga estudada, foi simulado o diagrama de equilíbrio (Fe-0,6C-2Si-XMo) com o auxílio do software ThermoCalc. (Figura 6.22).

Figura 6.22 - Diagrama de equilíbrio para a liga Fe-0,6C-2Si-XMo.



No diagrama observa-se que para percentuais de molibdênio acima de 1,9% há a previsão da formação do carboneto M_6C , onde $M=Fe/Mo$ podendo ser Fe_2Mo_4C ou Fe_3Mo_3C dependendo da quantidade de Mo (THOMSON, 2000). Como para todas as amostras enriquecidas houve uma concentração de ao menos 2% de Mo na superfície, a geração do carboneto M_6C é possível.

Esse resultado é corroborado por Pavanati (2006) e Andrade (2017) os quais obtiveram a formação de uma camada do carboneto misto Fe_3Mo_3C (previamente discutido na seção 6.1.1) na seção transversal após o enriquecimento com Mo utilizando parâmetros praticamente idênticos ao deste trabalho em amostras com composição química similar.

Com base na estequiometria química da camada encontrada neste trabalho (52%Mo, 38% Fe e 5,8%C) ser similar a estequiometria do carboneto misto Fe_3Mo_3C (61,6%Mo, 35,9% Fe e 2,5%C) pode-se presumir que o carboneto misto formado neste trabalho é o do tipo Fe_3Mo_3C . Além disso, outros autores também obtiveram a formação do carboneto Fe_3Mo_3C em ambientes a plasma usando praticamente os mesmos parâmetros de processamento do presente trabalho (GONÇALVES, 2016; JUSTUS, 2017). A presença do pico referente a esse carboneto não foi verificada na análise por DRX, nem sobre ângulo rasante, devido provavelmente ao fato do mesmo se apresentar de forma dispersa (Figura 6.3 regiões D) e em uma quantidade muito pequena ao longo da amostra, apresentado então um volume abaixo do limite mínimo de detecção do aparelho.

6.1.3.3 Análise de Porosidade

A porosidade de um material produzido por MPI apresenta formato muito próximo de uma esfera e um percentual baixo, conforme demonstrado na literatura (GERMAN, R. M; BOSE A, 1997) e confirmado por outros trabalhos (BINDER, 2009; BINDER et al., 2016; ARAYA, 2016). No presente trabalho como se torna difícil, por análise de imagem, realizar a distinção entre os poros e os nódulos de grafita, os resultados obtidos apresentam a soma do percentual poros + nódulos. Contudo como não se espera a redução do percentual de nódulos nas amostras já que todas possuem o mesmo percentual de SiC (3%), pode-se considerar a discussão a seguir em função da variação de porosidade.

Para a análise de porosidade, duas regiões diferentes de cada amostra foram avaliadas: a região central e a região próxima à superfície. O critério utilizado para limitar a região a ser analisada próxima à superfície, foi até onde se observou a presença de molibdênio nas análises por EDS das amostras enriquecidas. Para as amostras sinterizadas utilizou-se os mesmos limites para fins comparativos. Os resultados de porosidade mostrados na Tabela 6.4 foram calculados por análise de imagem utilizando o software LAS V.4.5. Para isso foram analisadas oito imagens da seção transversal para cada condição.

É importante ressaltar que se tem o conhecimento que quanto mais próximo à superfície mais densas são as amostras enriquecidas, as quais mostraram o selamento dos poros na superfície (Figura 6.4). Entretanto por esse volume ser muito pequeno torna-se difícil fazer essa quantificação pelo número reduzido de poros, fazendo-se então o uso do critério acima explicado.

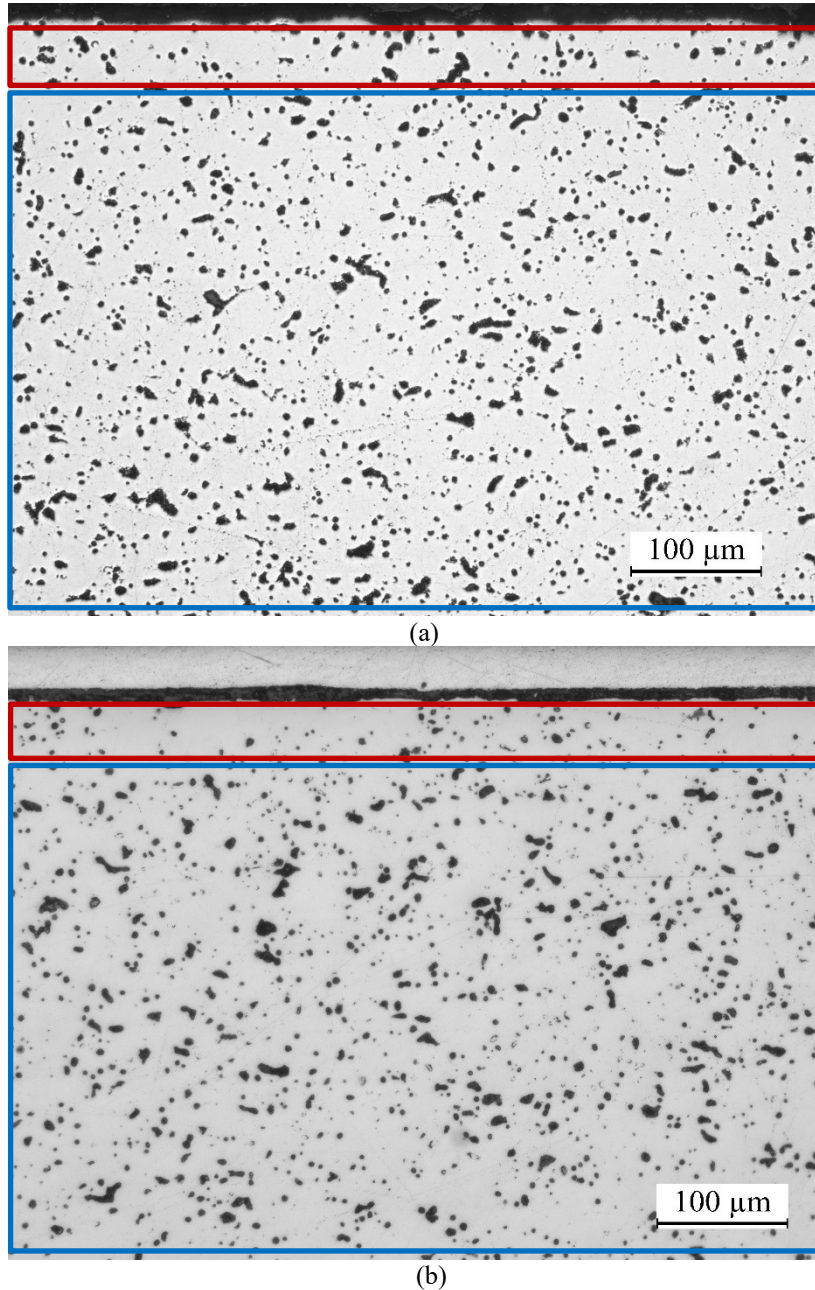
Tabela 6.4 - Percentual volumétrico de poros + nódulos para as amostras estudadas.

Amostra	Volume de poros + nódulos (%)		Variação de poros + nódulos em relação a região central (%)
	Região central	Região próxima à superfície	
STR	7,9 ± 0,5	8,5 ± 0,7	↑ 7,6
S425	8,3 ± 0,4	8,9 ± 0,6	↑ 7,2
S675	9,0 ± 0,9	9,2 ± 0,6	↑ 2,2
MoTR	9,4 ± 0,6	6,5 ± 0,9	↓ 30,9
Mo425	10,4 ± 0,4	6,1 ± 0,8	↓ 41,3
Mo675	8,7 ± 0,6	5,6 ± 0,5	↓ 35,6

Os resultados da Tabela 6.4 indicaram que nas amostras sinterizadas não houve diferença significativa no percentual de poros entre a região central e a região próxima à

superfície, estando os resultados entre as duas regiões estatisticamente iguais. Isso pode ser observado no exemplo apresentado na Figura 6.23(a), onde a região central está demarcada em azul, e a região próxima à superfície em vermelho.

Figura 6.23 - Imagem obtida por microscopia óptica mostrando o nível de poros + nódulos. (a) S675, (b) Mo675



Já para as amostras enriquecidas houve uma redução entre 30 à 40% do volume de poros na região próxima à superfície como pode ser observado na Tabela 6.4 e exemplificado na Figura 6.23 (b). Essa redução no percentual de poros + nódulos na região próxima à superfície nas amostras enriquecidas pode ser atribuída aos diferentes parâmetros de

processamento dessas amostras em relação às amostras só sinterizadas como composição gasosa, tempo de pulso ligado (t_{on}), tensão e pressão, ou ainda devido ao próprio processo de enriquecimento que aumentou o transporte de massa pela entrada de molibdênio nas amostras, como já comentado na seção 6.1.1.2 nas análises por MEV e de interferometria da superfície. Essa entrada de Mo favorece a estabilização de fase alfa do ferro e como o coeficiente de difusão na fase alfa é duas vezes maior que na fase gama o transporte de massa pode ser acentuado aumentando com isto a densificação desta região.

6.1.4 Análise de microdureza

A Tabela 6.5 mostra os valores de microdureza Vickers encontrados na superfície (topo) das amostras. Observa-se que as amostras enriquecidas possuem maiores valores de microdureza de topo que as amostras sinterizadas. Isso já era esperado devido as fases identificadas na análise microestrutural das mesmas.

As amostras sinterizadas apresentaram valores de microdureza condizentes com as fases predominantes discutidas na seção 6.1.3.2. As amostras S675 e S425 apresentaram durezas dentro da faixa esperada para a ferrita, cujo valor típico é entre 100 e 200 HV (LEIVA; RODRIGUES, 2014). Já a amostra STR apresentou dureza dentro da faixa esperada para a perlita que é entre 200 e 300 HV (LEIVA; RODRIGUES, 2014).

A amostra MoTR foi a que apresentou o maior valor de microdureza, seguida pela amostra Mo425. Apesar de uma diferença de quase 100 HV entre os resultados de microdureza (465 HV x 368 HV), uma análise estatística dos dados mostrou que ambos os resultados são estatisticamente iguais. Isso vai de encontro com a análise microestrutural realizada que mostrou que a região enriquecida de ambas as amostras é constituída predominantemente pela mesma fase: a bainita. Segundo a literatura a bainita apresenta uma faixa de microdureza entre 230 e 500 HV_{0,03} em função do percentual de carbono e do processo de fabricação (CLAYTON et al., 1987; BHADESHIA, 2001). Aços com composição química próxima a liga estudada apresentam dureza próxima a 400 HV_{0,03} (JIN; CLAYTON, 1997) o que corrobora com os valores encontrados para as amostras MoTR e Mo425.

Tabela 6.5 - Valores de microdureza Vickers encontrados na superfície (topo) das amostras

Amostra	Microdureza de topo (HV_{0,01})
MoTR	464 ± 83
Mo425	368 ± 39
Mo675	321 ± 49
STR	283 ± 86
S425	176 ± 30
S675	185 ± 37

O valor mais elevado de microdureza de topo (e o maior desvio padrão) para a amostra MoTR deve-se ao fato de a mesma apresentar também a martensita como fase constituinte. A presença de regiões constituídas por martensita nesta amostra já foi verificada pela análise microestrutural (Figura 6.14(b)) e é corroborada pela análise de microdureza da seção transversal da mesma, Figura 6.24. Nesta figura observa-se que a amostra MoTR apresenta, em alguns pontos, valores elevados de microdureza típicos da martensita, chegando até 947 HV. Segundo a literatura, os valores de microdureza da martensita, para um aço ao carbono, também variam em função do teor de carbono da liga (KRAUSS, 1999). A Figura 6.25 apresenta valores de dureza, em função do teor de carbono, para uma variedade de aços carbono e baixa liga realizada por uma série de investigadores (KRAUSS, 1999). Neste sentido, nota-se que parte dos valores de microdureza encontrados para a amostra MoTR (Figura 6.24) estão de acordo com valores típicos para a martensita com 0,6%C, que variam aproximadamente entre 750 e 900 HV (Figura 6.25). Alguns valores de microdureza encontrados estão entre o intervalo de dureza da bainita e da martensita, essa faixa de dureza relatada (entre 500 a 750 HV) pode estar relacionada ao sistema multifases (bainita e martensita) que constituem a microestrutura do material (KRAUSS, 1999). Nesse sentido, na região de uma mesma indentação poderia se ter a presença de duas fases diferentes, obtendo-se assim um valor de microdureza médio das duas fases.

Figura 6.24 - Perfil de microdureza das amostras enriquecidas. A profundidade de 0 μm corresponde a microdureza de topo. O perfil individual de cada amostra pode ser observado nos apêndices E, F e G.

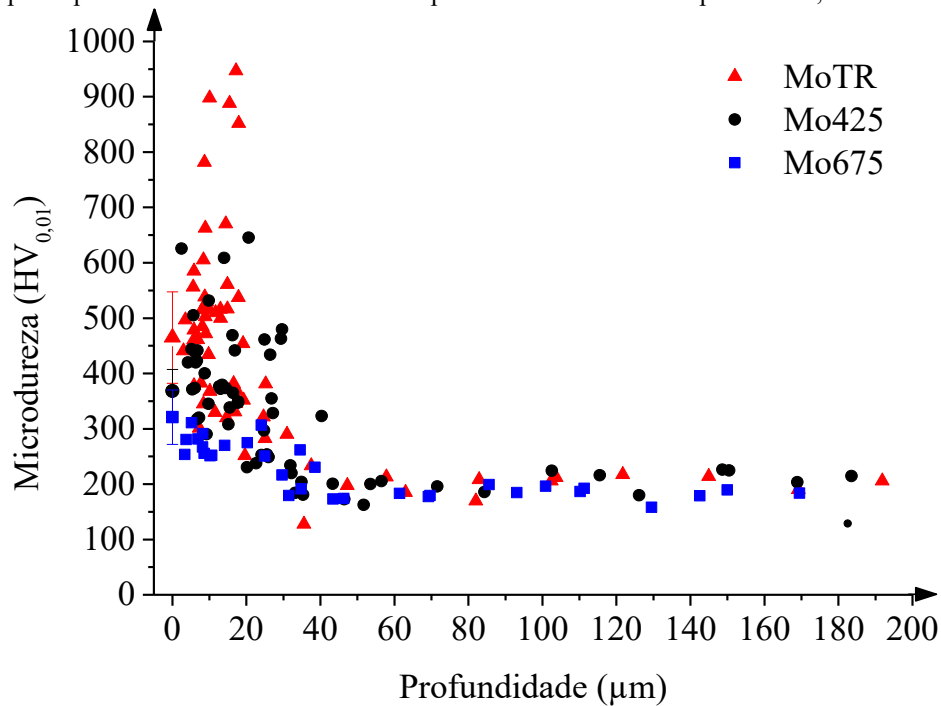
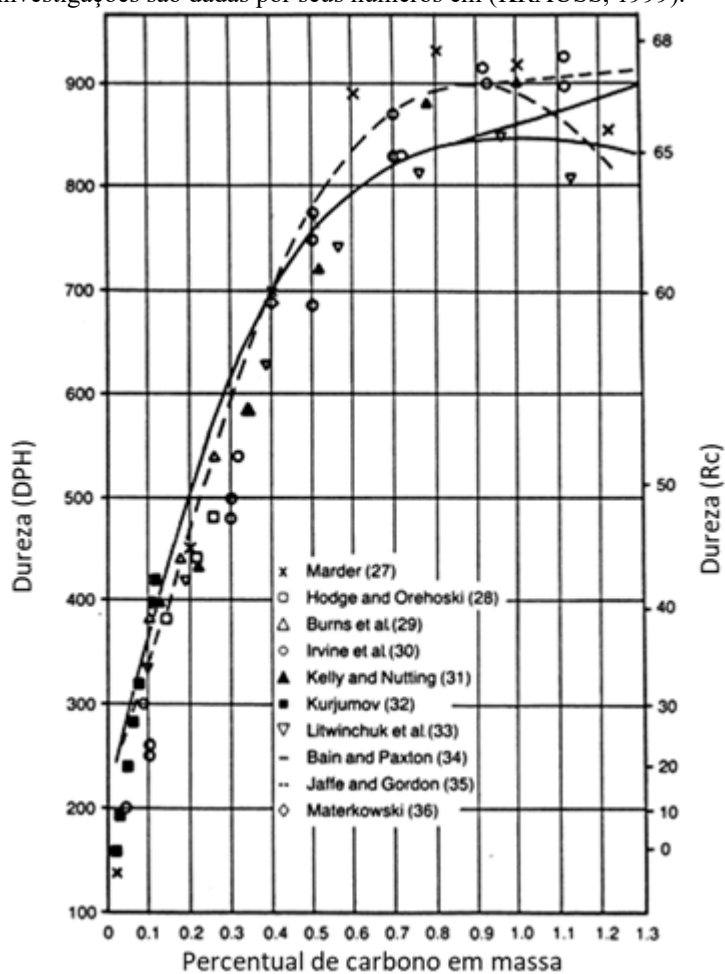


Figura 6.25 - Dureza da martensita em função do teor de carbono do aço. As referências para as várias investigações são dadas por seus números em (KRAUSS, 1999).



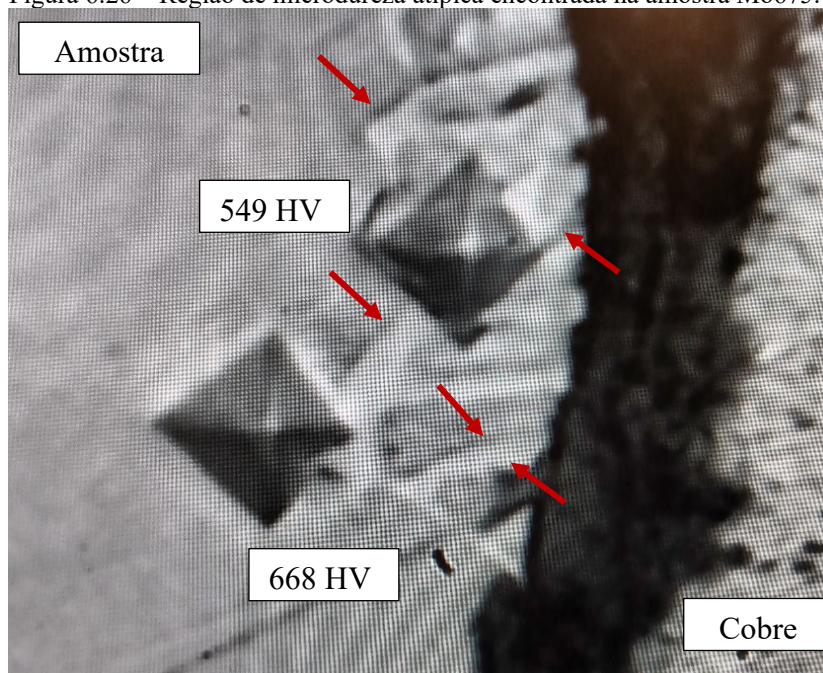
Fonte: Krauss (1999).

Ainda sobre o perfil de microdureza da amostra MoTR observa-se uma redução do valor de microdureza ao longo da profundidade, sendo essa queda bem definida a partir da região de 30 μm , onde há a mudança microestrutural de bainita/martensita para ferrita/perlita. O mesmo comportamento foi observado para a amostra Mo425 para a profundidade de 30 μm .

Já a amostra Mo675 apresentou um valor médio de microdureza de topo de $321 \text{ HV} \pm 49 \text{ HV}$ (com um máximo de 445 HV) e um platô de microdureza por volta de 230 - 300HV entre 2 e $\sim 30 \mu\text{m}$ apesar de ter uma microestrutura predominantemente ferrítica na seção transversal, cuja dureza típica, segundo a literatura, é entre 100 - 200 HV (RODRIGUES, 2014). Esse valor mais elevado de microdureza pode ser justificado pela formação de uma solução sólida com Mo na matriz que elevou o valor de microdureza até a profundidades onde houve um efetivo enriquecimento da matriz.

Também foram observados valores de dureza atípicos na seção transversal da amostra Mo675 como mostrado na Figura 6.26. Esses valores de microdureza são maiores (549 HV e 668 HV) do que os apresentados anteriormente (321 HV) e estão associados a presença do carboneto $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ já discutido na seção 6.1.3.2. Apesar de vários autores indicarem que a dureza desse carboneto é mais elevada, entre 780 até 1326 HV (ANDRADE, 2017; JUSTUS et al., 2017; LV et al., 2015), o fato do mesmo se apresentar de forma descontínua pela superfície de menor dureza (ferrita), a dureza do carboneto acabaria sendo “mascarado”, obtendo-se um valor de microdureza menor, neste caso igual 549 HV e 668HV.

Figura 6.26 – Região de microdureza atípica encontrada na amostra Mo675.



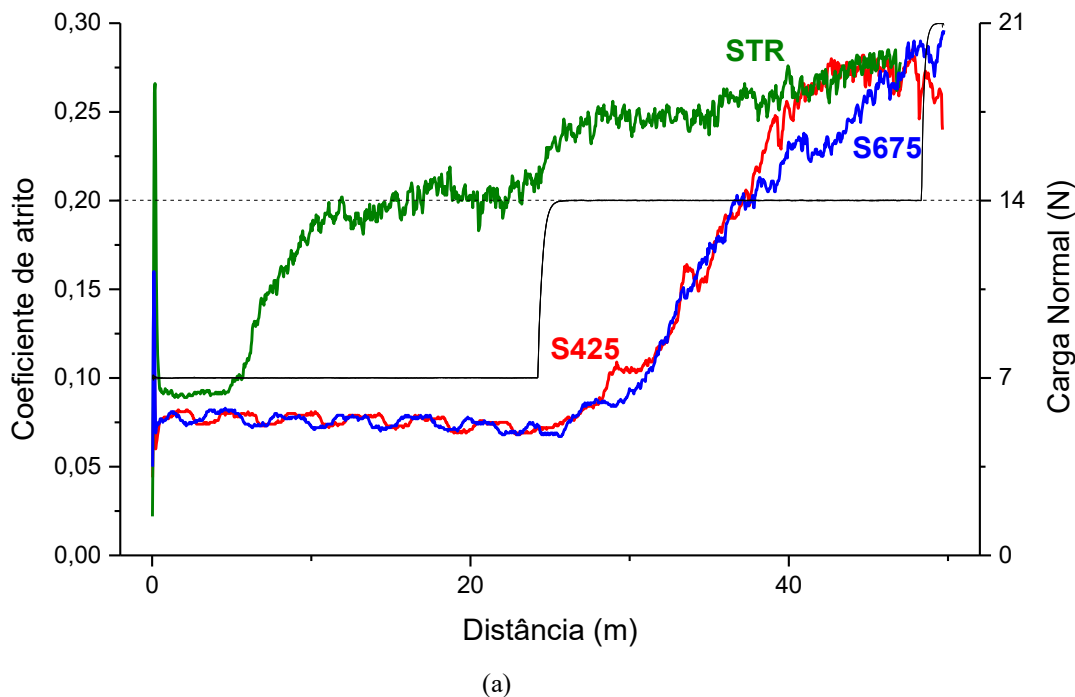
De modo geral as medidas de microdureza do volume das amostras MoTR, Mo425 e Mo675 apresentaram valores médios entre 160 e 210 HV.

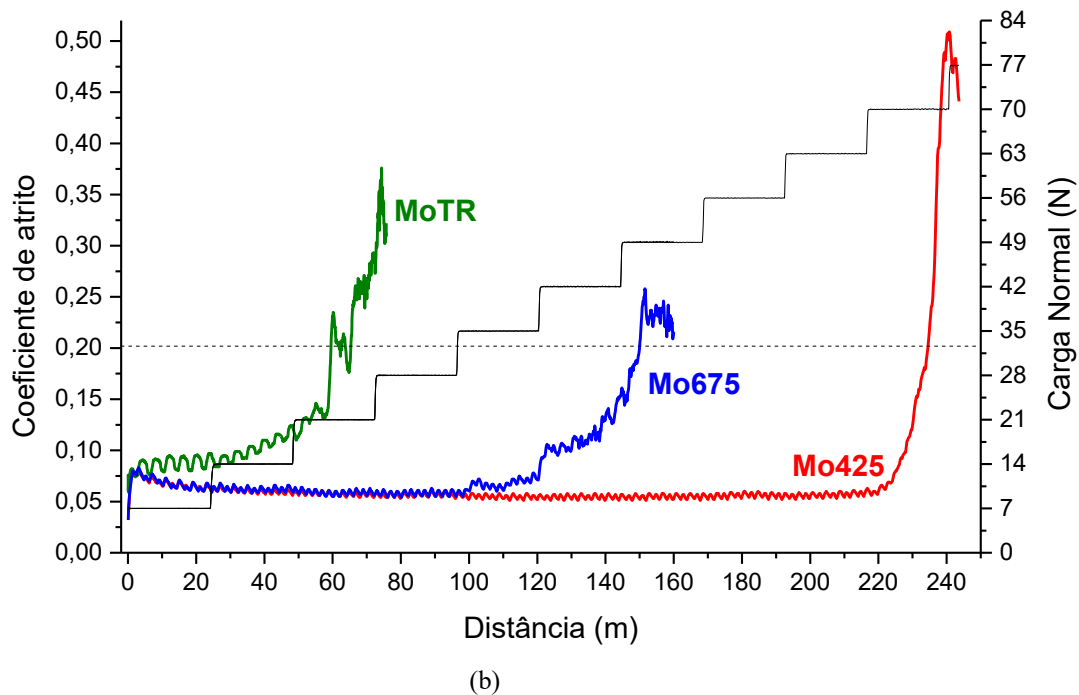
6.1.5 Análise tribológica

6.1.5.1 Ensaio de durabilidade

Neste ensaio foram realizados os incrementos de carga de 7 N a cada 10 minutos. O coeficiente de atrito (COF) foi obtido pelo monitoramento das forças normais e tangenciais. Neste estudo a durabilidade da superfície foi definida como o trabalho até que o valor do coeficiente de atrito excedesse o valor de 0,2 e permanecesse acima desse limite por pelo menos 7,5 m, isto foi importante para evitar uma interrupção prematura do teste devido a flutuações no COF que pode ocorrer durante os incrementos da carga normal (BINDER, 2009). Na Figura 6.27 são apresentadas as curvas típicas de durabilidade das amostras estudadas, todas as curvas de cada amostra podem ser observadas nos apêndices H ao M.

Figura 6.27 - Evolução típica do coeficiente de atrito durante o teste de durabilidade. (a) amostras sinterizadas, (b) amostras enriquecidas

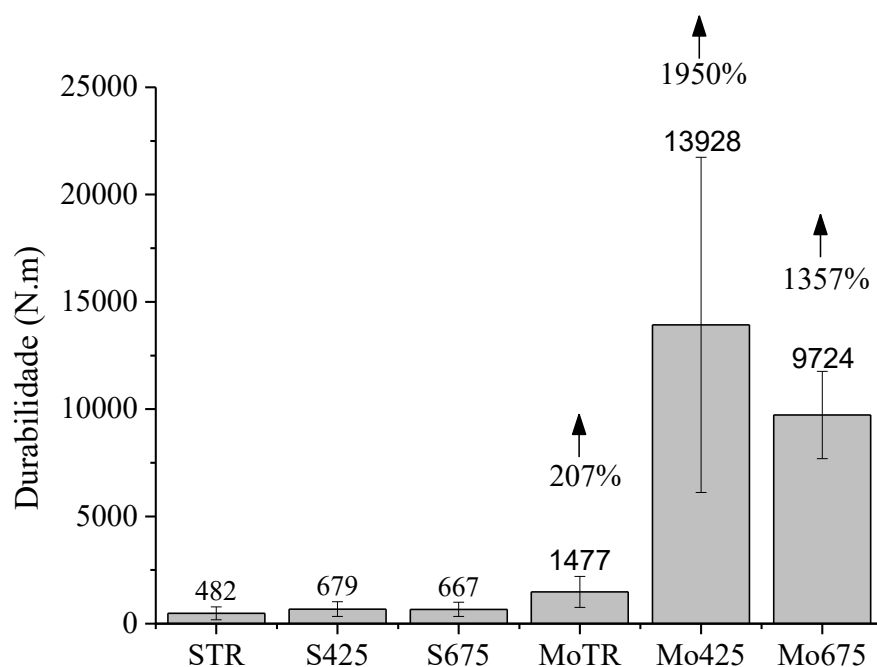




Em todas as amostras a evolução do coeficiente de atrito apresentou comportamento semelhante. Há um transiente associado ao início do contato entre a amostra e o contra corpo no início dos testes antes que um estado estável de alta lubricidade seja atingido. É razoável supor, como será mostrado mais adiante, que a estabilização do coeficiente de atrito está relacionada à geração de uma tribocamada protetora (DE MELLO et al., 2013; HAMMES et al., 2014), onde o transiente inicial corresponde à sua cinética de formação. Desde que a taxa de formação da tribocamada seja diferente da taxa de degradação, o coeficiente de atrito irá variar. Uma vez que esta taxa de formação seja igual ou superior à taxa de degradação, um estado estacionário é atingido (DE MELLO et al., 2013).

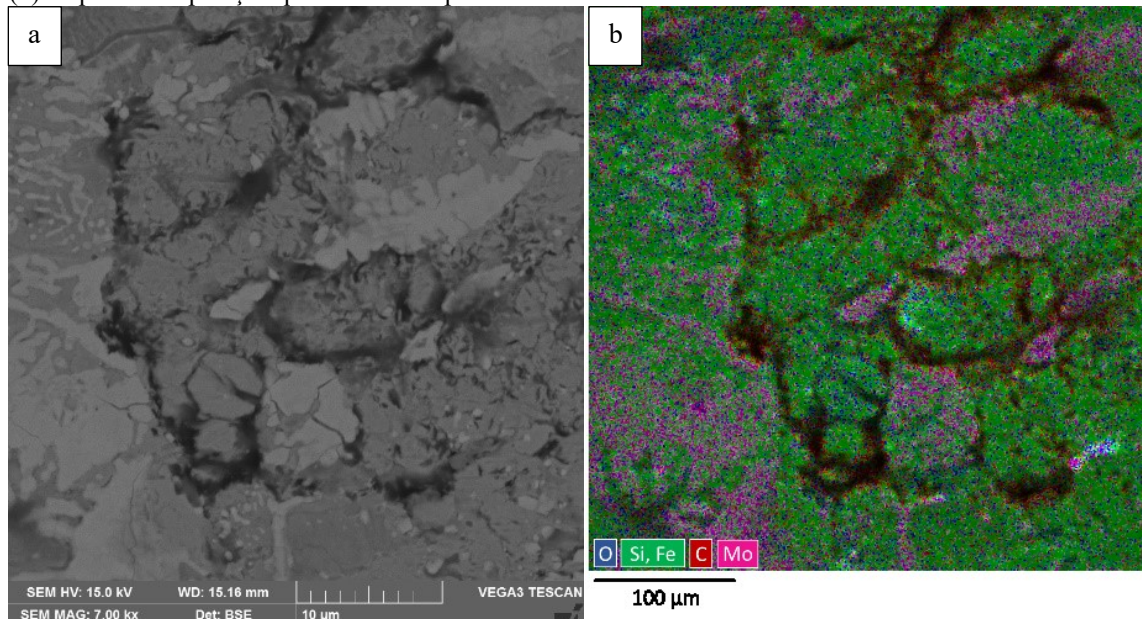
As amostras sinterizadas apresentaram uma durabilidade baixa, menor que a meta estabelecida (1000 N.m). Acredita-se que esse desempenho foi devido à baixa dureza da matriz que não evitou a deformação plástica e o fechamento dos estoques de lubrificante. Isso fez com que a alimentação de lubrificante cessasse na superfície aumentando o COF. Os valores de durabilidade das amostras são apresentados na Figura 6.28 os dados obtidos através da média de ao menos 4 ensaios por condição.

Figura 6.28 - Resultados do teste de durabilidade das amostras. Os percentuais mostrados são em comparação a respectivas amostras sinterizadas.



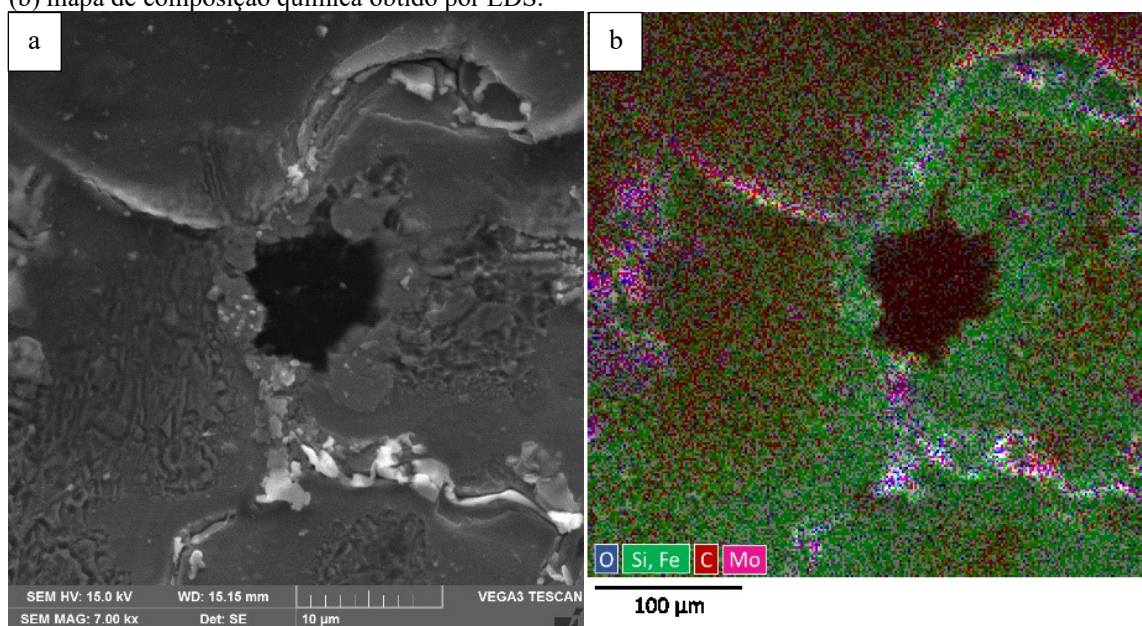
Por outro lado na amostra MoTR, que obteve a maior dureza ($464,8 \pm 82,6$ HV), possivelmente não houve deformação plástica da matriz consequentemente e não houve o fechamento do estoques de lubrificante, mas o desgaste que a amostra sofreu foi tão pequeno que cessou a alimentação de lubrificante para a superfície e a durabilidade da amostra ficou em 1477 N.m. A Figura 6.29 mostra o que foi exposto acima. Nela observa-se na imagem SE, obtida por MEV, que a matriz está num plano acima ao dos estoques de lubrificante, indicando que a matriz não se desgastou o suficiente, por ter dureza de 464HV, para que o lubrificante ficasse disponível na superfície o que auxiliaria na manutenção de uma tribocamada protetora. A Figura 6.29 (b) apoia a suposição acima pois mostra exatamente as regiões contendo o lubrificante (carbono).

Figura 6.29 – Região com lubrificante na pista de desgaste da amostra MoTR. (a) imagem obtida por MEV (SE), (b) mapa de composição química obtido por EDS.



Já as amostras Mo675 e Mo425 tiveram os melhores resultados de durabilidade com um aumento de 1357% e 1950% em relação as respectivas amostras sinterizadas, S675 e S425. Essa maior durabilidade das amostras enriquecidas está associada a um valor de dureza ideal associado consequentemente a microestrutura formada. Nessas amostras se encontrou um ponto ótimo de dureza que promoveu um desgaste mínimo necessário para continuar lubrificando a superfície sem haver deformação plástica prematura da mesma. Isso pode ser visto na Figura 6.30.

Figura 6.30 - Região com lubrificante na pista de desgaste da amostra Mo425. (a) imagem obtida por MEV (SE), (b) mapa de composição química obtido por EDS.



Observa-se na Figura 6.30 que o estoque de lubrificante e a matriz estão num mesmo plano, indicando que a dureza da matriz é adequada para permitir que os estoques de lubrificantes fossem continuamente renovados o que auxiliou então na manutenção de uma tribocamada protetora que auxiliou na manutenção do baixo coeficiente de atrito durante os ensaios das amostras. Esse valor ótimo de dureza fica na faixa entre 320 e 400HV.

6.1.5.2 Coeficiente de atrito e taxa de desgaste

A Figura 6.31 mostra a evolução típica do coeficiente de atrito das amostras em função da distância de deslizamento no ensaio com carga constante por 1 h. Todas as curvas obtidas no trabalho são mostradas nos apêndices N ao S. Para todas as amostras enriquecidas o coeficiente de atrito exibiu um pequeno transiente no início dos testes e então foi atingido um estado estacionário com um valor que variou entre 0,05 e 0,07, a depender da amostra. Esse valor é notavelmente baixo segundo a literatura como pode ser observado na Tabela 6.6 que mostra valores típicos de coeficiente de atrito de ligas sinterizadas.

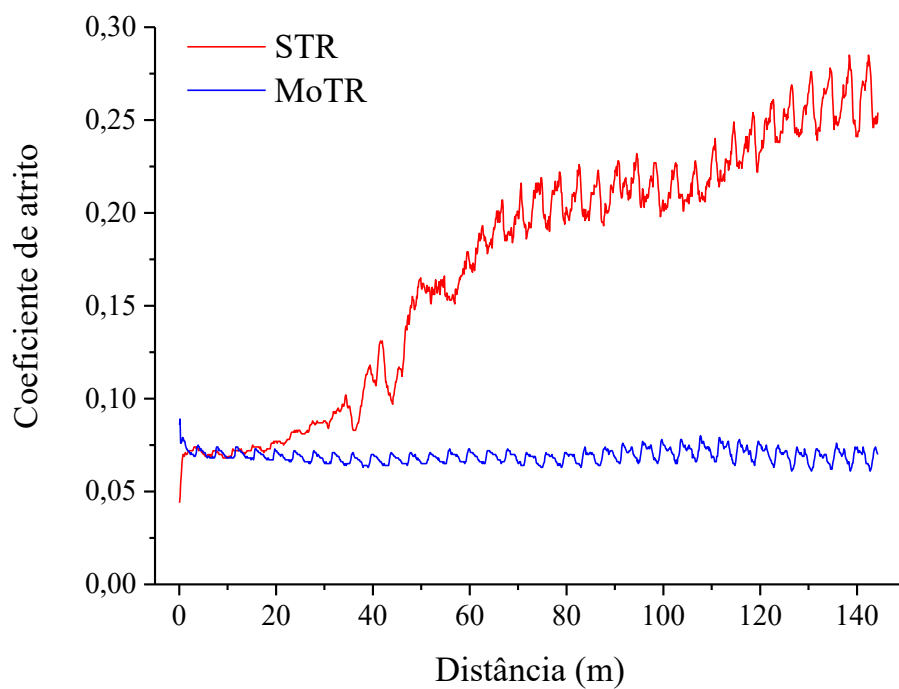
Tabela 6.6 - Coeficiente de atrito de diferentes materiais.

Material	Tipo	Coeficiente de Atrito
Fe+0,6C+1,6Mo+3SiC ⁽¹⁾	Volumétrico	0,05
Fe+0,6C+3SiC	Volumétrico	0,11
Fe+0,8C+4Ni+1,5Mo+5hBN	Volumétrico	0,32
Fe+0,8C+4Ni+1,5Mo+5hBN + 5Grafite	Volumétrico	0,14
Fe+4Ni+5hBN+2,5Grafite ⁽²⁾	Volumétrico	0,11
Ferro fundido nodular	Volumétrico	0,50
DLC	Filme	0,15
Filme de MoS ₂	Filme	0,10

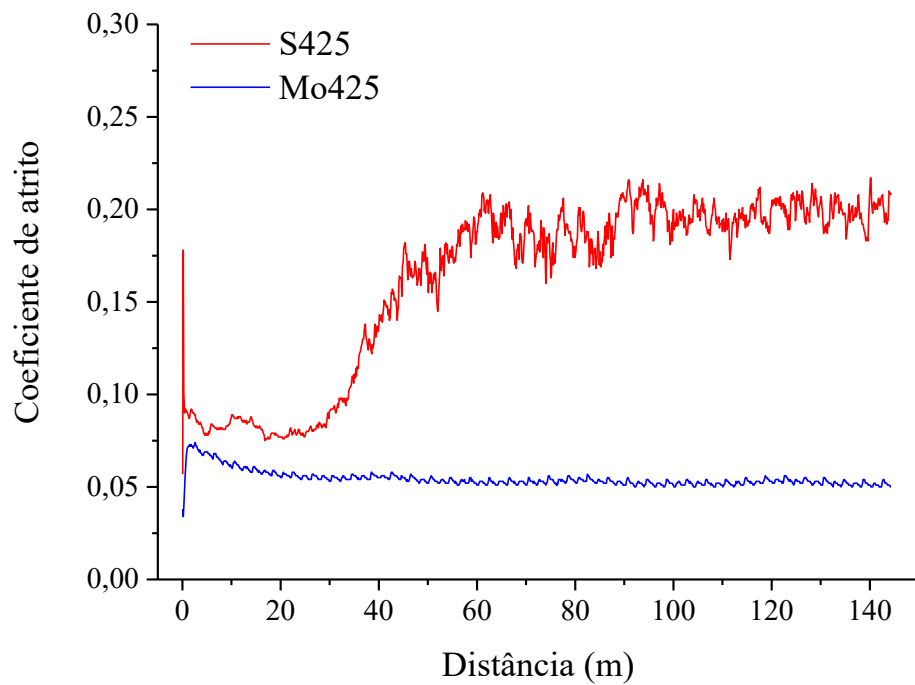
⁽¹⁾ Liga utilizada nesse trabalho ⁽²⁾ Lubrificante inserido na forma granulada

Por outro lado, nas amostras sinterizadas o coeficiente de atrito apresentou dois estados estacionários. O primeiro começou logo após o início do teste e permaneceu até uma distância de deslizamento próxima a 20 – 30 m, dependendo da amostra. Depois disso, o COF aumentou, exibindo um segundo estado estacionário que começou a uma distância de deslizamento de aproximadamente 50 m (dependendo da amostra) e se manteve até o final do teste.

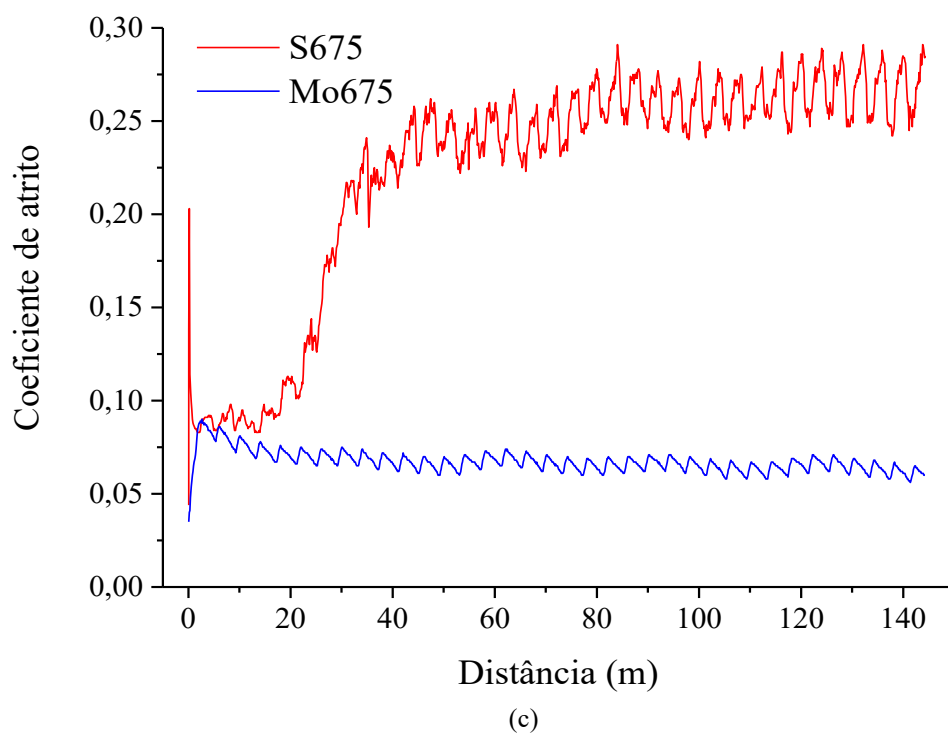
Figura 6.31 - Comportamento típico do coeficiente de atrito durante teste de deslizamento alternado por 1 h sob força constante de 7N.



(a)

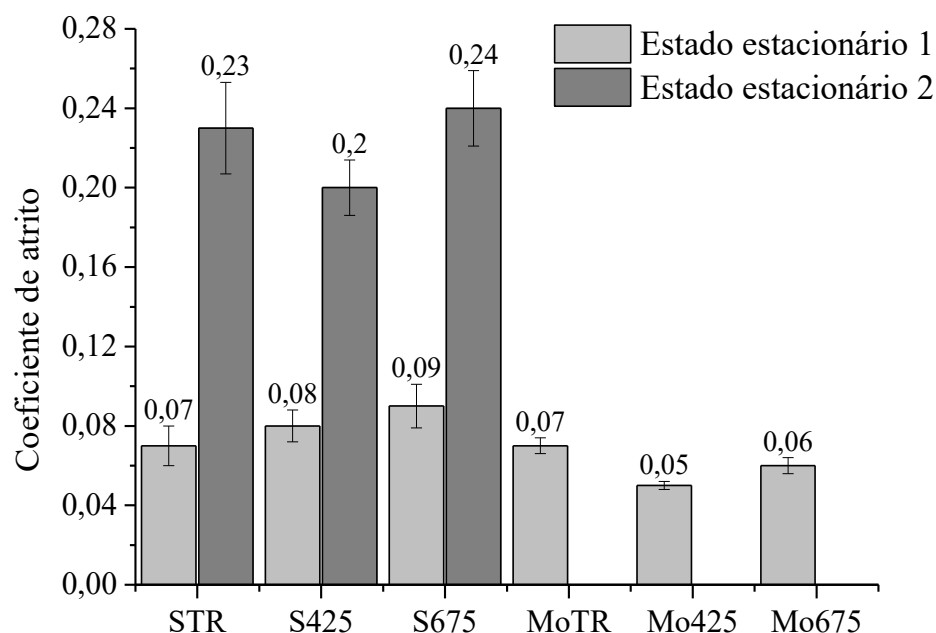


(b)



O valor do COF para cada amostra foi calculado a partir da média dos valores encontrados nos estados estacionários. Os resultados estão resumidos na Figura 6.32.

Figura 6.32 – Valores de coeficiente de atrito das amostras estudadas.



O baixo valor de coeficiente de atrito encontrado no primeiro estado estacionário para ambos os grupos de amostras (sinterizadas e enriquecidas), foi associado à presença do grafite 2D do tipo turbostrático.

É sabido que esse tipo de grafite é obtido pela dissociação *in situ* do SiC (CONSONI, 2014), e a sua presença já foi reportada em outros trabalhos com composição química similar (BINDER, 2009; CONSONI, 2014). Segundo a literatura (WARREN, 1934; DRESSELHAUS, 1997) o grafite 2D turbostrático possui planos de grafeno altamente desalinhados separados por grandes distâncias interlamelares ($\geq 3,499$ Å) (CONSONI, 2014) que proporcionam propriedades físicas modificadas em relação à grafite cristalina tridimensional que possui distância interlamelar de 3,354 Å (REICH ; THOMSEN, 2004; PIMENTA et al., 2007; MALARD et al., 2009). Desta forma o baixo valor de COF obtido no primeiro estado estacionário das amostras foi devido à baixa interação entre os planos atômicos do grafite que permitiram que às lâminas de grafite fossem removidas dos nódulos que permanecessem na interface, contribuindo para a formação da tribocamada protetora (DE MELLO, et al, 2011; CAMPOS, et al., 2015).

Já no segundo estado estacionário (presente apenas para as amostras sinterizadas) observou-se que somente a amostra S425 apresentou um valor de coeficiente de atrito ($0,204 \pm 0,014$) dentro do regime de lubricidade ($< 0,2$). As demais amostras (STR e S675) mesmo considerando o desvio padrão, não atingiram valores abaixo de 0,2. Isso fez com que as amostras STR e S675 não fossem classificadas como um lubrificante sólido.

A Figura 6.33 e a Tabela 6.7 apresentam os resultados de taxa de desgaste obtidos por meio do teste de deslizamento alternado. Nota-se que as amostras enriquecidas apresentaram um desempenho significativamente melhor em relação as amostras sinterizadas, chegando a redução de 1 ordem de grandeza quando avaliada a soma da taxa de desgaste da amostra e do contra corpo (Tabela 6.7). A redução da taxa de desgaste das amostras pode ser atribuída ao aumento da resistência mecânica da matriz devido ao enriquecimento com molibdênio, que alterou a microestrutura (DE MELLO et al., 2013) de ferrita/perlita (amostras sinterizadas) para ilhas de martensita-austenita/ bainita e $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ (amostras enriquecidas). Este aumento na resistência mecânica foi corroborado pelo aumento da microdureza de topo bem como da profundidade de endurecimento para as amostras enriquecidas.

Um aumento de dureza da matriz normalmente reduz a taxa de desgaste da amostra e geralmente aumenta a taxa de desgaste do contra corpo mas isso não foi observado nesse trabalho. A taxa de desgaste dos contra corpos das amostras enriquecidas, que apresentaram dureza de topo entre 321 - 464 HV, tiveram uma redução de 4 ordem de grandeza quando comparado aos contra corpos das amostras sinterizadas, que apresentaram dureza de topo entre 185 e 283 HV.

Figura 6.33 - Taxas de desgaste para as amostras (a) e contra corpo (b) após o ensaio de deslizamento alternado por 1h a 7N.

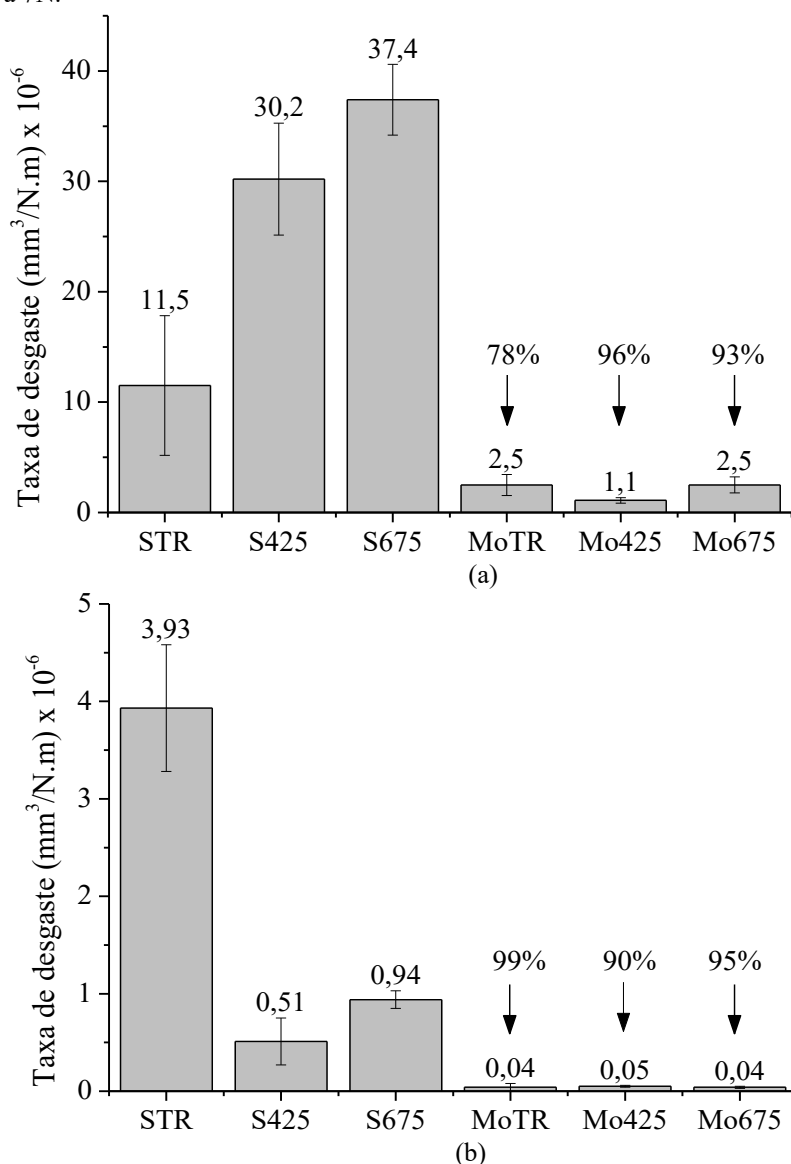


Tabela 6.7 – Dados numéricos obtidos no ensaio de taxa de desgaste.

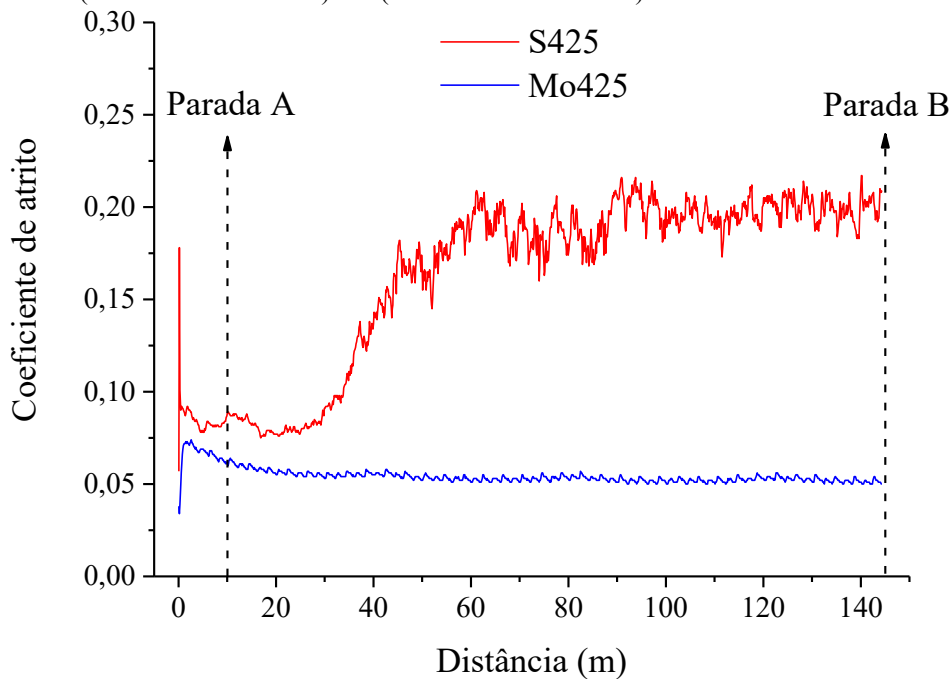
	Taxa de desgaste (mm ³ /N.m) x 10 ⁻⁶		
	Amostra	Contra corpo	Amostra + Contra corpo
STR	11,51 ± 6,32	3,93 ± 0,65	15,44 ± 6,35
S425	30,17 ± 5,07	0,51 ± 0,24	30,68 ± 5,08
S675	37,43 ± 3,21	0,94 ± 0,09	38,37 ± 3,21
MoTR	2,50 ± 0,73	0,04 ± 0,04	2,54 ± 0,73
Mo425	1,08 ± 0,25	0,05 ± 0,01	1,13 ± 0,25
Mo675	2,50 ± 0,95	0,04 ± 0,01	2,54 ± 0,95

É importante salientar que dentre as amostras enriquecidas a que apresentou a menor taxa de desgaste não foi a amostra com maior dureza (MoTR - 465 HV ± 83 HV) e sim a amostra Mo425 (368 HV ± 39 HV) com reduções de até 96% e 90% na taxa de desgaste da

amostra e do contra corpo em relação a amostra S425, respectivamente (Figura 6.33). A amostra Mo425 também possui a metade da taxa de desgaste em relação as outras duas enriquecidas. Esse fenômeno sugere que uma microestrutura com maior dureza não apresenta, necessariamente, a maior resistência ao desgaste como já discutido por Wang; Lei; Liu (1999) e Rigney (1997). Já as amostras sinterizadas apresentaram taxas de desgaste maior que 10^{-6} (no caso 10^{-5}) e por isto não podem ser classificadas como lubrificante sólido.

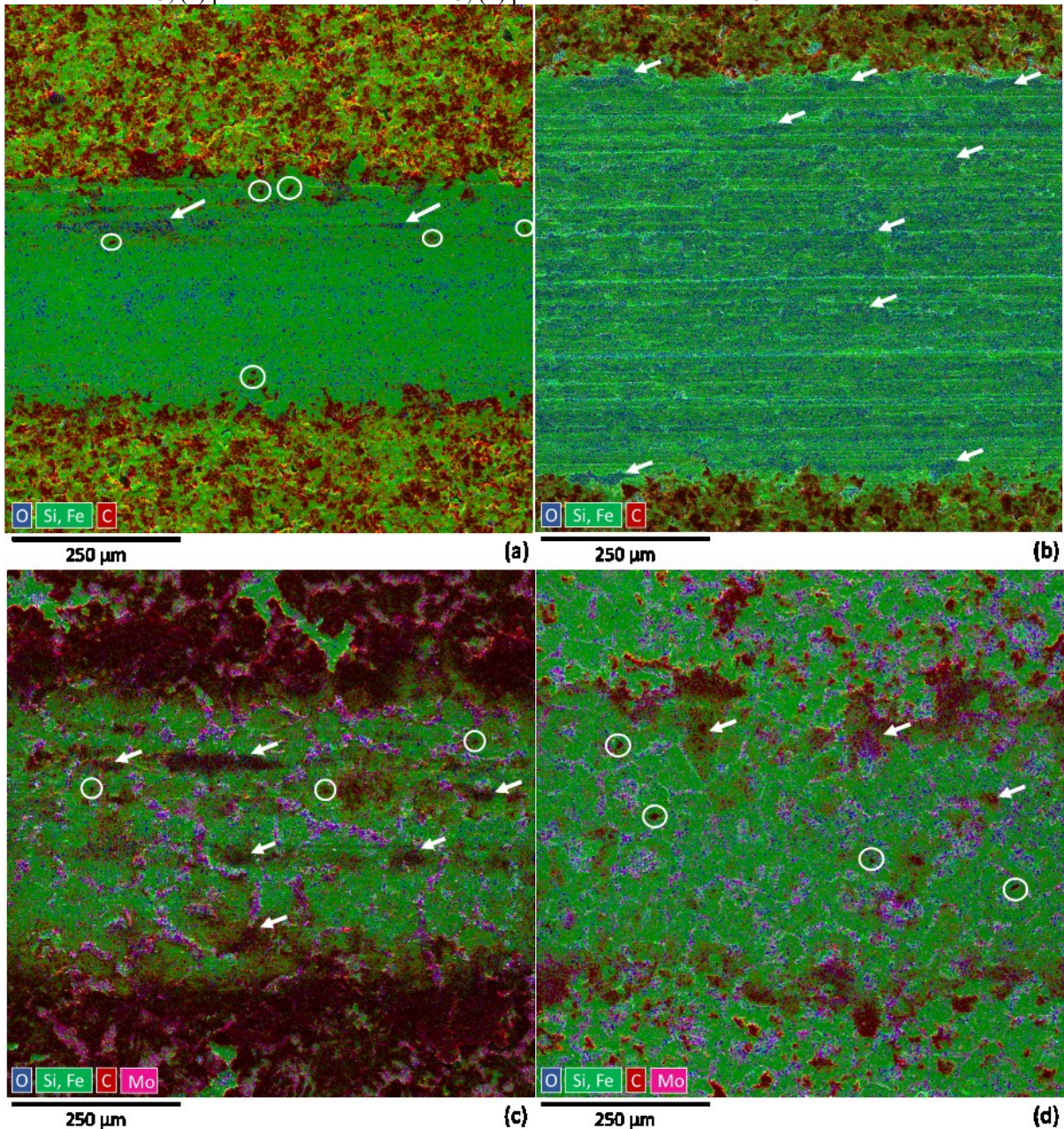
Para entender a variação do COF nas amostras sinterizadas, e a formação de dois estados estacionários, foram realizados testes interrompidos sobre carga constante. Como todas as amostras sinterizadas apresentaram comportamentos semelhantes, optou-se em fazer o teste interrompido somente em uma condição. A condição escolhida foi a “425” pelo fato da amostra S425 ter apresentado o COF ainda dentro do limite de lubricidade. As regiões onde os testes foram interrompidos são mostradas na Figura 6.34 (paradas A e B).

Figura 6.34 – Indicação dos locais onde foram realizadas as interrupções no teste sob carga constante (1h à 7 N). Parada A (10 m de deslizamento) e B (144 m de deslizamento).



Na amostra S425, a parada A foi associada ao primeiro estado estacionário e a parada B relacionada ao segundo estado estacionário e também ao final do teste. O teste interrompido também foi realizado na amostra Mo425 para fins comparativos. Os mapas de composição química, obtidos por EDS, e as marcas de desgaste associadas as paradas A e B estão ilustradas na Figura 6.35.

Figura 6.35 - Aspecto geral das marcas de desgaste obtidas nas paradas A e B para amostras S425 e Mo425. Nódulos de grafita são indicados por círculos e as tribocamadas por setas. (a) parada A - amostra S425, (b) parada B - amostra S425, (c) parada A - amostra Mo425, (d) parada B - amostra Mo425.



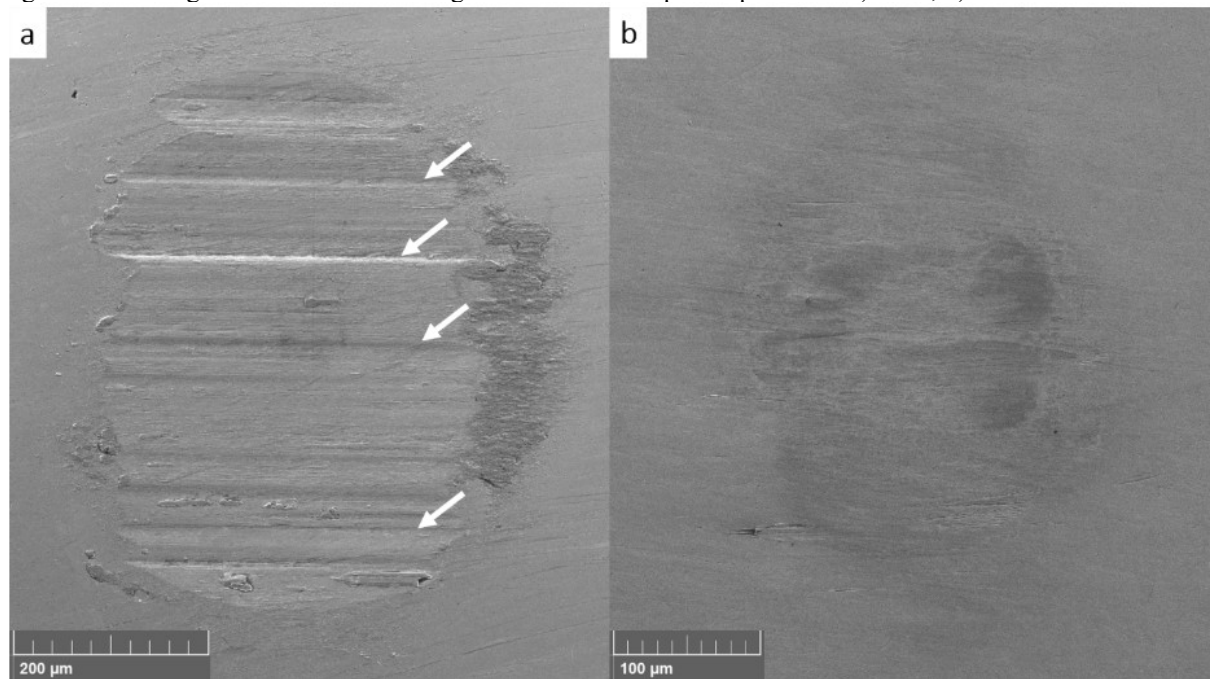
Para a amostra S425, no início do processo (parada A), é possível observar a presença de nódulos de grafita nas marcas de desgaste (indicadas pelos círculos) e evidências da formação de uma tribocamada indicada pelas setas (Figura 6.35(a)). Essa tribocamada tem a presença de oxigênio que é evidenciado pela cor azul na Figura 6.35(a). Já no final do segundo estado estacionário (parada B) não foram observados nódulos de grafita nas marcas de desgaste, e ainda houve um aumento da tribocamada que é indicada pelas setas na Figura 6.35(b) e que de acordo com as análises de EDS tem em torno de 20% de oxigênio. A redução do número de

nódulos está relacionada ao aumento do coeficiente de atrito (de 0,08 para 0,20 - Figura 6.32) e esse comportamento pode estar relacionado à baixa resistência mecânica da matriz metálica e, conseqüentemente, a um alto grau de deformação plástica que dá origem à vedação dos reservatórios de lubrificantes sólidos que reabastecem a superfície com grafita 2D turbostrática (DE MELLO et al., 2013).

Para a amostra Mo425, a microdureza da matriz foi maior que a amostra de referência (Mo425 HV = 368 ± 39 contra S425 HV = 176 ± 27). Isso impediu o fechamento completo dos reservatórios de lubrificante, o que permitiu a formação de uma tribocamada com a presença de carbono (pontos vermelhos indicados pelas setas Figura 6.35 (c) e (d)) que manteve o coeficiente de atrito baixo durante todo o teste. Desta forma, a tribocamada protegeu a amostra e o contra corpo, reduzindo assim a taxa de desgaste de ambos.

A Figura 6.36 mostra os aspectos típicos das marcas de desgaste dos contra corpos na parada B.

Figura 6.36 - Imagens SE da marca de desgaste dos contra corpos na parada B: a) S425, b) Mo425.

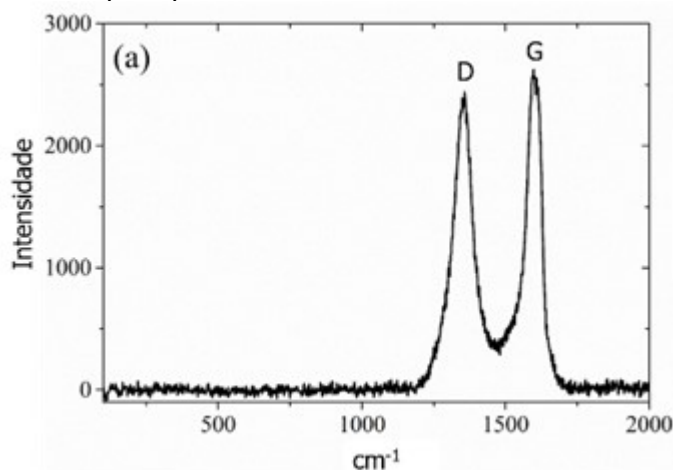


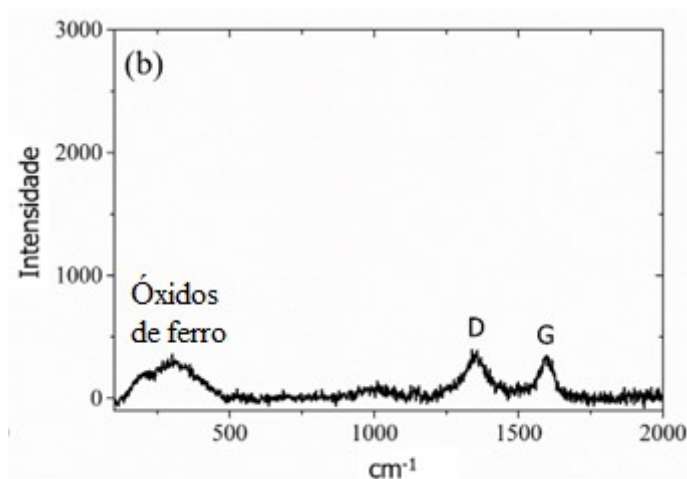
É razoável supor que o desgaste provocado pelo deslizamento entre as duas superfícies cause a geração de detritos de desgaste que são fortemente deformados e oxidados, que podem atuar como um terceiro corpo levando ao desgaste abrasivo (CAMPOS et al., 2015) ou sofrer mais fragmentação e oxidação, induzindo a produção de tribocamadas protetoras (DE MELLO et al., 2013; DE MELLO et al., 2017). A marca de desgaste do contra corpo S425 apresentou sinais de deformação evidenciados pela presença de ranhuras paralelas à direção de

deslizamento, indicando claramente que o desgaste abrasivo atuou como o mecanismo de desgaste predominante. Em oposição, a marca de desgaste do contra corpo que deslizou contra a amostra Mo425 apresentou superfície lisa e a presença de uma tribocamada, a qual acredita-se ter protegido a superfície, proporcionando uma baixa taxa de desgaste e a manutenção do baixo coeficiente de atrito.

Para entender melhor a redução na taxa de desgaste do tribosistema enriquecido, a tribocamada presente nas marcas de desgaste dos espécimes e contra corpos foram analisadas usando espectroscopia μ -Raman. A Figura 6.37 apresenta os espectros. Todas as análises de μ -Raman das tribocamadas na amostra Mo425 parada A e B e do contra corpo parada A e B seguem a tendência apresentada na Figura 6.37 (a). O mesmo ocorre para a tribocamada presente na amostra e contra corpo da amostra S425 parada A. Esses espectros indicam claramente a presença da grafita 2D turbostrática. Essa grafita fica evidenciado pela presença de uma banda D a 1360 cm^{-1} (FERRARI; ROBERTSON, 2001), que está associada com desordem de cristalinidade e a banda G tipicamente alargada a aproximadamente 1590 cm^{-1} (ROBERTSON, 2002), associada à hibridação sp^2 .

Figura 6.37 – Espectros típicos de micro-Raman da tribocamada encontrada nas marcas de desgaste na: (a) amostra Mo425, e contra corpo, nas paradas A e B; e amostra S425 e contra corpo na parada A. (b) da amostra S425 e contra corpo na parada B.





Para a parada A da amostra S425, os espectros dominantes da tribocamada também foram semelhantes ao mostrado na Figura 6.37 (a), apresentando as bandas D e G. Já na parada B, o espectro apresentou menores intensidades das bandas características da grafita 2D, o que é plausível com a imagem da Figura 6.35 (b), onde não foram observados mais estoques de lubrificante sólido. Além disso, bandas em frequências mais baixas foram encontradas também (Figura 6.37(b)). Essas bandas foram associadas à formação de óxido de ferro (OUYANG; HIRAOKA, 1997; OUYANG; HIRAOKA, 1995; BEATTIE; GILSON, 1970; OH; COOK; TOWNSEND, 1988; CROCKETT et al., 2004) e estão em concordância com a alta quantidade de oxigênio (~20%) encontrada na análise por EDS, Figura 6.35 (b) (regiões azuis). Isso indica que houve uma reação triboquímica motivada pela atmosfera ao redor (ar) (DE MELLO et al., 2009; DE MELLO et al., 2013), que resultou em uma tribocamada sem propriedades de lubrificação, responsável pelo desempenho tribológico inferior da amostra S425.

Após o desenvolvimento experimental da etapa 2 e a análise de todas as amostras enriquecidas, observou-se que a melhor condição de resfriamento foi a 425 °C. Essa condição produziu a amostra Mo425 que foi a espécie cujo tribosistema apresentou as melhores propriedades tribológicas: maior durabilidade, menor taxa de desgaste e menor valor de coeficiente de atrito. Com base nesse resultado a etapa 3 se pautou na produção de compósitos autolubrificantes que apresentaram o mesmo percentual de Mo existente na amostra Mo425 (1,6%Mo).

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES – ETAPA 3

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com a produção de compósitos autolubrificante sinterizados à plasma com composição $\text{Fe}+0,6\text{C}+3\text{SiC}+1,6\text{Mo}$, produzido via moldagem de pós por injeção.

7.1 DESENVOLVIMENTO DA LIGA $\text{Fe}+0,6\text{C}+3\text{SiC}+1,6\text{Mo}$ PELO USO EXCLUSIVO DE PÓS

Conhecendo que a amostra Mo425 foi a que apresentou o melhor desempenho tribológico na etapa 2 foram produzidas novas amostras com composição química igual ($\text{Fe}+0,6\text{C}+2\text{Si}+1,6\text{Mo}$), por meio do uso exclusivo pós elementares e pré-ligados. Preparadas as amostras da etapa 3, as mesmas foram sinterizadas e passaram pela mesma condição de resfriamento da amostra Mo425 (425 °C por 2 horas). Após o processamento, as amostras da etapa 3 foram caracterizadas e, a partir disso, foi possível avaliar se a amostra Mo425, produzida pelo enriquecimento de superfície (etapa 2), possui desempenho tribológico igual, melhor ou inferior à amostra de igual composição química produzidas pelo método volumétrico (etapa 3). A denominação dada a amostra produzida na etapa 3 foi “SMo425”.

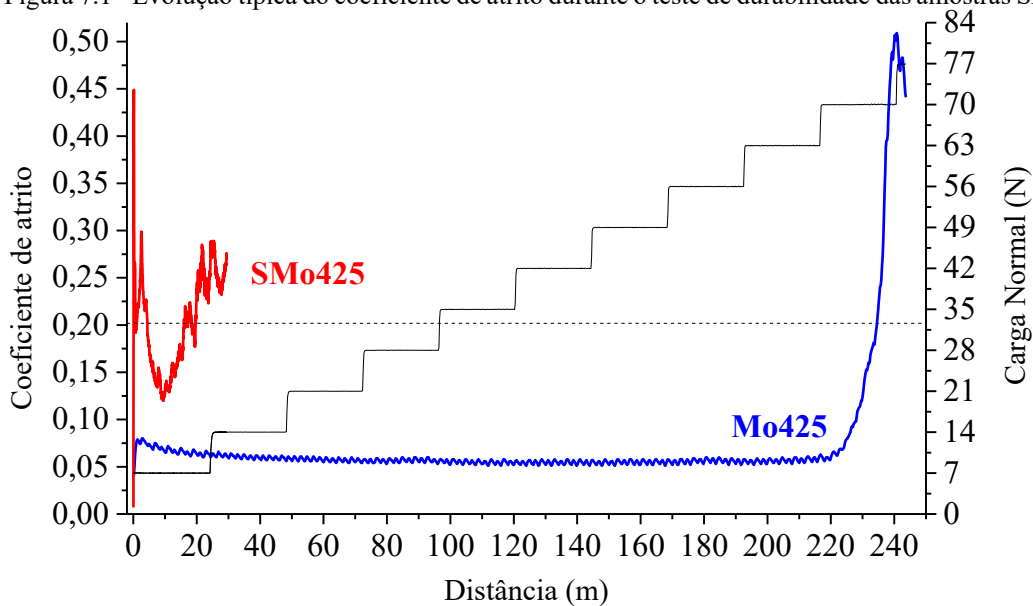
7.1.1 Análise tribológica

7.1.1.1 Ensaio de durabilidade

Os ensaios de durabilidade da amostra SMO425 ocorreram da mesma maneira que ensaios das amostras da etapa 2 (incrementos de carga de 7 N a cada 10 minutos) e seguiram os mesmos critérios para determinar o fim da durabilidade ($\text{COF} > 0,2$ por 7,5m).

A Figura 7.1 apresentada a curva típica de durabilidade da amostra SMO425, todas as curvas dessa amostra podem ser observadas no apêndice T. A Figura também exhibe a evolução típica do coeficiente de atrito para a amostra similar enriquecida (Mo425).

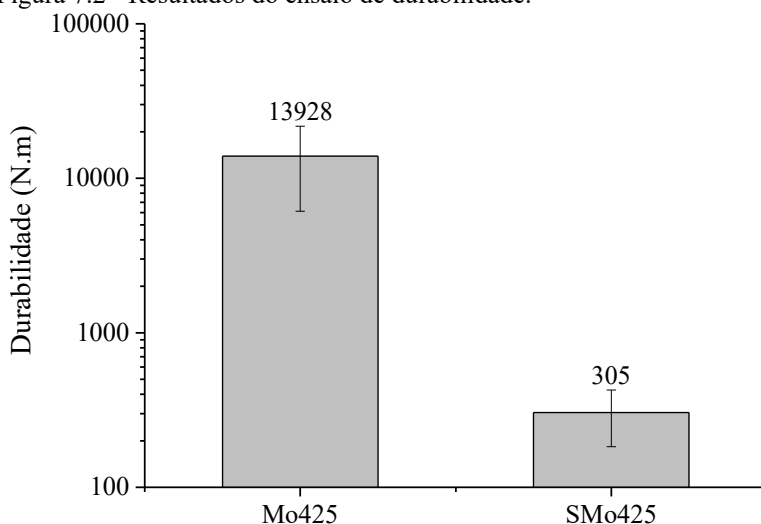
Figura 7.1 - Evolução típica do coeficiente de atrito durante o teste de durabilidade das amostras SMo425 e Mo425.



A análise das duas amostras mostra um comportamento bem diferente entre elas. Enquanto para a amostra Mo425 foi observado um longo período de alta lubricidade. Para a amostra SMo425 foi observado um transiente associado ao início do contato entre a amostra e o contra corpo até uma distância de aproximadamente 5 m. Após esse ponto um estado de lubricidade foi atingido por uma distância de até 20 m onde novamente o valor de coeficiente de atrito aumentou e se manteve acima de 0,2 por uma distância maior que 7,5 m, indicando o final da durabilidade para a amostra.

A Figura 7.2 apresenta os valores de durabilidade. A durabilidade diminuiu de 13928 ± 7816 N.m, para a amostra Mo425, para 305 ± 122 N.m para a amostra SMo425. Isso corresponde a uma redução maior que 97% na durabilidade.

Figura 7.2 - Resultados do ensaio de durabilidade.



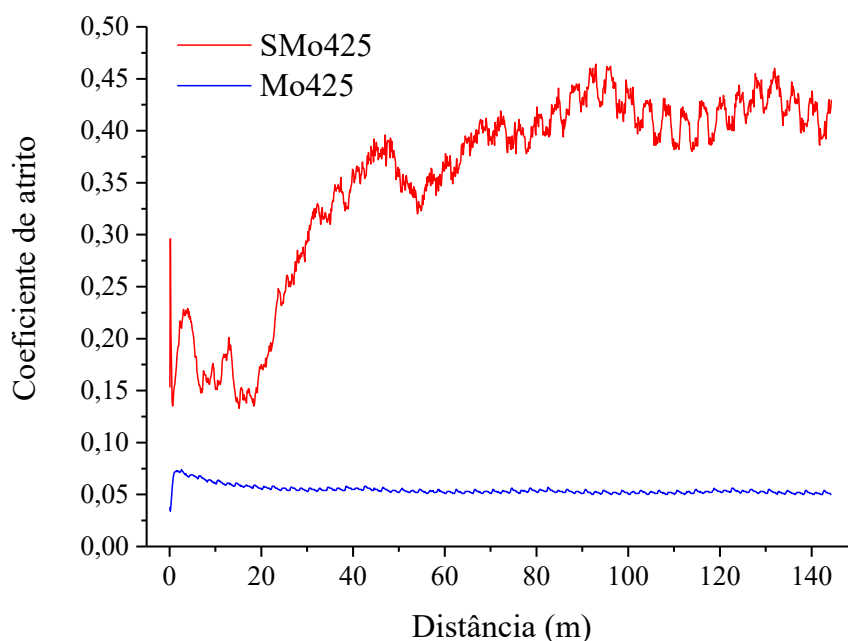
Na seção 7.1.2 será realizada uma análise detalhada para averiguar essa grande variação de durabilidade entre as amostras SMo425 e Mo425.

7.1.1.2 Coeficiente de atrito e taxa de desgaste

A Figura 7.3 mostra a evolução típica do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento no ensaio com carga constante por 1 h para a amostra SMo425, também é apresentado o resultado da amostra Mo425 para fins comparativos. Todas as curvas obtidas para a amostra SMo425 são mostradas no apêndice U.

Da mesma forma que nas amostras sinterizadas da etapa 2, na amostra SMo425 o coeficiente de atrito apresentou dois estados estacionários. O primeiro começou após o início do teste e permaneceu até uma distância de deslizamento próxima a 20 m. Depois disso, o COF aumentou, exibindo um segundo estado estacionário que começou a uma distância de deslizamento de aproximadamente 40 m e se manteve até o final do teste. Já a amostra Mo425 apresentou somente um estado estacionário e com alta lubricidade.

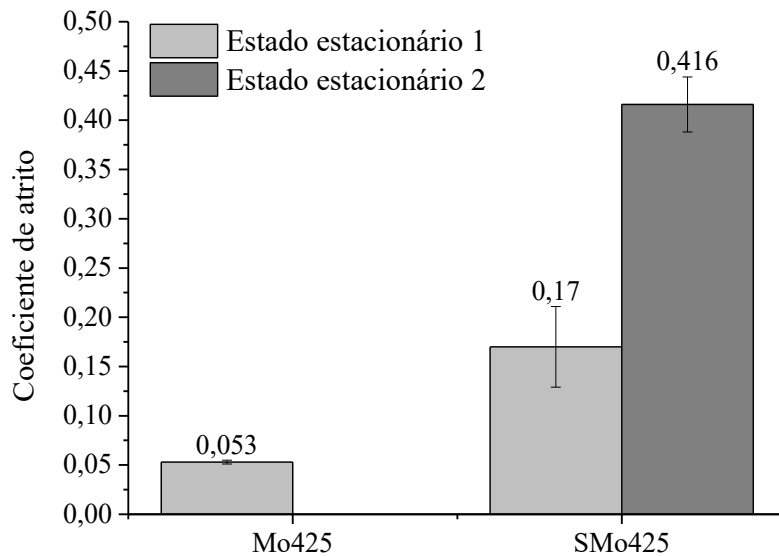
Figura 7.3 - Comportamento típico do coeficiente de atrito das amostras SMo425 e Mo425 durante teste de deslizamento alternado por 1 h sob força constante de 7N.



O valor do coeficiente de atrito foi calculado a partir da média dos valores encontrados nos estados estacionários. Os resultados estão resumidos na Figura 7.4.

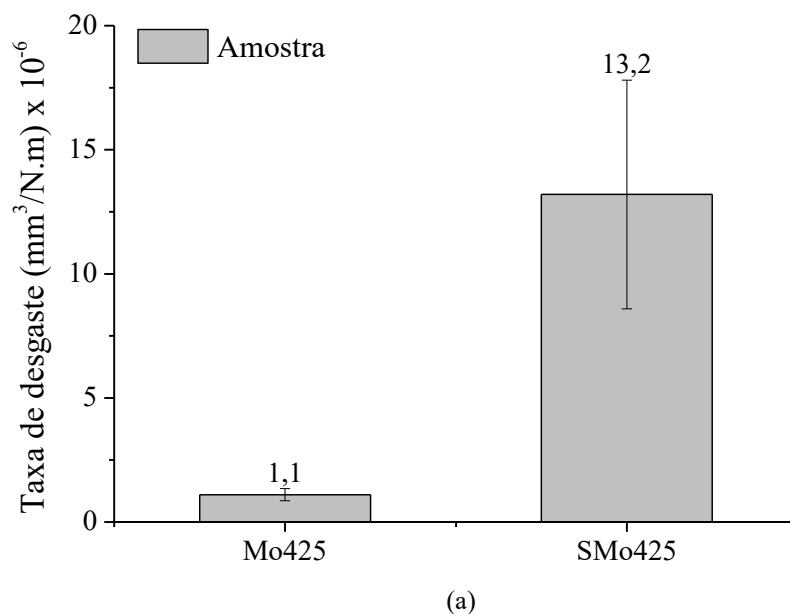
A amostra SMo425 apresentou no primeiro estado estacionário um coeficiente de atrito de $0,170 \pm 0,041$, porém este valor aumentou para $0,416 \pm 0,028$ no segundo estado estacionário, ultrapassando o limite do regime de lubricidade. Em contraste a amostra Mo425, como anteriormente analisado, mostrou apenas um estado estacionário com um valor significativamente inferior ($0,053 \pm 0,002$ - Figura 6.32).

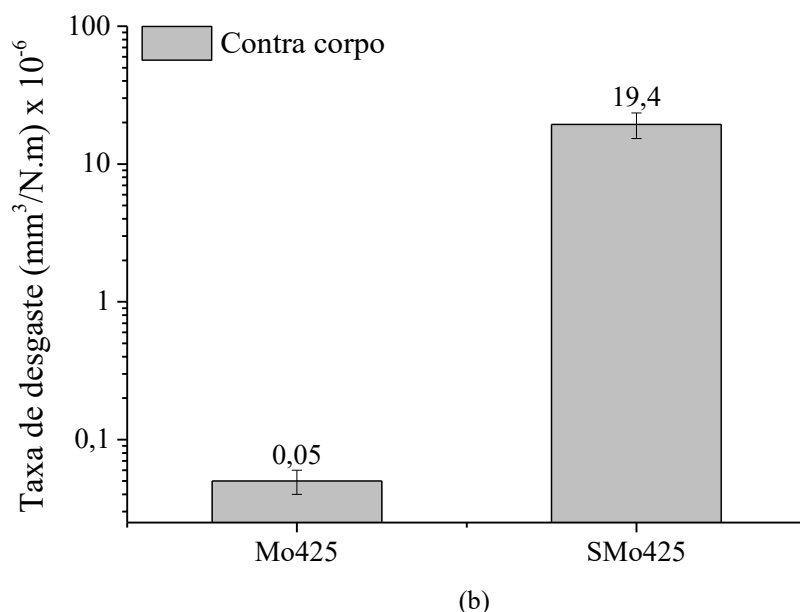
Figura 7.4 - Valores de coeficiente de atrito das amostras estudadas.



A Figura 7.5 apresenta os resultados de taxa de desgaste dos espécimes e dos contra corpos obtidos por meio do teste de deslizamento alternado.

Figura 7.5 - Taxas de desgaste para as amostras (a) e contra corpo (b) após o ensaio de deslizamento alternado por 1h a 7N.





Nota-se que a amostra SMO425 teve um desempenho bem inferior em relação a amostra Mo425. A taxa de desgaste aumentou de $1,1 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, para a amostra Mo425, para $13,2 \pm 4,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ para a amostra SMO425 (Figura 7.5 (a)). Isso corresponde a um aumento de 1100%. O contra corpo também apresentou um aumento de 4 ordens de grandeza na taxa de desgaste em relação ao contra corpo da amostra enriquecida (Figura 7.5 (b)).

Considerando que o principal propósito deste trabalho era produzir, de forma inédita, um compósito autolubrificante enriquecido na superfície e comparar o seu desempenho tribológico com um outro compósito de com a mesma composição produzido somente com pós elementares ou pré-ligados; o presente trabalho atingiu o seu objetivo. Além disso, a rota de enriquecimento se mostrou muito atrativa produzindo compósitos autolubrificantes com propriedades tribológicas bem superiores em relação ao compósito de referência (SMo425).

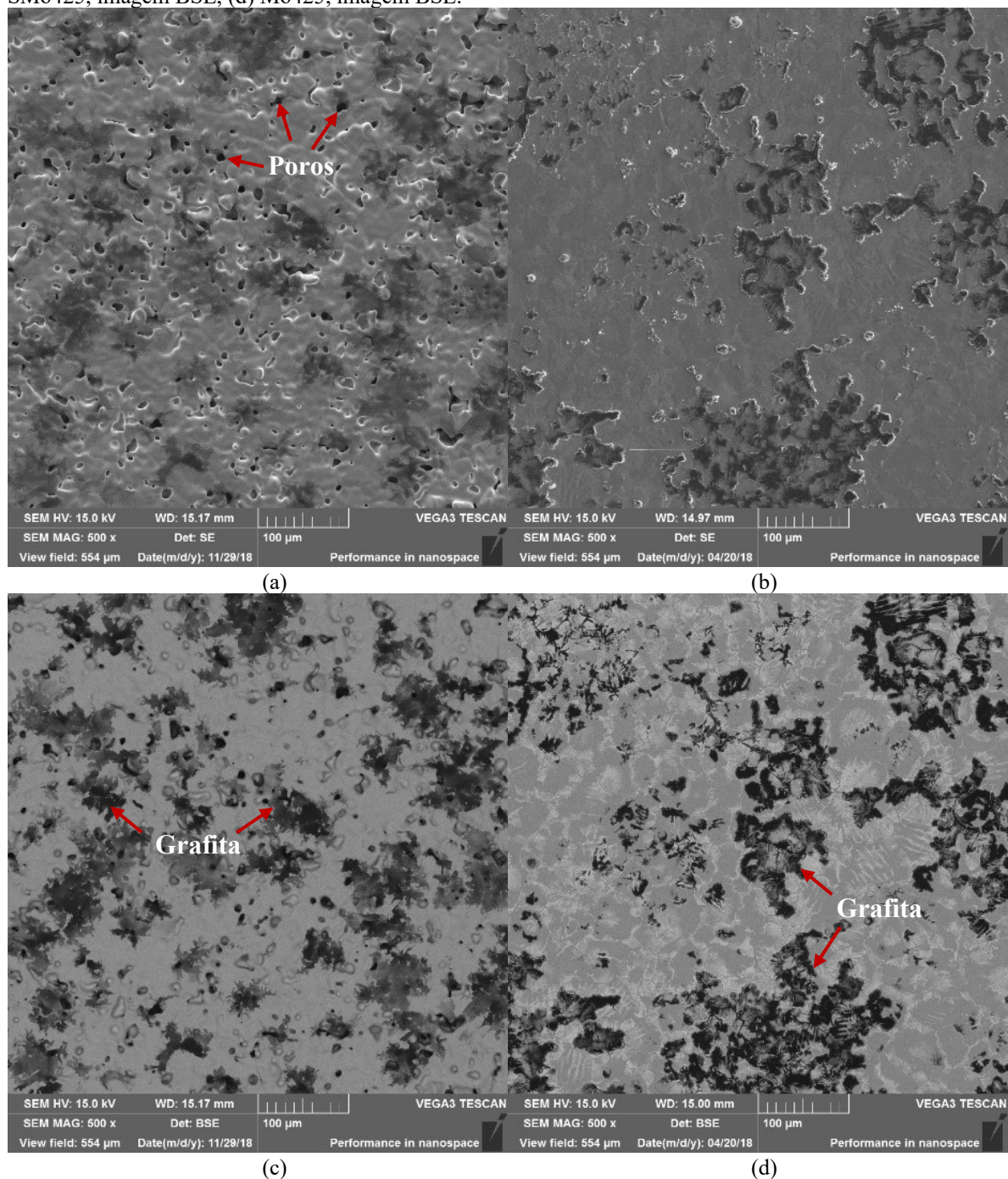
Contudo a fim de apontar as possíveis causas para esse desempenho tribológico significativamente inferior da amostra SMO425, em relação a amostra Mo425, uma série de análises foram realizadas e são discutidas a seguir.

7.1.2 Análise da superfície e microestrutura

A Figura 7.6 (a) e (c) exibem o aspecto geral da superfície da amostra SMO425. A superfície é característica de uma amostra sinterizada produzida por MP apresentando poros

abertos na superfície. Já Figura 7.6 (b) e (d) apresentam a superfície da amostra Mo425, nota-se a ausência de poros e uma morfologia diferente da grafita.

Figura 7.6 - Superfície das amostras obtida via MEV. (a) SMO425, imagem SE (b) Mo425, imagem SE, (c) SMO425, imagem BSE, (d) Mo425, imagem BSE.



A análise topográfica das amostras é mostrada na Tabela 7.1 e confirma a diferença na topografia. A amostra SMO425 tem predominância de poros por apresentar Ssk negativo, sendo esses poros mais profundos por apresentar maior valor de Svk. A amostra também é mais rugosa

(apresenta um maior valor de Sq), o que pode gerar mais desgaste devido a formação de partículas de terceiro corpo pela quebra das protuberâncias durante o deslizamento alternado.

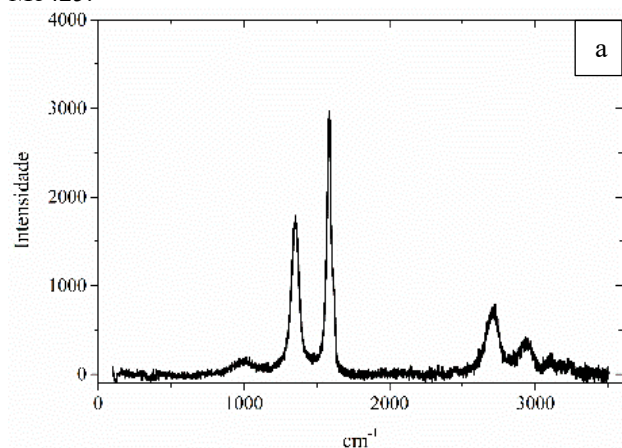
Já a amostra Mo425 apresentou predominância de picos (Ssk positivo) e uma rugosidade menor (Sq) em relação a amostra SMo425. Sendo que os vales presentes estão em menor quantidade e são menos profundos (Svk 0,429). Desta forma a notável diferença entre a topografia das amostras SMo425 e Mo425 pode ser um dos motivos para a grande disparidade no desempenho tribológico das mesmas.

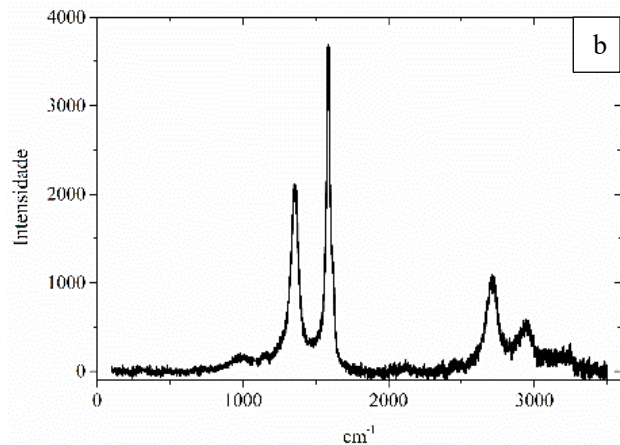
Tabela 7.1 – Parâmetros topográficos da superfície.

	Sq	Ssk	Sku	Sk	Spk	Svk
Mo425	(μm)			(μm)	(μm)	(μm)
Média	0,647	1,338	8,561	1,175	1,009	0,429
Desvio ($\pm$)	0,075	1,229	6,434	0,435	0,415	0,079
SMo425						
Média	2,193	-2,932	17,821	2,532	1,587	5,406
Desvio ($\pm$)	0,160	0,218	1,983	0,440	0,216	0,269

Devido ao fato da distribuição do carbono ter se apresentado de forma diferente entre as amostras SMo425 e Mo425, também foram realizadas análises de espectroscopia Raman nos nódulos presentes na superfície das amostras para verificar o tipo de grafita formada, os resultados são apresentados na Figura 7.7.

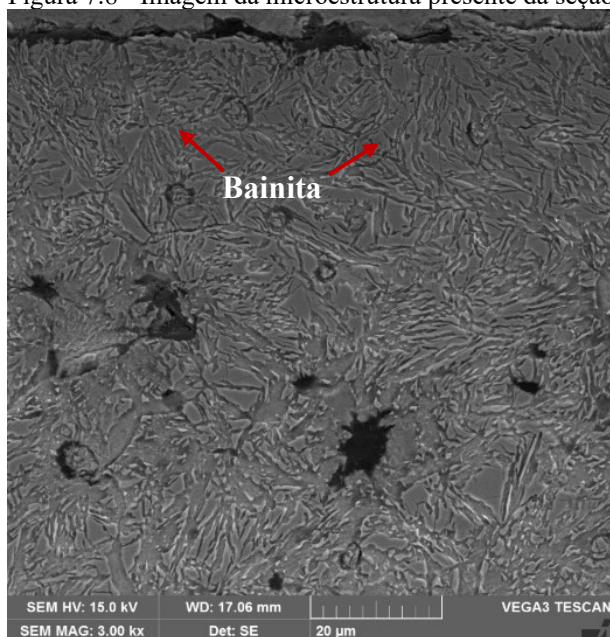
Figura 7.7 – Espectros típicos de μRaman dos nódulos presentes na superfície das amostras (a) SMo425 e (b) Mo425.





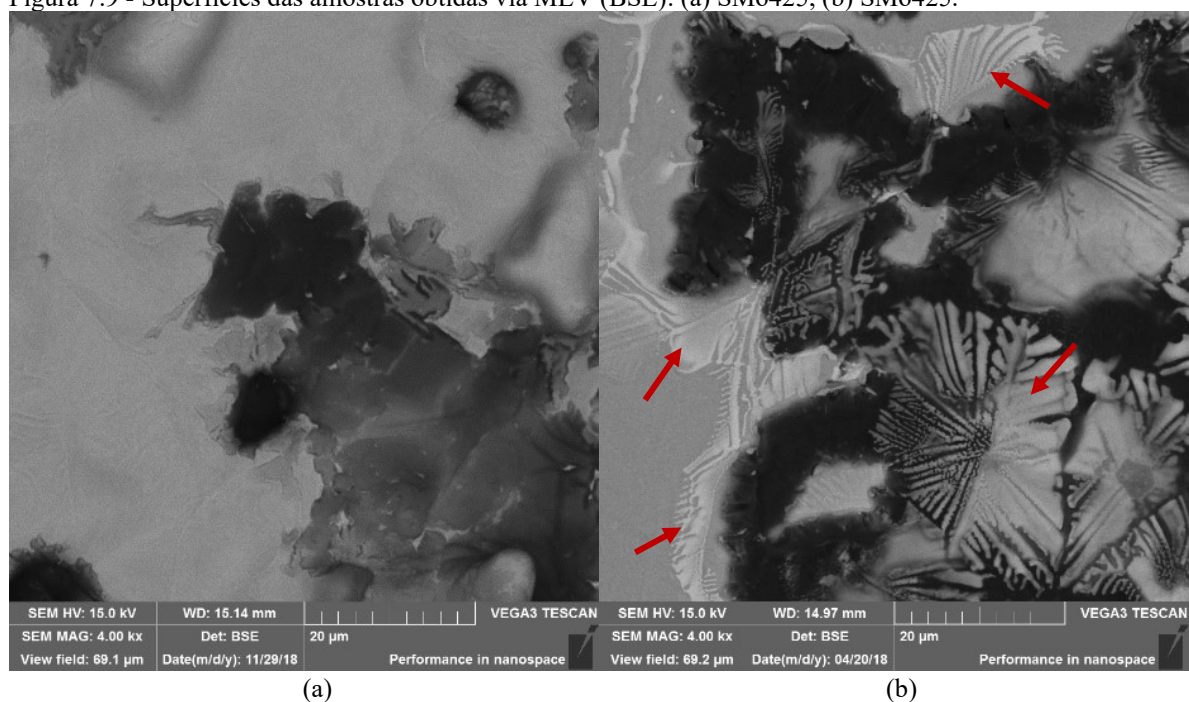
Os resultados mostraram que os espectros são quase idênticos, e indicaram a presença da grafita 2D turbostrática, já esperada e evidenciada em outros trabalhos que utilizaram o mesmo lubrificante sólido (BINDER 2009; BINDER et al., 2017; DE MELLO et al., 2017). Desta forma, por não ter existido diferenças entre os nódulos obtidos entre as amostras SMo425 e Mo425 ficou descartado a hipótese que desempenho tribológico dissimilar entre as amostras teria sido devido ao tipo de grafita formado inicialmente nas amostras. Figura 7.8 mostra a seção transversal da amostra SMo425. Observou-se a predominância da fase bainita. Essa fase também esteve presente na amostra Mo425 e já era esperada em função da composição química da amostra e do ciclo térmico de resfriamento (patamar de 2 horas à 425 °C). A análise de microdureza Vickers também corroborou com a dureza típica da bainita na literatura (JIN; CLAYTON, 1997; CLAYTON et al., 1987; BHADESHIA, 2001). O valor de microdureza de topo foi de $354 \text{ HV} \pm 36 \text{ HV}$, que é estatisticamente igual à da amostra Mo425 ($368 \text{ HV} \pm 39 \text{ HV}$), e o valor médio de microdureza da seção transversal foi de $421 \text{ HV} \pm 62 \text{ HV}$.

Figura 7.8 - Imagem da microestrutura presente da seção transversal da amostra SMo425.



Como em ambas amostras a microdureza e a microestrutura predominante na seção transversal foi a bainita, não haveria indícios que a matriz fosse a responsável pela variação do comportamento tribológico das amostras. Contudo ressalta-se que não foram observadas na superfície da amostra SMo425 a presença de regiões claras (setas na Figura 7.9) com alto teor de molibdênio (aprox. 53% de Mo) identificadas como o carboneto $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ na amostra Mo425. Uma hipótese é que esse carboneto pode ter atuado como reforço na matriz ou dando suporte na manutenção da tribocamada por mais tempo gerando uma superfície funcional. Nessa superfície a tribocamada entraria num ciclo de destruição e regeneração desgastando muito pouco a amostra e o contra corpo, proporcionando então que a amostra enriquecida tivesse um desempenho tribológico muito melhor.

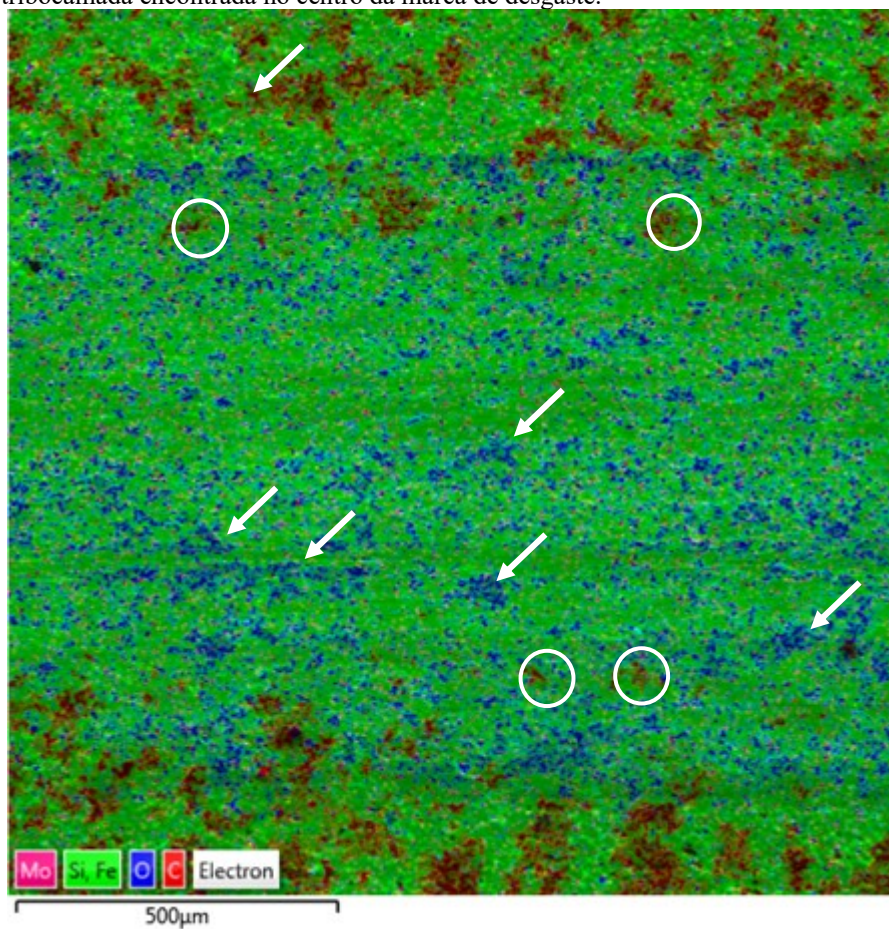
Figura 7.9 - Superfícies das amostras obtidas via MEV (BSE). (a) SMo425, (b) SMo425.



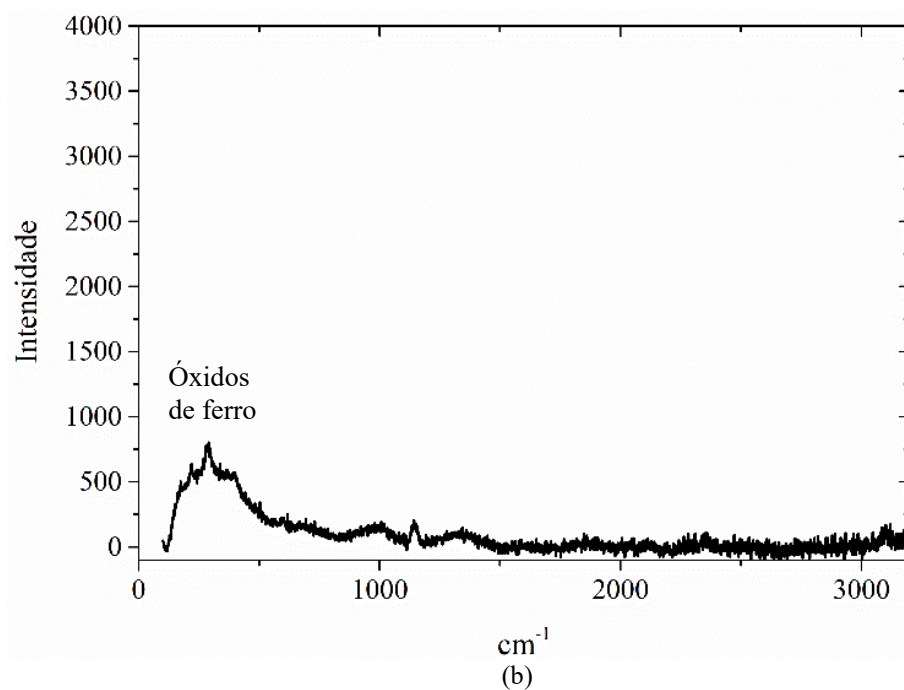
Análises químicas via EDS foram realizadas ao longo da seção transversal da amostra SMo425 e confirmaram um teor de molibdênio em torno de 1,6%, indicando que o processo de mistura dos pós foi homogêneo e que também o EDS utilizado para a avaliação da composição química estava calibrado. Contudo uma análise mais criteriosa das marcas de desgaste da amostra Mo425 mostrou que a profundidade da marca não ultrapassou 2 μm e que para essa região o percentual de molibdênio ficou entre 2,1 e 3,3% (Tabela 6.3). Desta forma o percentual de molibdênio de 1,6% da amostra SMo425 pode ter sido subestimado já que levou em conta o valor médio de molibdênio nos 10 primeiros micrometros. Neste sentido a composição química e a ausência do carboneto $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ são fatores que também podem ter contribuído para o baixo desempenho tribológico da amostra SMo425.

Por fim foram realizadas análises da pista de desgaste após o ensaio sob carga constante (1h a 7 N). As análises foram realizadas via MEV/EDS e μRaman e são mostradas na Figura 7.10.

Figura 7.10 – Amostra SMO425: (a) Mapa de composição química da marca de desgaste, as tribocamadas estão indicadas por setas e os nódulos de grafita estão indicado por círculos; (b) Espectro típico de μ Raman da tribocamada encontrada no centro da marca de desgaste.



(a)



(b)

No mapa de composição química observa-se um comportamento intermediário entre a amostra S425 e a amostra Mo425. Há a presença de alguns nódulos de grafita dentro da pista (como na amostra Mo425) mas há também a formação nítida de uma tribocamada rica em oxigênio (como na amostra S425). A análise de espectroscopia μ Raman também confirmou a presença de oxigênio devido a formação de bandas de baixa frequências associadas a óxidos de ferro (OUYANG; HIRAOKA, 1997; OUYANG; HIRAOKA, 1995; BEATTIE; GILSON, 1970; OH; COOK; TOWNSEND, 1988; CROCKETT et al., 2004). Além disso, ao contrário das amostras Mo425 e S425, as bandas características da grafita 2D não foram observadas nas tribocamadas da amostra SMo425 (Figura 7.10 (b)). Neste sentido, é razoável supor que houve uma reação triboquímica motivada pela atmosfera ao redor (ar) que resultou em uma tribocamada sem características de lubrificação, que pode ter sido responsável também pelo desempenho tribológico inferior da amostra SMo425.

8 SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo central o desenvolvimento de compósitos autolubrificantes sinterizados enriquecidos com molibdênio. O processo de enriquecimento de superfície foi estudado com o intuito de produzir propriedades diferentes entre superfície e núcleo e como uma alternativa ao uso de pós que contenham elementos de liga, neste caso o molibdênio.

Como conclusão da primeira etapa destaca-se:

✓ O tamanho do estoque de lubrificante influencia na difusão do molibdênio para o interior da amostra. Os nódulos de grafita obtidos por SiC por terem um tamanho pequeno (aproximadamente 10 μm) facilitaram a difusão do Mo para dentro da amostra e desta forma não houve o recobrimento dos estoques de lubrificante. Quando utilizado o lubrificante granulado o mesmo já não ocorreu devido ao tamanho do estoque de lubrificante ser maior (entre 150 e 300 μm) e proporcionar uma menor área para a difusão do Mo para a matriz.

Neste sentido, na segunda etapa do trabalho optou-se em utilizar o lubrificante sólido obtido por meio da dissociação *in situ* do SiC. Nesta etapa do trabalho avaliou-se dois grupos de amostras.

- 1) Grupo 1: Amostras autolubrificantes sinterizadas e enriquecidas simultaneamente submetidas à 3 ciclos térmicos de resfriamento diferentes (MoTR, Mo425 e Mo675).
- 2) Grupo 2: Amostras autolubrificantes somente sinterizadas e submetidas aos mesmos ciclos térmicos de resfriamento das amostras do grupo 1. As amostras do grupo dois foram produzidas para serem amostras de referência (STR, S425 e S675).

Após a caracterização microestrutural, mecânica e tribológica das amostras, pôde-se concluir que:

- ✓ Foi identificado a formação de uma camada enriquecida de ao menos 10 μm como percentual de Mo entre 1,6 e 1,8%, mas que na superfície foi identificado a formação de um carboneto misto $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$.
- ✓ O processo de enriquecimento mudou a topografia e o volume de poros + nódulos das amostras. As amostras sinterizadas apresentaram um predomínio de vales (poros) enquanto as enriquecidas apresentaram predominância de picos e um “selamento” da

superfície. Isso se refletiu numa redução entre 30 a 40% do volume de poros + nódulos na região próxima à superfície.

✓ As amostras Mo675 e Mo425 apresentaram os maiores valores de durabilidade obtendo aumentos de 1357% e 1950% na durabilidade em relação as respectivas amostras sinterizadas (S675 e S425).

✓ Na avaliação do COF, as amostras sinterizadas apresentaram dois estados estacionários: um com baixo e outro com alto atrito. Uma análise detalhada da amostra S425 indicou que o baixo valor de COF do primeiro estado estacionário foi associado a presença de nódulos de grafita dentro da pista. Já o aumento do COF no segundo estado foi associado principalmente a vedação dos nódulos de grafita devido à baixa resistência mecânica da matriz metálica à deformação plástica.

✓ As amostras enriquecidas que apresentaram somente um estado estacionário com valores de COF entre 0,05 e 0,07.

✓ Nos tribosistemas em que as amostras enriquecidas estiveram presentes foram observadas reduções nas taxas de desgaste de até 99% em relação aos tribosistemas de referência. Esta redução da taxa de desgaste pode ser atribuída as diferentes topografias entre as amostras (sinterizadas *versus* enriquecida) e pelo aumento da microdureza da matriz devido ao enriquecimento com molibdênio, que alterou a microestrutura de ferrita/perlita (amostras sinterizadas) para ilhas de martensita-austenita/ bainita e $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ (amostras enriquecidas).

✓ Na segunda etapa a amostra que apresentou o melhor desempenho tribológico foi a Mo425 com durabilidade de $13928 \pm 7816 \text{ N.m}$, coeficiente de atrito igual a $0,05 \pm 0,01$ e taxa de desgaste de $1,08 \pm 0,25$ e $0,05 \pm 0,01 \text{ (mm}^3\text{/N.m)} \times 10^{-6}$ para a espécime e contra corpo, respectivamente.

✓ O valor ótimo de dureza para maximizar a durabilidade foi definido entre 320 e 400HV.

Para a terceira etapa optou-se em produzir amostras com o mesmo percentual de molibdênio da amostra Mo425 (1,6%) e submetê-las ao mesmo ciclo de resfriamento dessa amostra. Após a caracterização tribológica observou-se que o desempenho tribológico da amostra SMo425 foi inferior em relação a amostra enriquecida Mo425, apresentando:

- ✓ Uma redução maior que 97% na durabilidade.
- ✓ Aumento de 1100% da taxa de desgaste da amostra e um aumento de 4 ordens de grandeza na taxa de desgaste do contra corpo.

- ✓ E um valor de COF de $0,170 \pm 0,041$ no primeiro estado estacionário e de $0,42 \pm 0,03$ no segundo estado estacionário.
- ✓ Foi feito uma análise mais criteriosa dos resultados e observou-se que as amostras Mo425 e SMo425 apresentam o mesmo tipo de grafite formado e mesma dureza. Mas apresentam diferentes topografias, tribocamadas e a presença do carboneto $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ (para a amostra Mo425) que podem justificar a diferença de desempenho tribológico entre as amostras.

Com base no que foi exposto o enriquecimento de superfície de compósitos autolubrificantes torna-se um processo atraente pois, além de reduzir custos e ser um processo ambientalmente correto, propicia uma melhora das propriedades tribológicas desses componentes em relação aos materiais de composição química similar obtidos somente pelo uso de pós. Com relação as metas propostas o presente trabalho conseguiu atingir todas as metas estabelecidas.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Etapa 1

- Fazer a caracterização tribológica das amostras enriquecidas que fizeram o uso do lubrificante sólido granulado, para avaliar o comportamento do material quando os estoques de lubrificante estão inicialmente recobertos com percentuais elevados de Mo (entre 16 e 92%).
- Produzir amostras utilizando o lubrificante granulado com uma faixa de tamanho menor que 150 μm e enriquecê-las, para com isto avaliar se ocorre um recobrimento menor dos estoques de lubrificante pelo elemento enriquecedor.

Etapa 2

- Usar um microscópio FIB (Feixe de Íons focalizado) para a preparação adequada das camadas formadas a serem posteriormente analisadas via MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
- Usar a técnica de MET para confirmar se a fase mais clara formada na superfície das amostras enriquecidas é o carboneto misto $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ já previsto pelo diagrama de fases.
- Realizar interferometria das marcas de desgaste para corroborar a diferença entre panos entre a matriz e o lubrificante sólido na amostra MoTR.

Etapa 3

- Houve uma diferença significativa no desempenho tribológico da amostra SMo425 em relação a amostra Mo425. Foram citadas algumas hipóteses para entender essa diferença, contudo cabe uma análise mais profunda para elucidar esse ponto.

10 PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DESSE TRABALHO

Trabalhos apresentados em congressos:

DAMIN, K. V. S.; BENDO, T.; BINDER, C.; CAVILHA NETO, F. Study of the parameters of granulation of solid lubricants. In: XVI Brazilian MRS, 2017.

DAMIN, K. V. S.; BENDO, T.; BINDER, C.; CAVILHA NETO, F. Critérios para a produção de lubrificante sólido na forma granulada. In: XX Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do Mercosul, 2018.

DAMIN, K. V. S.; LUCENA, A. C.; BENDO, T.; BINDER, C.; KLEIN, A. N. Self-lubricating composite with surface Mo or Ni-enriched produced by granulated or in situ generated lubricants. In: XVII Brazilian MRS meeting, 2018.

DAMIN, K. V. S.; LUCENA, A. C.; TASIOR, G. R.; BENDO, T.; BINDER, C.; KLEIN, A. N. Caracterização de compósitos autolubrificantes enriquecidos na superfície com molibdênio e níquel. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

DAMIN, K. V. S.; LUCENA, A. C.; TASIOR, G. R.; BENDO, T.; BINDER, C.; KLEIN, A. N. Evaluation of surface enrichment in self-lubricating samples submitted to different thermal treatments. In: TriboBR, 2018.

Trabalhos submetidos em congressos:

DAMIN, K. V. S.; TASIOR, G. R.; BENDO, T.; KLEIN, A. N.; BINDER, C. Characterization of self-lubricating composites Mo- and Ni-enriched. In: XVIII Brazilian MRS meeting, 2019.

Artigos aceitos:

DAMIN, K. V. S.; LUCENA, A. C.; BENDO, T.; KLEIN, A. N.; BINDER, C. Self-lubricating composites enriched in the surface with molybdenum and nickel – Artigo aceito à revista Materials Research.

Artigos submetido

DAMIN, K. V. S.; TASIOR, G. R.; LUCENA, A. C.; BENDO, T.; KLEIN, A. N.; BINDER, C. Improvement of tribological properties of sintered self-lubricating composites produced by surface Mo-enrichment - Artigo submetido à revista Wear.

REFERÊNCIAS

AL-MAAMARI, A. E. A.; IQBAL, A. A.; NURUZZAMAN, D. M.. Wear and mechanical characterization of Mg–Gr self-lubricating composite fabricated by mechanical alloying. **Journal of Magnesium and Alloys**, [s.l.], v. 7, n. 2, p.283-290, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2019.04.002>.

ANDRADE, M. K.. **Avaliação das microestruturas das camadas obtidas em amostras base ferro e Fe-C durante a sinterização via plasma com enriquecimento de superfície de níquel ou molibdênio**. 2017. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

BEATTIE, I. R.; GILSON, T. R.. The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron(III) oxide and chromium(III) oxide. **Journal of The Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, [s.l.], p.980-986, 1970. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/j19700000980>.

BENDO, T. **Nitretação por plasma de ferro puro enriquecido superficialmente com molibdênio**. 2009. 65 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2009.

BENDO, T.; HERMANN, M. I.; LAMIM, T. S.; BINDER, C.; HAMMES, G.; BERNARDELLI, E. A.; KLEIN, A. N.. Enriquecimento superficial com molibdênio e cementação a plasma de ferro puro sinterizado. In: Congresso anual da ABM, 70^a., 2015, Rio de Janeiro, RJ. **Anais, ABM Week**. Rio de Janeiro, RJ: ABM, 2015. p. 1 - 10.

BENDO, T.; MALISKA, A. M.; ACUÑA J. J. S.; BINDER, C.; DEMETRIO, K. B.; KLEIN, A. N.. Nitriding of surface Mo-enriched sintered iron: Structure and morphology of compound layer. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 258, p.368-373, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.072>.

BENDO, T.; MALISKA, A. M.; ACUÑA, J. J. S.; BINDER, C.; HAMMES, G.; CONSONI, D. R.; KLEIN, A. N.. The effect of Mo on the characteristics of a plasma nitrided layer of sintered iron. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 363, p.29-36, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.200>.

BENDO, T.; PAVANATI, H. C.; KLEIN, A. N.; MARTINELLI, A. E.; MALISKA, A. M.. Plasma Nitriding of Surface Mo-Enriched Sintered Iron. **Isrn Materials Science**, [s.l.], v. 2011, p.1-8, 2011. Hindawi Publishing Corporation. <http://dx.doi.org/10.5402/2011/121464>.

BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in steels : transformations, microstructure and properties**. 2. ed. Londres: IOM Communications, 2001.

BINDER, C. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção**. 170 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2009.

BINDER, C.; BENDO, T.; HAMMES, G.; NEVES, G. O.; BINDER, R.; DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N.. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. **Carbon**, [s.l.], v. 124, p.685-692, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.036>.

BINDER, C.; BENDO, T.; PEREIRA, R. V.; HAMMES, G.; DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N.. Influence of the SiC content and sintering temperature on the microstructure, mechanical properties and friction behaviour of sintered self-lubricating composites. **Powder Metallurgy**, [s.l.], v. 59, n. 5, p.384-393, 19 out. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00325899.2016.1250036>.

BINDER, C.; HAMMES, G.; SCHROEDER, R.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R.; RISTOW JUNIOR, W.. 'Fine tuned' steels point the way to a focused future. **Metal Powder Report**, [s.l.], v. 65, n. 4, p.29-37, maio 2010. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0657\(10\)70108-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0657(10)70108-9).

BINDER, R.; KLEIN, A. N.; BINDER, C.; RISTOW JUNIOR, W.. **Composition of particulate materials for forming self-lubricating products in sintered steels, product in self-lubricating sintered steel and process for obtaining self-lubricating products in sintered steel**. US nº 20110286873A1, 09 dez. 2009, 24 nov. 2011. United States Patent and Trademark Office, 2011.

BINDER, C.; KLEIN, A. N.; RISTOW JUNIOR, WALDYR.; BINDER, R.; HAMMES, G.; PARUCKER, M. L.. **Composição metalúrgica de materiais particulados, produto sinterizado autolubrificante e processo de obtenção de produtos sinterizados autolubrificantes**. BR PI nº 0803956-9, 12 set. 2008, 22 set. 2010 INPI, 2008.

BLAU, P. J.. **Friction Science and Technology: From Concepts to Applications**. 2. ed. London: Crc Press, 2008. 432 p.

BRUNATTO, S. F.; KÜHN, I.; MUZART, J. L. R.. Influence of the radial spacing between cathodes on the surface composition of iron samples sintered by hollow cathode electric discharge. **Materials Research**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.245-250, out. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392001000400005>.

CAMPOS, K. R.; KAPSA, P.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B.. Tribological evaluation of self-lubricating sintered steels. **Wear**, [s.l.], v. 332-333, p.932-940, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.056>.

CARDOSO, R. P. **Estudo numérico e experimental do processo de deposição e difusão de níquel via plasma em amostras de ferro na configuração ânodo-cátodo confinado**. 2003. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2003.

ÇETINEL, H.; ÖZTÜRK, H.; ÇELİK, E.; KARLIK, B.. Artificial neural network-based prediction technique for wear loss quantities in Mo coatings. **Wear**, [s.l.], v. 261, n. 10, p.1064-1068, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.01.040>.

CHANDLER, H.. **Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels**. 2. ed. Metals Park, Ohio: Asm International, 1995. 904 p.

CHAKRAVARTY, S.; MCDOWELL, T.; OSBORNE, M.. Numerical studies of the KP line-solitons. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, [s.l.], v. 44, p.37-51, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cnsns.2016.07.026>.

CLAYTON, P. et al. Wear behavior of bainitic steels. **Wear**, [s.l.], v. 120, n. 2, p.199-220, dez. 1987. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(87\)90067-6](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(87)90067-6).

COATES, D. E.. Diffusional growth limitation and hardenability. **Metallurgical Transactions**, [s.l.], v. 4, n. 10, p.2313-2325, out. 1973. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02669370>.

CONG, W.; YAO, Z.; ZHU, X.. Sliding wear of low carbon steel modified by double-glow plasma surface alloying with nickel and chromium at various temperatures. **Wear**, [s.l.], v. 268, n. 5-6, p.790-796, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2009.12.013>.

CONSONI, D. R. **Morfologia e estrutura dos nódulos de grafite gerados pela dissociação de SiC na sinterização de ligas ferrosas**. 2014. 159 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2014.

CROCKETT, R. M.; DERENDIGER, M. P.; ABRAÇO, P. L.; ROSS, S.. Wear and Electrical Resistance on Diesel Lubricated Surfaces Undergoing Reciprocating Sliding. **Tribology Letters**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.187-194, abr. 2004. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/b:tril.00000009729.15103.5c>.

DAMIN, K. V. S.; BENDO, T.; BINDER, C.; CAVILHA NETO, F.. Study of the parameters of granulation of solid Lubricants. In: Brazilian Materials Research Society meeting, 16^a, 2017, Gramado, Rs. **Anais, SBPMat**. Gramado, RS: Sbpmat, 2017. p. 884- 884.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, C.; BINDER, R.; KLEIN, A. N.. Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel. **Wear**, [s.l.], v. 271, n. 9-10, p.1862-1867, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.038>.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, C.; HAMMES, G.; BINDER, R.; KLEIN, A. N.. Tribological behaviour of sintered iron based self-lubricating composites. **Friction**, [s.l.], v. 5, n. 3, p.285-307, set. 2017a. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s40544-017-0186-2>.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, C.; HAMMES, G.; KLEIN, A. N.. Effect of the metallic matrix on the sliding wear of plasma assisted debinded and sintered MIM self-lubricating steel. **Wear**, [s.l.], v. 301, n. 1-2, p.648-655, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.011>.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; BINDER, R.. **Influence of sintering temperature on the tribological behavior of plasma assisted debinded and sintered MIM self lubricating steels**. ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis. Istanbul: [s.n.]. 2010. p. 373-380.

DE MELLO, J. B.; BINDER, R.. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. **Tribology International**, [s.l.], v. 39, n. 8, p.769-773, ago. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2005.07.015>.

DEMETRIO, V. B.; BENDO, T.; BINDER, C.; HAMMES, G.; ORSI, P. F.; DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N.. **Development of self-lubricating steels by compression of granulated powders**. PTECH 2015 - Tenth International Latin American Conference on Powder Technology. Mangaratiba: [s.n.]. 2015.

DENG, J.; CAN, T.; SUN, J.. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed Al₂O₃/TiC ceramic composites with the additions of solid lubricants. **Ceramics International**, [s.l.], v. 31, n. 2, p.249-256, jan. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.05.009>.

DENG, X.; ZHANG, G.; WANG, T.; REN, S.; CAO, Q.; BAI, Z.; LIU, Z.. Microstructure and wear resistance of Mo coating deposited by plasma transferred arc process. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 131, p.517-525, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2017.07.044>.

DONNET, C.; ERDEMIR, A.. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 180-181, p.76-84, mar. 2004. Elsevier BV <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.022>.

DONNET, C.; ERDEMIR, A.. Solid Lubricant Coatings: Recent Developments and Future Trends. **Tribology Letters**, [s.l.], v. 17, n. 3, p.389-397, out. 2004. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/b:tril.0000044487.32514.1d>.

DRESSELHAUS, M. S.. FUTURE DIRECTIONS IN CARBON SCIENCE. **Annual Review of Materials Science**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.1-34, ago. 1997. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.1>.

ELMET. **1 kg powder molybdenum 4 micron 250 mesh**. Disponível em: <<https://www.elmettechnologies.com/product/1kg-powder-molybdenum-250-mesh/>>. Acesso em: 25 jun. 2019.

ERDEMIR, A.. Solid lubricants and self lubricating films. In: BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook**. [S.l.]: CRC Press, v. II, 2001. p. 787-825.

ERDEMIR, A.. Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication. **Tribology International**, [s.l.], v. 38, n. 3, p.249-256, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2004.08.008>.

ERDEMIR, A.; ERYILMAZ, O. L.; KIM, S. H.. Effect of tribochemistry on lubricity of DLC films in hydrogen. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 257, p.241-246, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.002>.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B**, [s.l.], v. 64, n. 7, p.075414-1-075414-13, 26 jul. 2001. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.64.075414>.

FLEMMING, K.; WIETERS, K. P.; KIEBACK, B.. The Sintering Behaviour of Coated Particles. **Sintering**, Grenoble, v. 1, n. 1, p.21-24, set. 2005.

FURLAN, K. P.; KLEIN, A. N.; BINDER, C.; BINDER, R.. **Processo para obtenção de um componente autolubrificante de matriz ferrosa e um componente autolubrificante**. BR nº 1020140248404, 10 out. 2014, INPI, 2014.

GADELMAWLA, E.s. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 123, n. 1, p.133-145, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136\(02\)00060-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136(02)00060-2).

GALIOTTO, A.. **Estudo da sinterabilidade de materiais ferrosos contendo elevados teores de sulfetos como aditivos**. 2005. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2005.

GASPARIN, H. D. **Propriedades mecânicas a altas temperaturas de ferros fundidos cinzentos aplicados a cabeçotes de motor a diesel**. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2015.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 568 p. ISBN 978-0-471-05786-4.

GERMAN, R. M.; BOSE, A.. **Injection Molding of Metals and Ceramics**. New Jersey: Metal Powder Industry, 1997. 413 p.

GETHING, B. A.; HEANEY, D. F.; KOSS, D. A.; MUELLER, T. J.. The effect of nickel on the mechanical behavior of molybdenum P/M steels. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 390, n. 1-2, p.19-26, jan. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.087>.

GIACOMELLI, R. O.; SALVARO, D. B.; BENDO, T.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B.. Topography evolution and friction coefficient of gray and nodular cast irons with duplex plasma nitrided + DLC coating. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 314, p.18-27, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.035>.

GOGOTSI, Y.; WELZ, S.; ERSOY, D. A.; MCNALLAN, M. J.. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure. **Nature**, [s.l.], v. 411, n. 6835, p.283-287, 17 maio 2001. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/35077031>.

GONÇALVES, P. C.. **Dry sliding behavior of filled pdc coatings applied onto surface modified sintered steel**. 2016. 119 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2016.

GUESSER, W. L.; HILÁRIO, D. G. Ferros fundidos nodulares perlíticos. In: Congresso ABIFA de fundição, 8ª., 1999, São Paulo. **Anais, CONAF 99**. São Paulo, SP: ABIFA, 1999. p. 1 - 14.

GUILLERMET, A. F.. The Fe-Mo (Iron-Molybdenum) System. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, Córdoba, v. 3, n. 3, p.359-367, 1982.

HAMMES, G.. **Modificação da Composição Química da Superfície de Componentes Metálicos Via Pulverização Catódica em Plasma: Projeto de Equipamento e Desenvolvimento de Processo**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HAMMES, G.. **Aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica associada a baixo coeficiente de atrito**. 2011. 89 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

HAMMES, G.. **Desenvolvimento de compósitos sinterizados autolubrificantes a seco, com lubrificantes sólidos granulados**. 2013. 25 p. Relatório (Pós-doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

HAMMES, G.; BINDER, C.; PERIN, L. L.; PAVANATI, H. C.; KLEIN, A. N.. **Sinterização de ferro puro por plasma com enriquecimento superficial simultâneo de Mo com amostras posicionadas no cátodo, ânodo, ou em potencial flutuante**. 61^a CONGRESSO ANUAL DA ABM. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2006.

HAMMES, G.; GONÇALVES, P. C.; BINDER, C.; FURLAN, K. P.; KLEIN, A. N.. Fe-hBN Composites Produced by Double Pressing and Double Sintering. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 802, p.311-316, dez. 2014. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.802.311>.

HAMMES, G.; MUCELIN, K. J.; GONÇALVES, P. C.; BINDER, C.; BINDER, R.; JANSSEN, R.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B.. Effect of hexagonal boron nitride and graphite on mechanical and scuffing resistance of self lubricating iron based composite. **Wear**, [s.l.], v. 376-377, p.1084-1090, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.115>.

HAMMES, G.; SCHROEDER, R.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B.. Effect of double pressing/double sintering on the sliding wear of self-lubricating sintered composites. **Tribology International**, [s.l.], v. 70, p.119-127, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2013.09.016>.

HÖGANÄS. **Höganäs handbook Metallography**. Suécia: HÖGANÄS AB, 2015a. 302 p. Disponível em: <<https://www.hoganas.com/en/business-areas/sintered-components/downloads/>>. Acesso em 14 março. 2018.

HÖGANÄS. **Höganäs Handbook for Sintered Components**. Suécia: HÖGANÄS AB, 2015b. 130 p. Disponível em: < <https://www.hoganas.com/en/business-areas/sintered-components/downloads/>>. Acesso em 15 março. 2018.

HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; LARSSON, M.; WIKLUND, U.. Mechanical and tribological requirements and evaluation of coating composites. **Modern Tribology Handbook**. [S.l.], v. II, 2001. p. 931–960, jan 2001. CRC Press.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A.. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, [s.l.], v. 47, p.221-234, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A.. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, [s.l.], v. 5, n. 3, p.263-284, set. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>.

IRVINE, K. J.; PICKERING, F.b.. High-carbon bainitic steels. **Physical Properties of Martensite and Bainite**, Cambridge, v. 93, n. 4, p.110-125, maio 1995.

JIANG, X.; JIAHE, A.; XIE, X.; XU, Z.. Multi-element Ni–Cr–Mo–Cu surface alloyed layer on steel using a double glow plasma process. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 168, n. 2-3, p.142-147, maio 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00008-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00008-2).

JIANG, X.; XIE, X.; XU, Z. Double glow surface alloying of low carbon steel with electric brush plating Ni interlayer for improvement in corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 168, n. 2-3, p.156-160, maio 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(02\)00861-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(02)00861-7).

JIN, N.; CLAYTON, P.. Effect of microstructure on rolling/sliding wear of low carbon bainitic steels. **Wear**, [s.l.], v. 202, n. 2, p.202-207, jan. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648\(96\)07271-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648(96)07271-7).

JUSTUS, T.; S, P. C.; KLOCK, T. I.; PAVANATI, H. C.; MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N. Fe₃Mo₃C in situ generated onto sinter-hardening steel by DC plasma technology. In: BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY MEETING, 16^a., 2017, Gramado, Rs. **Anais, SBPMat**. Gramado, Rs: Sbpmat, 2017. p. 1 - 1.

KEEHAN, E.; KARLSSON, L.; THUVANDER, M.; BERGQUIST, E.. Microstructural Characterisation of As-Deposited and Reheated Weld Metal — High Strength Steel Weld Metals. **Welding in the World**, [s.l.], v. 51, n. 3-4, p.44-49, mar. 2007. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03266559>.

KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D.; SINATORA, A; COSTA, H. L.; BINDER, R. Oportunidades Econômicas para Materiais Avançados na Tribologia. In: ASSUNÇÃO, F. C. R. **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. ISBN 978-85-60755-25-7.

KLEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; PAVANATI, H. C.; BINDER, C.; MALISKA, A. M.; HAMMES, G.; FUSAO, D.; SEEBER, A.; BRUNATTO, S. F.; MUZART, J. L. R.. DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. **Plasma Science and Technology**, [s.l.], v. 15, n. 1, p.70-81, jan. 2013. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1009-0630/15/1/12>.

KLEIN, A. N.; FURLAN, K. P.; SCHROEDER, R. M.; HAMMES, G.; BINDER, C.; RODRIGUES NETO, J. B.; PROBST, S. H.; DE MELLO, J. D. B.. Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials. **Powder Technology**, [s.l.], v. 271, p.193-203, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.022>.

KLISIEWICZ, P.; ROBERTS, J. A.; POHLMAN, N. A.. Segregation of titanium powder with polydisperse size distribution: Spectral and correlation analyses. **Powder Technology**, [s.l.], v. 272, p.204-210, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.029>.

KOMMER, M.; SUBE, T.; RICHTER, A.; FENKER, M.; SCHULZ, W.; HADER, B.; ALBRECHT, J.. Enhanced wear resistance of molybdenum nitride coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering by using micropatterned surfaces. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 333, p.1-12, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.071>.

KORENBLIT, Y.; YUSHIN, G.. Carbide-Derived Carbons. In: GOGOTSI, Y.; PRESSER, V. **Carbon Nanomaterials**. [S.l.]: CRC Press, v. II, 2014. p. 529. ISBN 9781466502420.

KRAUSS, G.. Martensite in steel: strength and structure. **Materials Science and Engineering: A**, [s.l.], v. 273-275, p.40-57, dez. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00288-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00288-9).

LAWALL, I. T. **Estudo do processo de sinterização de compactados de ferro em descarga elétrica na configuração ânodo-cátodo confinado**. Florianópolis, 2001. xiv, 110 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Florianópolis, 2001

LEE, I.; PARK, H.; KIM, J.; LEE, C.. Correlation of microstructure with tribological properties in atmospheric plasma sprayed Mo-added ferrous coating. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 307, p.908-914, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.074>.

LEE, M.; SIMKOVICH, G.. Gibbs Free Energy of Formation of Cementite, Fe₃C. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 1, p.2115-2117, ago. 1988.

LIANG, W.; MIAO, Q; BEN, N.; REN, B.. Tribological behaviors of Ti-6Al-4V alloy with surface plasma molybdenized layer. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 228, p.249-253, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.134>.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J.. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

LIM, S. C.; BRUNTON, J. H.. The unlubricated wear of sintered iron. **Wear**, [s.l.], v. 113, n. 3, p.371-382, dez. 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(86\)90035-9](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(86)90035-9).

LIN, C.; KAI, W.; SU, C.; TSAI, C.; CHEN, Y.. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy diffused with molybdenum and nickel by double glow plasma surface alloying technique. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 717, p.197-204, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.087>.

LIU, Z.; HUA, M.. Wear transitions and mechanisms in lubricated sliding of a molybdenum coating. **Tribology International**, [s.l.], v. 32, n. 9, p.499-506, set. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-679x\(99\)00079-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-679x(99)00079-1).

LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E. I.. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 82, n. 1-2, p.48-56, jul. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02623-1](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02623-1).

MAHATHANABODEE, S.; PALATHAI, T.; RAADNUI, S.; TONGSRI, R.; SOMBATSOMPOP, N.. Effects of hexagonal boron nitride and sintering temperature on mechanical and tribological properties of SS316L/h-BN composites. **Materials & Design**, [s.l.], v. 46, p.588-597, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.038>.

MALARD, L.M; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, [s.l.], v. 473, n. 5-6, p.51-87, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.

MARCHIORI, R.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R.. Corrosion study of plasma sintered unalloyed iron: The influence of porosity sealing and Ni surface enrichment. **Materials Science and Engineering: A**, [s.l.], v. 467, n. 1-2, p.159-164, out. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.090>.

MCNALLAN, M.; ERSOY, D.; ZHU, R.; LEE, A.; WHITE, C.; WELZ, S.; GOGOTSI.; ERDEMIR, A.; KOVALCHENKO.. Nano-structured carbide-derived carbon films and their tribology. **Tinshhua Sci. Technol.**, [s.l.], v. 10, n. 6, p.699-703, dez. 2005. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). [http://dx.doi.org/10.1016/s1007-0214\(05\)70138-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1007-0214(05)70138-3).

METAL POWDER INDUSTRY FEDERATION. **MPIF STANDARD 51**: Determination of Microindentation Hardness of Power Metallurgy Materials. Princeton: Metal Powder Industry Federation, 2010. 4 p.

METAL POWDER INDUSTRY FEDERATION. **MPIF STANDARD 52**: Determination of Effective Case Depth of Ferrous Powder Metallurgy Products. Princeton: Metal Powder Industry Federation, 2010. 2 p.

METIN, E.; INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. *Journal of Materials Science*, v. 22, n. 8, p. 2783-2788, 1987.

MIYOSHI, K. **Solid Lubrication, Fundamentals and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2001.

MÔNEGO, G.; SILVA, G. B. D.; HAMMES, G.; DE MELLO, J. D. B.; BINDER, C.; KLEIN, A. N. **Development of Dry Self-Lubricating Sintered Composites Containing hBN and Graphite Granulated with PVA**. EURO PM2018 CONGRESS PROCEEDINGS. Bilbao: 2018.

MUCELIN, K. J.; GONÇALVES, P. C.; HAMMES, G.; BINDER, R.; JANSSEN, R.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B.. **Tribological study of self-lubricating composites with**

hexagonal boron nitride and graphite as solid lubricants. TriboBR 2014 - Second International Brazilian Conference on Tribology. Foz do Iguaçu: [s.n.]. 2014.

NA, S.; SEOL, J., JAFARIL, M.; PARK, C. A correlative pproach for Identifying complex phases by electron backscatter diffraction and transmission electron microscopy. **Applied Microscopy**, [s.l.], v. 47, n. 1, p.43-49, 30 mar. 2017. Korean Society of Electron Microscopy. <http://dx.doi.org/10.9729/am.2017.47.1.43>.

MIYOSHI, K.. **Solid Lubricants and Coatings for Extreme Environments: State-of-the-Art Survey**. Cleveland: NASA, 2007.

NAVARRO-LÓPEZ, A.; HIDALGO, J.; SIETSMA, J.; SANTOFIMIA, M.J.. Characterization of bainitic/martensitic structures formed in isothermal treatments below the M_s temperature. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 128, p.248-256, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2017.04.007>.

NEVILLE, A.; MORINA, A.; HAQUE, T.; VOONG, M. Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives-How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. **Tribology International**, v. 40, p. 1680–1695, 2007.

OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E.. Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel. **Hyperfine Interactions**, [s.l.], v. 112, n. 1/4, p.59-66, 1998. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1011076308501>.

OLIVEIRA, R. V. B.; PINHEIRO, E. A.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. P.; FREDEL, M. C.. Moldagem por injeção de pós cerâmicos: remoção da parafina e do polipropileno utilizados como veículo orgânico. **Polímeros**, [s.l.], v. 14, n. 3, p.150-155, set. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282004000300009>.

OUYANG, M.; HIRAOKA, .. Preparation and characterization of iron oxide films by the excimer laser ablation of poly(ferric methacrylate). **Materials Science and Engineering: B**, [s.l.], v. 34, n. 2-3, p.188-191, nov. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107\(95\)01246-x](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107(95)01246-x).

PARUCKER, M. L.; KLEIN, A. N.; BINDER, C.; RISTOW JUNIOR, W.; BINDER, R.. Development of self-lubricating composite materials of nickel with molybdenum disulfide, graphite and hexagonal boron nitride processed by powder metallurgy: preliminary study. **Materials Research**, [s.l.], v. 17, p.180-185, ago. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392013005000185>.

PAULEAU, Y.; THIÈRY, F.. Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 180-181, p.313-322, mar. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.077>.

PAVANATI, H. C. **Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal**. 2005. 190 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PAVANATI, H. C. **Sinterização com enriquecimento superficial de Cr ou Mo por plasma em compactados de aço com diferentes teores de carbono**. 2006. 28 p. Relatório (Pós-doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

PAVANATI, H. C.; LOURENÇO, J. M.; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R.. Ferrite stabilization induced by molybdenum enrichment in the surface of unalloyed iron sintered in an abnormal glow discharge. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 253, n. 23, p.9105-9111, set. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.036>.

PAVANATI, H. C.; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R.. Sintering unalloyed iron in abnormal glow discharge with superficial chromium enrichment. **Materials Science and Engineering: A**, [s.l.], v. 392, n. 1-2, p.313-319, fev. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.034>.

PIMENTA, M. A.; DRESSELHAU, G.; DRESSELHAU M. S; CANÇADO L.G.; JORIO, A. SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s.l.], v. 9, n. 11, p.1276-1290, 2007. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b613962k>.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M.. Youssef Abdelraouf. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3. ed. London: Crc Press, 2009. 520 p.

PRABHU, T. R.. Effects of solid lubricants, load, and sliding speed on the tribological behavior of silica reinforced composites using design of experiments. **Materials & Design**, [s.l.], v. 77, p.149-160, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.059>.

QIU, Z.; ZHANG, P.; WEI, D.; WEI, X.; CHEN, X.. A study on tribological behavior of double-glow plasma surface alloying W-Mo coating on gear steel. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 278, p.92-98, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.003>.

RAMOS FILHO, A. I.; SCHROEDER, R.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.. Development of Fe-P Matrix Composites Containing Embedded Solid Lubricants. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 802, p.96-101, dez. 2014. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.802>.

RAPOPORT, L; LESHCHINSKY, V; LVOVSKY, M; LAPSKER, I; VOLOVIK, Y; FELDMAN, Y; POPOVITZ-BIRO, R; TENNE R. Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles. **Wear**, [s.l.], v. 255, n. 7-12, p.794-800, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648\(03\)00285-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648(03)00285-0).

RECKNAGEL, C.; MARQUARDT, A.; LANGER, I.; MÜLLER, S.; KIEBACK, B.. **Higher Densities of PM-Steels by Warm Secondary Compaction and Sizing**. Euro PM2011 – Powder Pressing. [S.l.]: [s.n.]. 2011.

REICH, S.; THOMSEN, C.. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s.l.], v. 362, n. 1824, p.2271-2288, 15 nov. 2004. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>.

RIGNEY, D.a.. Comments on the sliding wear of metals. **Tribology International**, [s.l.], v. 30, n. 5, p.361-367, maio 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-679x\(96\)00065-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-679x(96)00065-5).

RIVERA, N. I. A. **Influence of heat treatments on the microstructural evolution and mechanical properties of self-lubricating sintered steel**. 2016. 90 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2016.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R**, [s.l.], v. 37, n. 4-6, p.129-281, 24 maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0).

RODRIGUES, J. A.; LEIVA, D. R. **Engenharia de Materiais para Todos**. 2. ed. São Carlos: Edufscar, 2014. 220 p.

RODRIGUEZ, V.; SUKUMARAN, J.; SCHLARB, A. K.; DE BAETS, P. Influence of solid lubricants on tribological properties of polyetheretherketone (PEEK). **Tribology International**, [s.l.], v. 103, p.45-57, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.06.037>.

RYNIO, C.; HATTENDORF, H.; KLÖWER, J.; EGGELER, G.. The evolution of tribolayers during high temperature sliding wear. **Wear**, [s.l.], v. 315, n. 1-2, p.1-10, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2014.03.007>.

SCHARF, T. W.; PRASAD, S. V.. Solid lubricants: a review. **Journal of Materials Science**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.511-531, 11 dez. 2012. Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-7038-2>.

SCHEUER, C. J. **Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma**. 2011. 92 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Curitiba, 2011.

SCHROEDER, R.; KLEIN, A. N.; BINDER, C.; DE MELLO, J. D. B.. Internal lubricant as an alternative to coating steels. **Metal Powder Report**, [s.l.], v. 65, n. 7, p.24-31, nov. 2010. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0657\(11\)70043-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0657(11)70043-1).

SCHROEDER, R.; RAMOS FILHO, A. I.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.. Powder Injection Molding of Multimaterial Parts - Self Lubricating Steel Combined with Plain-Carbon Steel. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 727-728, p.243-247, ago. 2012. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.727-728.243>.

SILVA, M. M.; UEDA, M.; PICHON, L.; REUTHER, H.; LEPIENSKI, C. M.. Surface modification of Ti6Al4V alloy by PIII at high temperatures: Effects of plasma potential. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [s.l.], v. 257, n. 1-2, p.722-726, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.135>.

SINGER, I. L.. Solid Lubrication Processes. **Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes**, [s.l.], p.237-261, 1992. Springer Netherlands. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2811-7_13.

SINHA, A. K.; BUCKLEY, R. A.; HUME-ROTHERY, W.. Equilibrium Diagram of the Iron-Molybdenum System. **J Iron Steel Inst**, v. 205, p.191-195, 1967.

STEINBACH, R.; BENDO, T.; HAMMES, G.; BINDER, C.; DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N.. Effect of Liquid Phase during Sintering on Mechanical and Tribological Properties of Self-Lubricating Composites. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 899, p.523-527, jul. 2017. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.899.523>.

SU, Y.; ZHANG, Y.; SONG, J.; HU, L.. Tribological behavior and lubrication mechanism of self-lubricating ceramic/metal composites: The effect of matrix type on the friction and wear properties. **Wear**, [s.l.], v. 372-373, p.130-138, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.005>.

TAYLOR, J. R. **Introdução à Análise de Erros: O Estudo de Incertezas em Medições Físicas**. University of Colorado: Bookman, 2012. 329 p.

THAVANAYAGAM, G.; PICKERING, K. L.; SWAN, J. E.; CAO, P.. Analysis of rheological behaviour of titanium feedstocks formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding. **Powder Technology**, [s.l.], v. 269, p.227-232, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.020>.

THOMSON, R. C.. Characterization of Carbides in Steels Using Atom Probe Field-Ion Microscopy. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 44, n. 1-2, p.219-233, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1044-5803\(99\)00061-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1044-5803(99)00061-3).

THUMMLER, F.; OBERACKER, R.. **An Introduction to Powder Metallurgy**. Londres: The Institute Of Materials, 1993. 384 p.

TEISANU, C.; GHEORGHE, S.. Development of New PM Iron-Based Materials for Self-Lubricating Bearings. **Advances in Tribology**, [s.l.], v. 2011, p.1-11, 2011. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/248037>.

UEDA, M.; SILVA, M. M.; OTANI, C.; REUTHER, H.; YATSUZUKA, M.; LEPIENSKI, C. M.; BERNI, L. A.. Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 169-170, p.408-410, jun. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00137-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00137-3).

WANG, Y.; LEI, T.; LIU, J.. Tribo-metallographic behavior of high carbon steels in dry sliding. **Wear**, [s.l.], v. 231, n. 1, p.12-19, jun. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648\(99\)00116-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648(99)00116-7).

WANG, Y.; WANG, H. M.. Wear resistance of laser clad Ti2Ni3Si reinforced intermetallic composite coatings on titanium alloy. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 229, n. 1-4, p.81-86, maio 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.01.045>.

WARREN, B. E.. X-Ray Diffraction Study of Carbon Black. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 2, n. 9, p.551-555, set. 1934. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749528>.

WELZ, S.; GOGOTSI, Y.; MCNALLAN, M. J.. Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 93, n. 7, p.4207-4217, 2003. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1558227>.

XIUSHUI, Y.; WENPING, L.; QIANG, M.; YI, X.; BEILEI, R.; KAI, G.. Tribological Behavior of Plasma Mo-Alloyed Layer on TC11 Alloy under Different Loads. **Rare Metal Materials and Engineering**, [s.l.], v. 44, n. 3, p.557-562, mar. 2015. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1875-5372\(15\)30038-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1875-5372(15)30038-2).

XU, J.; MAO, X.; XIE, Z.; MUNROE, P.. Connecting structural, mechanical and tribological characteristics of Al alloyed nanocrystalline molybdenum silicide coatings. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 46, n. 6, p. 065304, 10 jan. 2013. IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/6/065304>.

XU, J.; WANG, G.; LU, X.; LIU, L.; MUNROE, P.; XIE, Z.. Mechanical and corrosion-resistant properties of Ti–Nb–Si–N nanocomposite films prepared by a double glow discharge plasma technique. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, n. 6, p.8621-8630, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.079>.

XU, Z.; LIU, P.; ZHANG, Y.; ZHANG, G.; HE, Z.. Double glow plasma surface alloying and plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 201, n. 9-11, p.4822-4825, fev. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.187>.

XU, Z.; XIONG, F. F. Double Glow Plasma Surface Alloying/Metallurgy Technology. **Plasma Surface Metallurgy**, [s.l.], p.33-62, 2017. Springer Singapore. http://dx.doi.org/10.1007/978-981-10-5724-3_4.

ZALAZNIK, M.; KALIN, M.; NOVAK, S.; JAKŠA, G.. Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK. **Wear**, [s.l.], v. 364-365, p.31-39, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.06.013>.

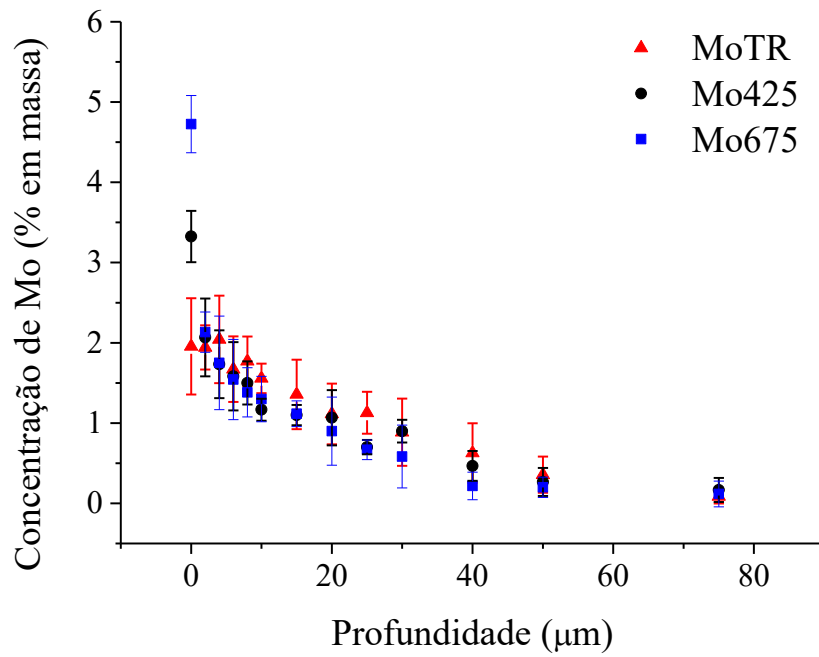
ZHANG, A.; HAN, J.; SU, B.; LI, P.; MENG, J.. Microstructure, mechanical properties and tribological performance of CoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite. **Materials & Design**, [s.l.], v. 114, p.253-263, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.072>.

ZHANG, Y.; SU, Y.; FANG, Y.; QI, Y.; HU, L.. High-performance Self-lubricating Ceramic Composites with Laminated-graded Structure. **Advances in Functionally Graded Materials and Structures**, [s.l.], v. 4, 31 mar. 2016. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/62538>.

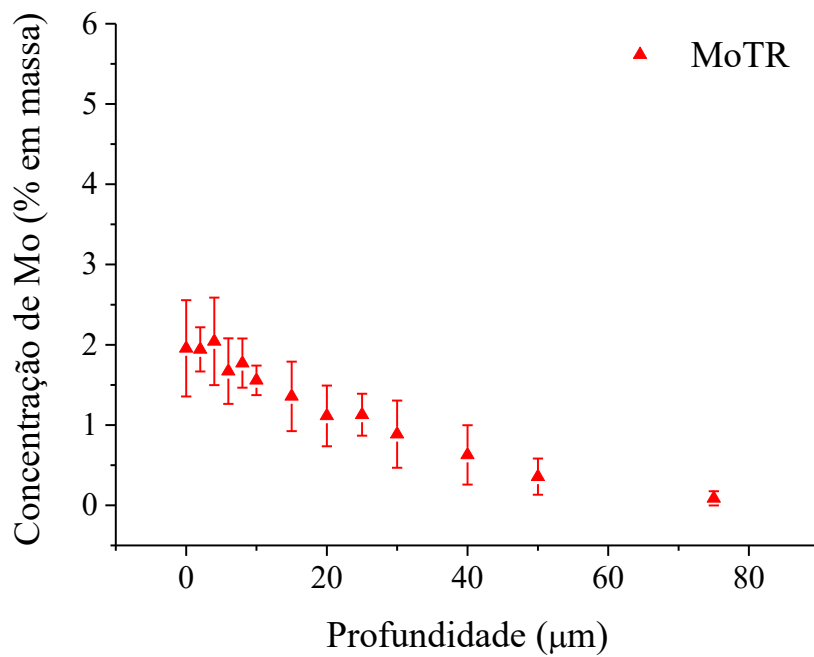
ZHANG, X.; XIE, X.; YANG, Z.; DONG, J.; XU, Z.; GAO, Y.; ZHANG, T.. A study of nickel-based corrosion resisting alloy layer obtained by double glow plasma surface alloying technique. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 131, n. 1-3, p.378-382, set. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(00\)00818-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(00)00818-5).

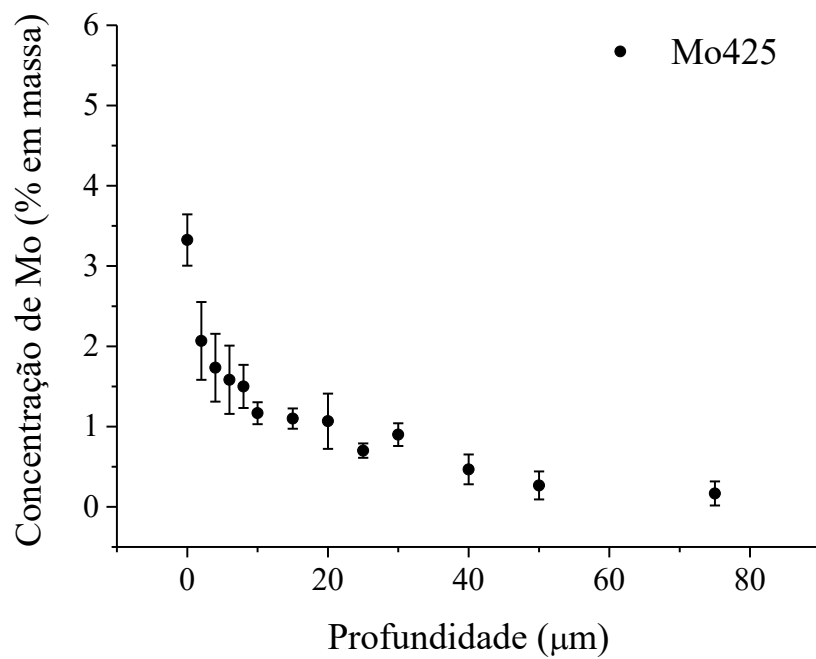
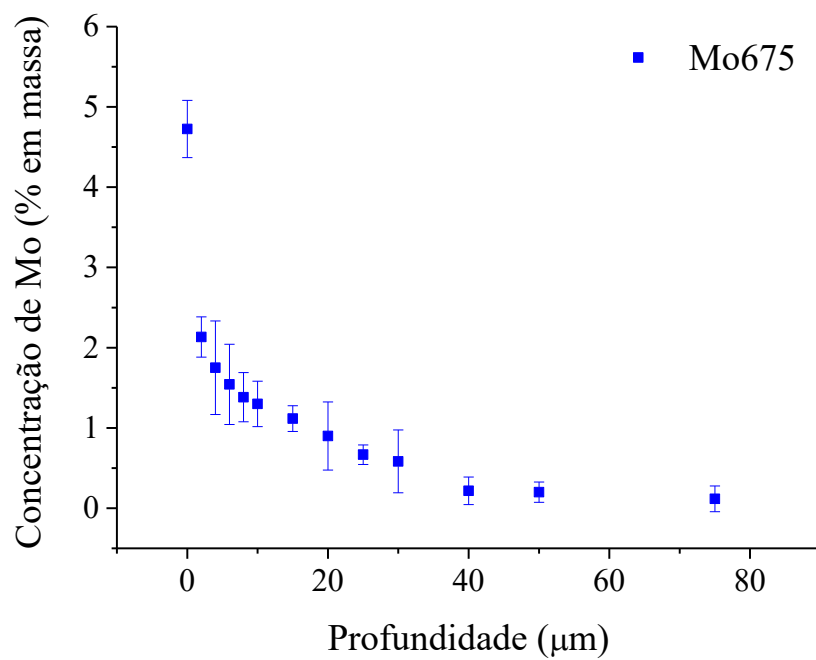
APÊNDICES

APÊNDICE A – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA AMOSTRAS ENRIQUECIDAS

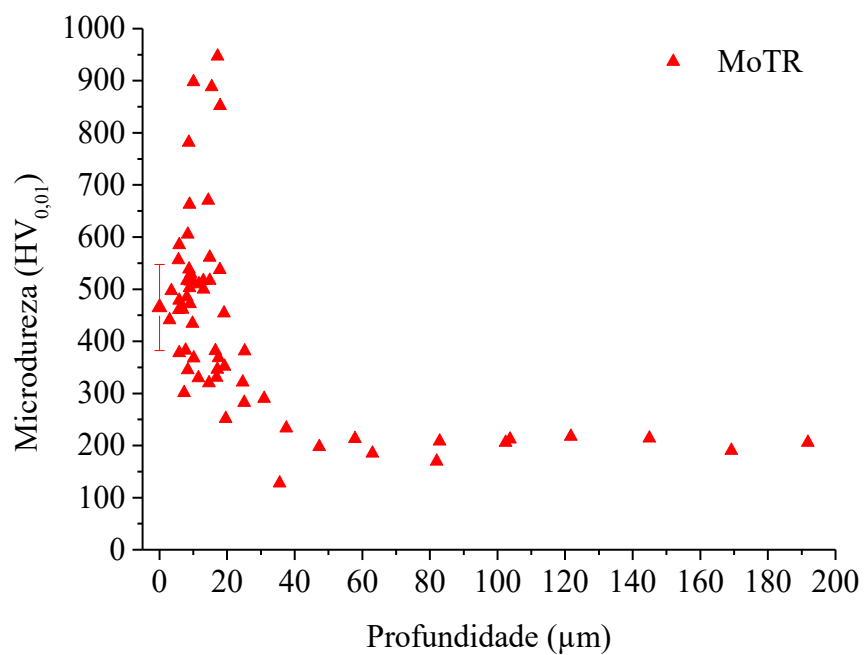


APÊNDICE B – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA AMOSTRA MoTR

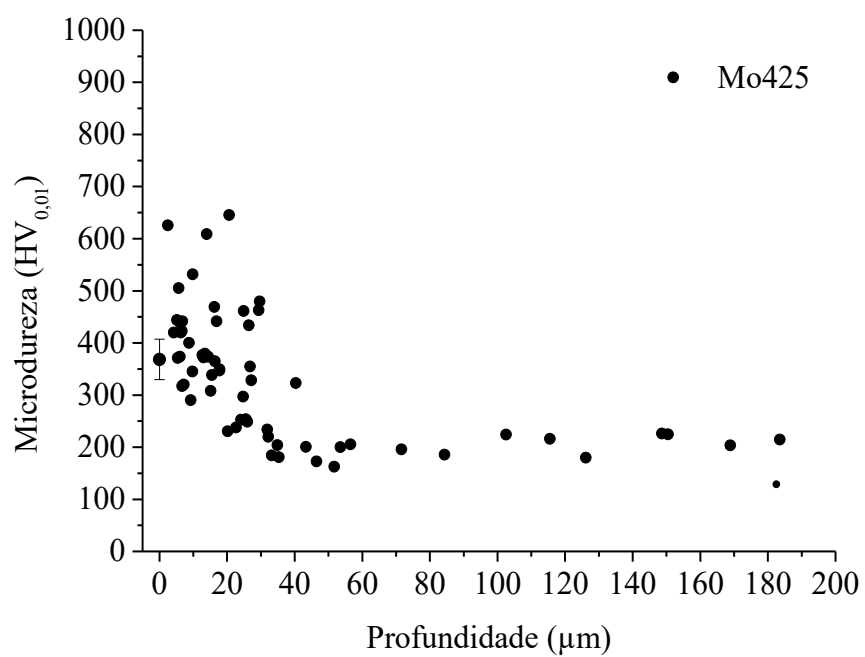


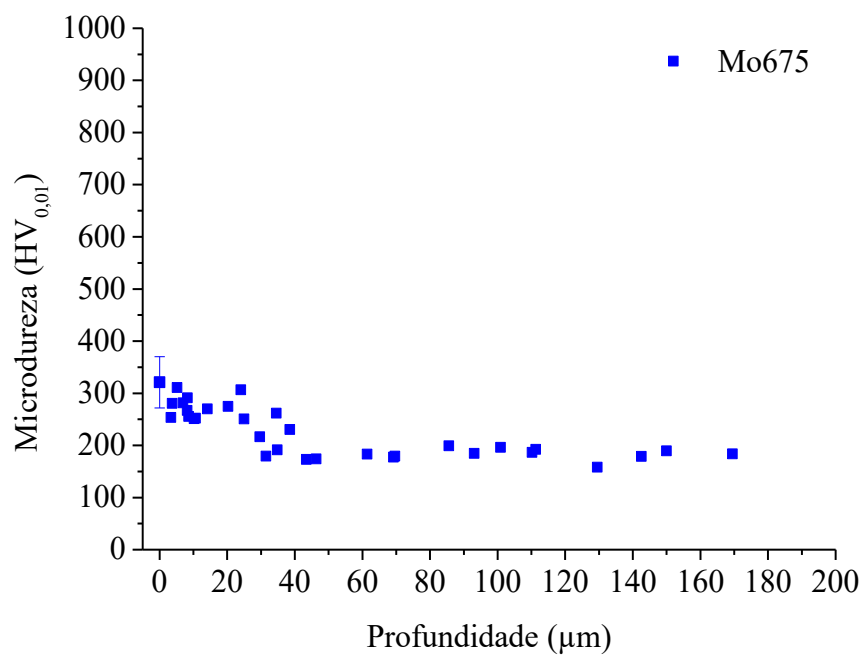
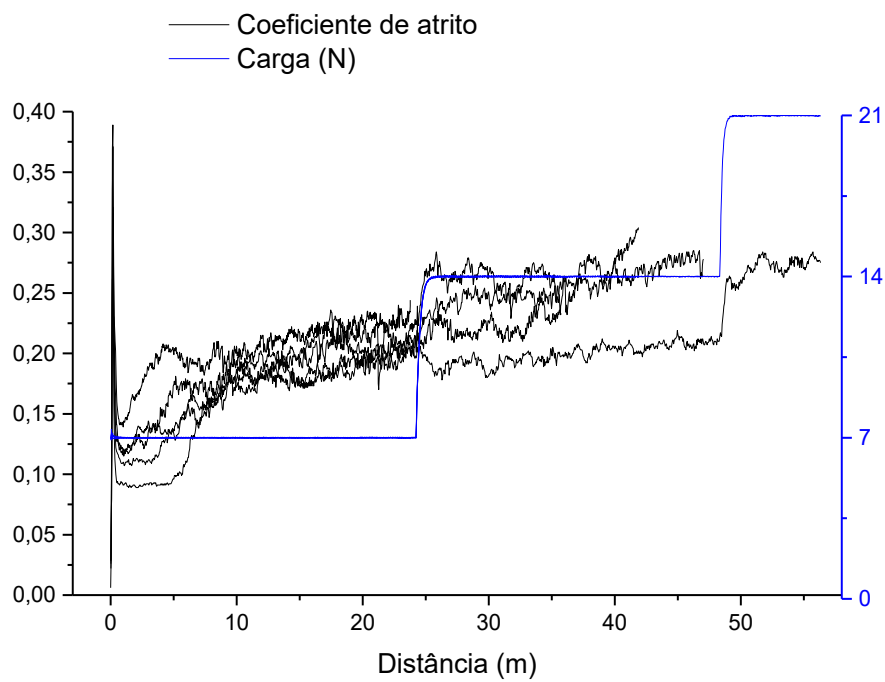
APÊNDICE C – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA AMOSTRA Mo425**APÊNDICE D – PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA AMOSTRA Mo675**

APÊNDICE E – PERFIL DE MICRODUREZA AMOSTRA MoTR

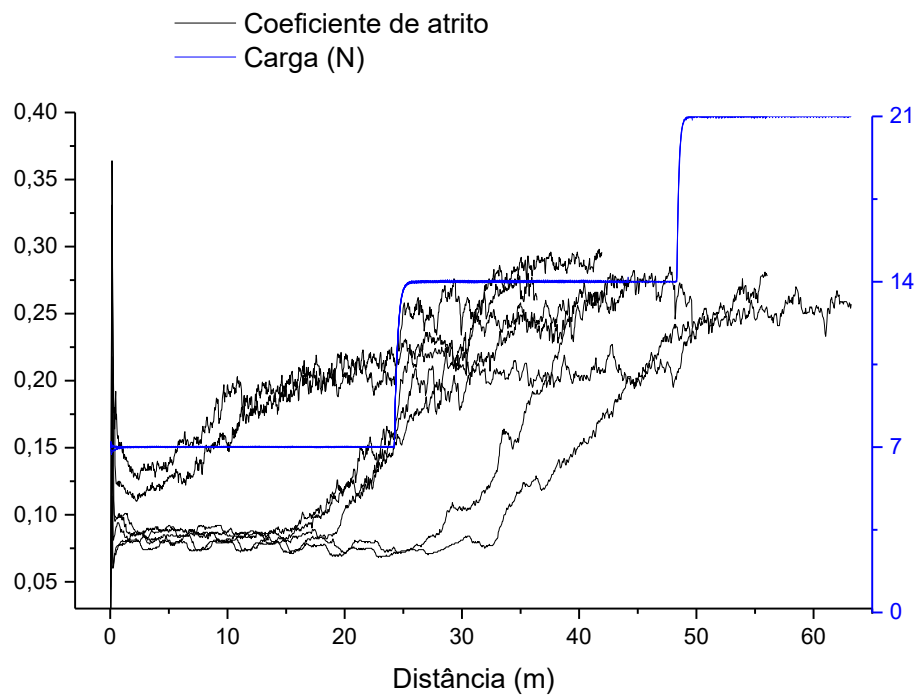


APÊNDICE F – PERFIL DE MICRODUREZA AMOSTRA Mo425

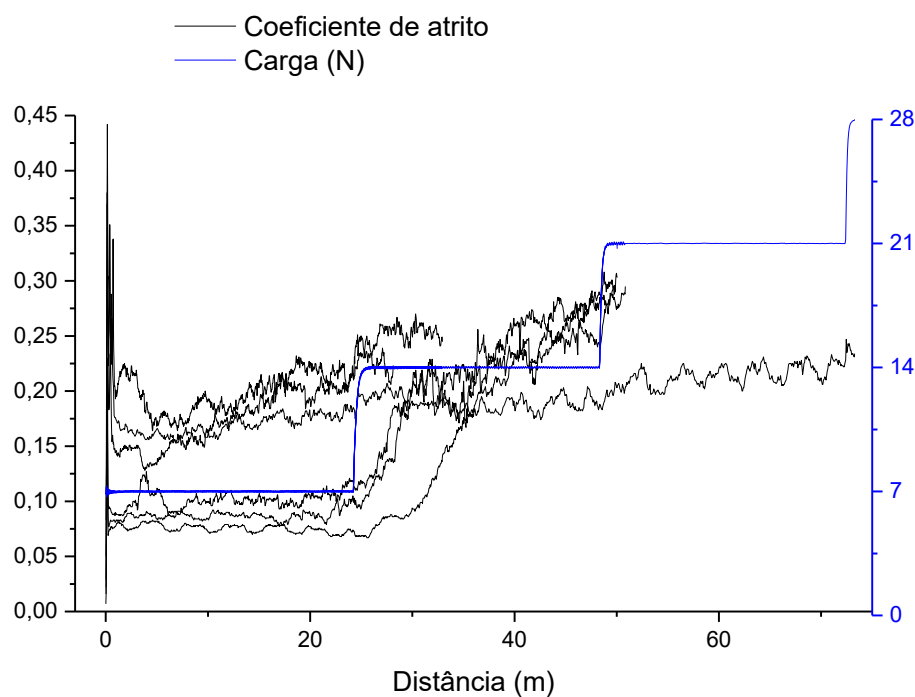


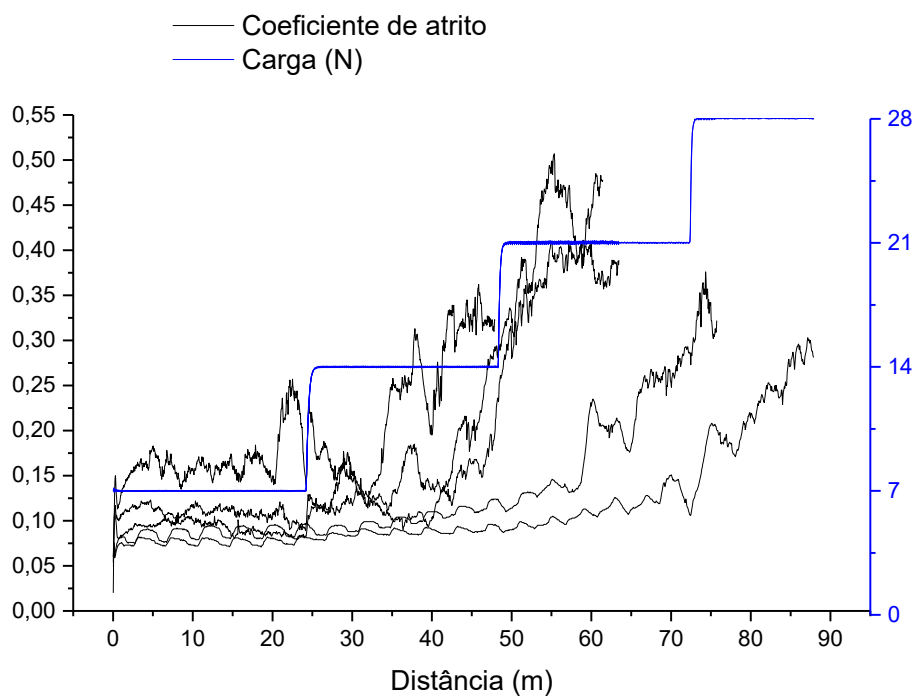
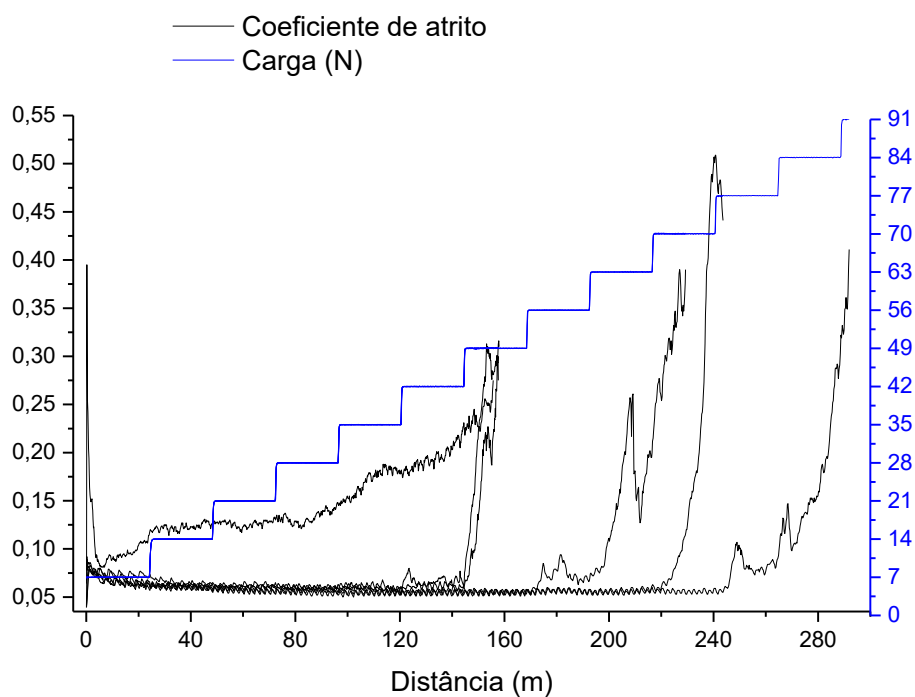
APÊNDICE G – PERFIL DE MICRODUREZA AMOSTRA Mo675**APÊNDICE H – GRÁFICOS DE DURABILIDADE AMOSTRA STR**

APÊNDICE I – GRÁFICOS DE DURABILIDADE AMOSTRA S425

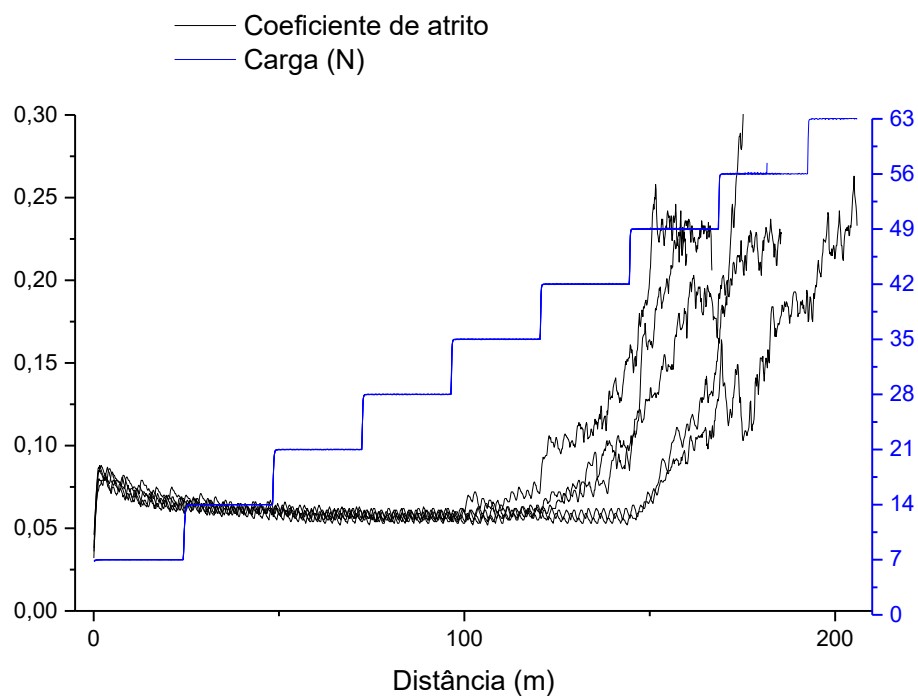


APÊNDICE J – GRÁFICOS DE DURABILIDADE AMOSTRA S675

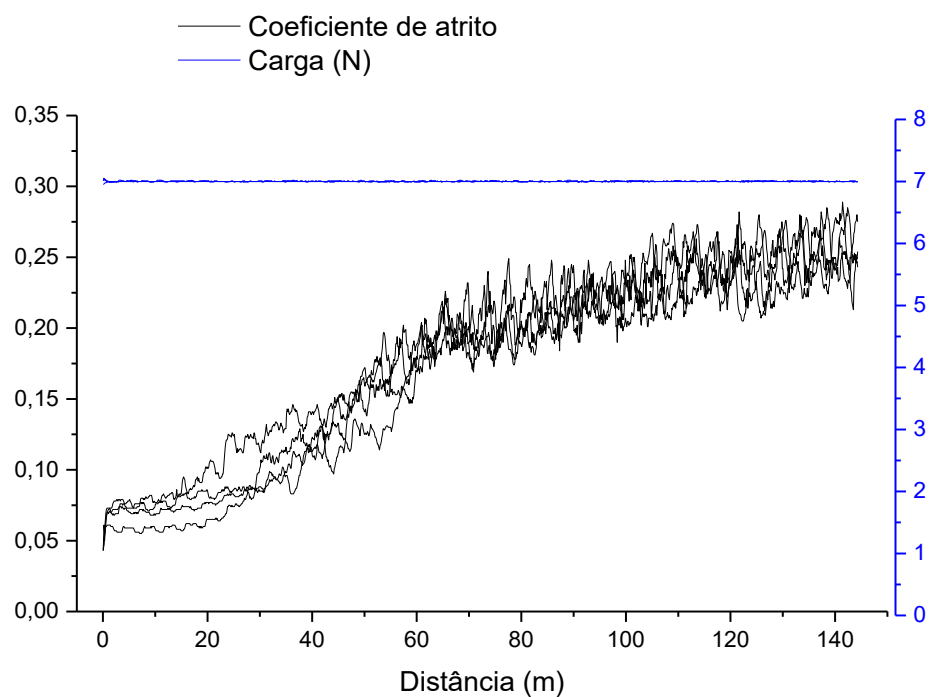


APÊNDICE K – GRÁFICOS DE DURABILIDADE AMOSTRA M₀TR**APÊNDICE L – GRÁFICOS DE DURABILIDADE AMOSTRA M₀425**

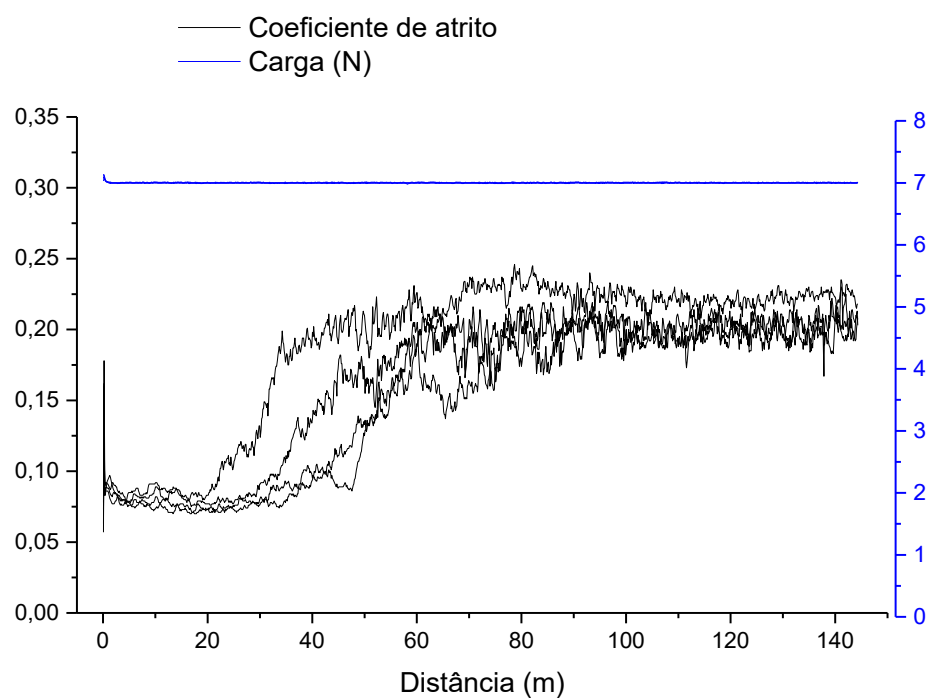
APÊNDICE M – GRÁFICOS DE DURABILIDADE AMOSTRA Mo675



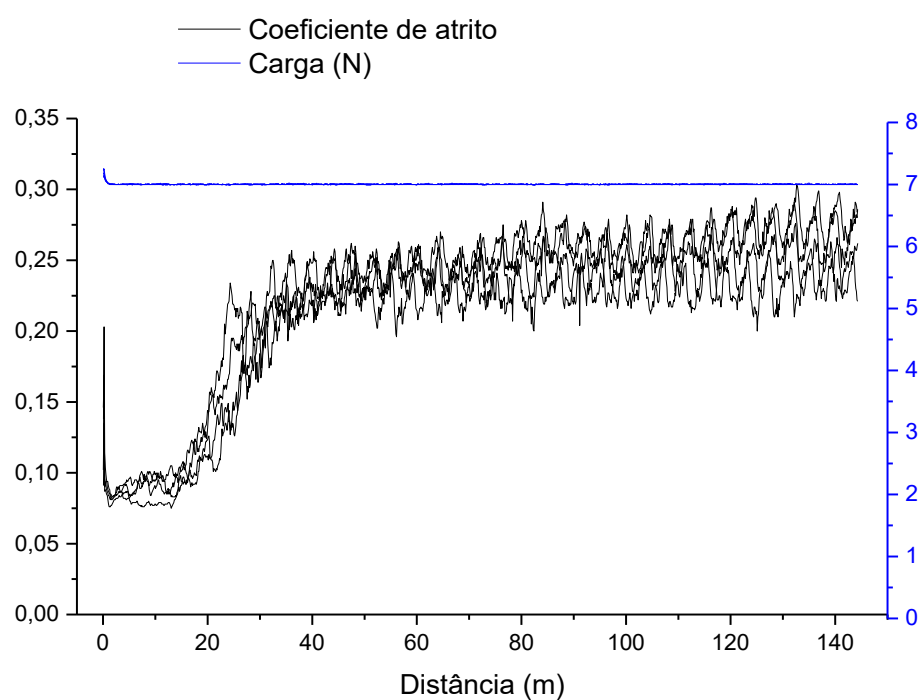
APÊNDICE N – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE ATRITO SOB CARGA CONSTANTE AMOSTRA STR



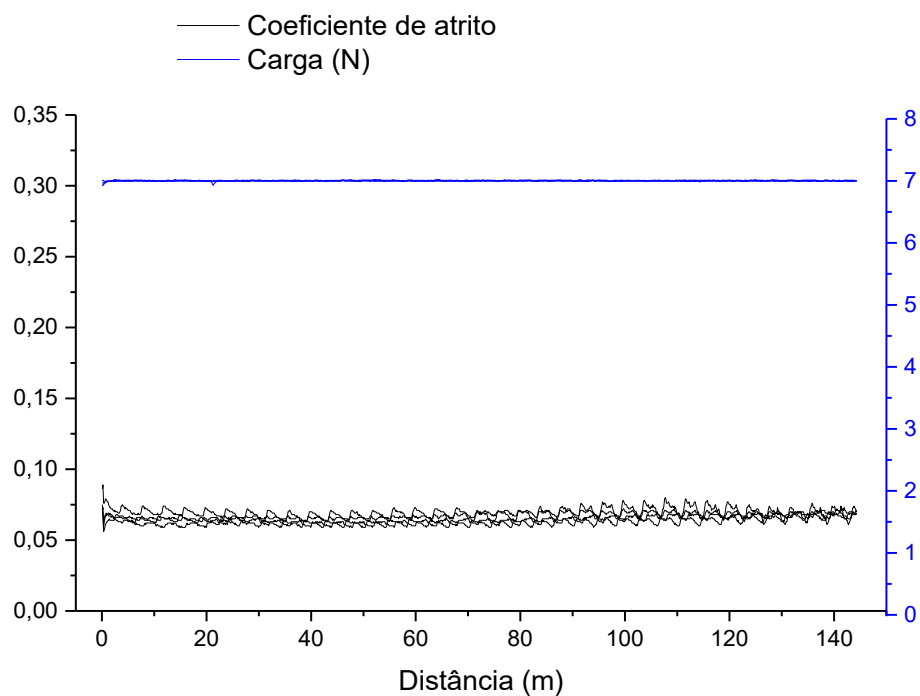
APÊNDICE O – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE ATRITO SOB CARGA CONSTANTE AMOSTRA S425



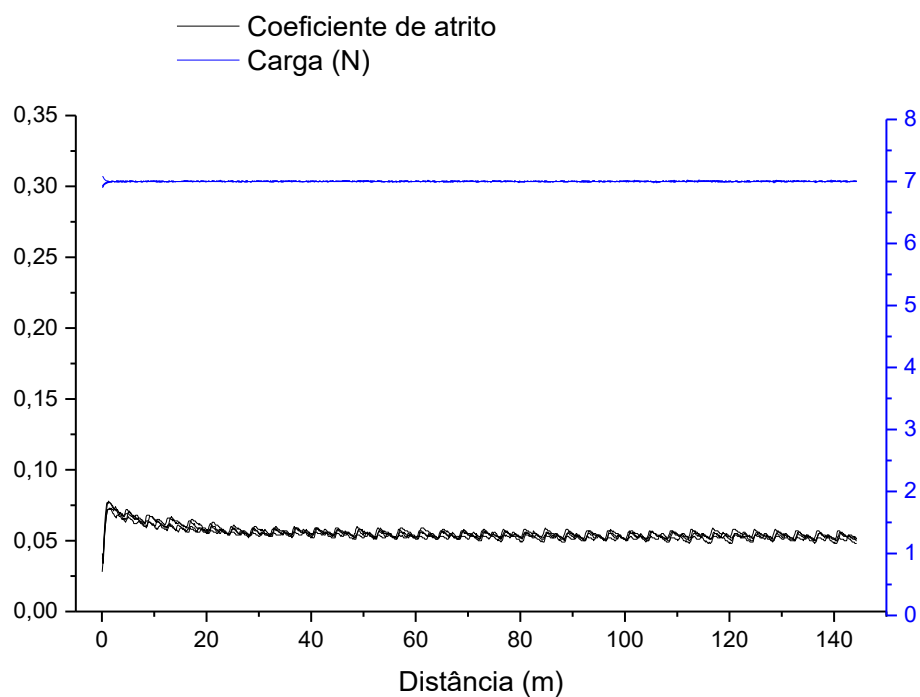
APÊNDICE P – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE ATRITO SOB CARGA CONSTANTE AMOSTRA S675



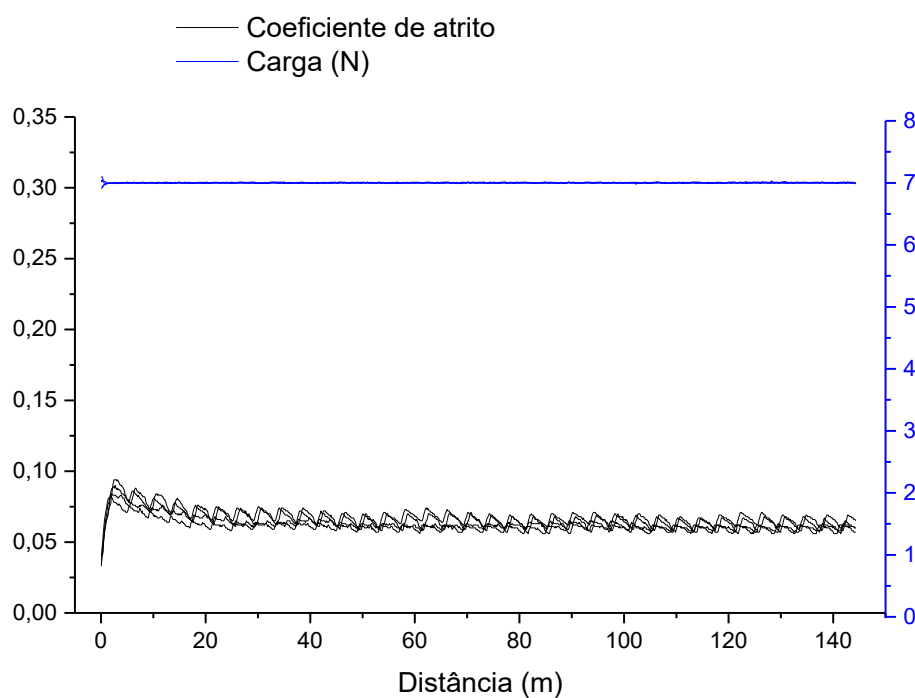
APÊNDICE Q – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE ATRITO SOB CARGA CONSTANTE AMOSTRA MoTR



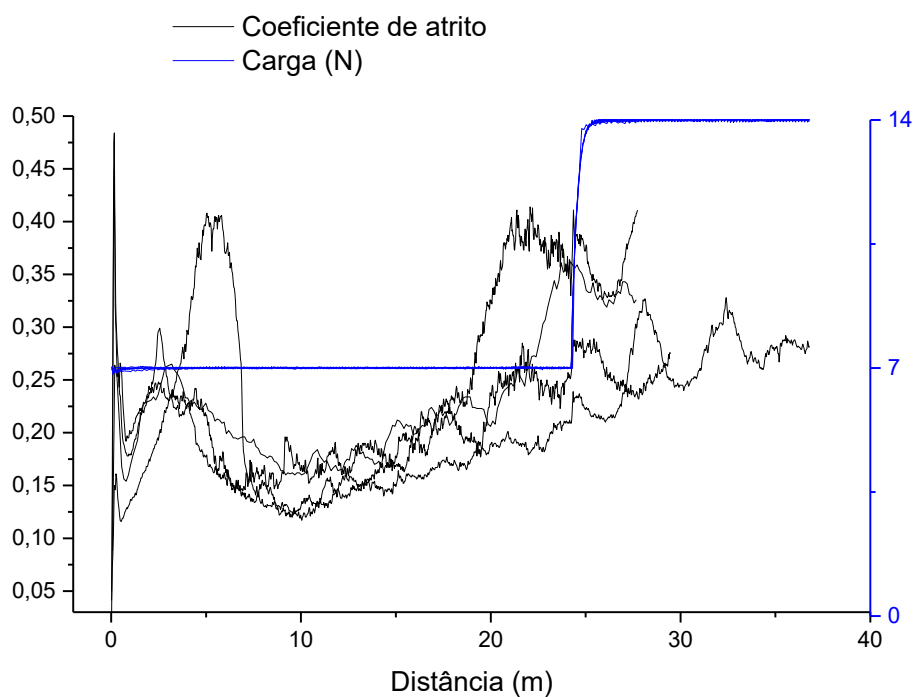
APÊNDICE R – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE ATRITO SOB CARGA CONSTANTE AMOSTRA Mo425



APÊNDICE S – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE ATRITO SOB CARGA CONSTANTE AMOSTRA Mo675



APÊNDICE T – GRÁFICOS DE DURABILIDADE AMOSTRA SMo425



APÊNDICE U – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE ATRITO SOB CARGA CONSTANTE AMOSTRA SMo425

