

Fábio Luis Knewitz

**ESTUDO DO PROCESSO DE DISSOCIAÇÃO DE CARBETO DE
SILICIO EM MATRIZ FERROSA DURANTE A
SINTERIZAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de
Pós-graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de Doutor em Ciências e
Engenharia de Materiais

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

Coorientador: Prof. Dr. Eng.
Cristiano Binder

Florianópolis
2014

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

Knewitz, Fábio Luis

Estudo do processo de dissociação de carbeto de silício em matriz ferrosa durante a sinterização / Fábio Luis Knewitz ; orientador, Aloisio Nelmo Klein ; coorientador, Cristiano Binder. - Florianópolis, SC, 2014.
106 p.

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

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Dissociação de carbeto de silício. 3. Aços autolubrificantes. 4. Moldagem de pós por injeção. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Binder, Cristiano. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Fábio Luis Knewitz

**ESTUDO DO PROCESSO DE DISSOCIAÇÃO DE CARBETO DE
SILÍCIO EM MATRIZ FERROSA DURANTE A
SINTERIZAÇÃO**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
(PGMAT).

Local, 25 de abril de 2014.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.
Orientador - Presidente
Universidade Federal de Santa Catarina

Cristiano Binder, Dr.
Coorientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Hugo Ricardo Zschommler
Sandim, Dr.
Universidade de São Paulo

Prof. Cesar Edil da Costa, Dr.
Universidade do Estado de Santa
Catarina

Prof. José Daniel Biasoli de Mello,
Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Antonio Pedro Novaes de
Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. João Batista Rodrigues Neto,
Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Dedico este trabalho a todas as
pessoas que amo.

A curiosidade é mais importante do que o
conhecimento.
Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

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

Ao Dr. Cristiano Binder pela orientação e conselhos dados ao longo da minha estada no Labmat.

A Danielle pelo apoio, paciência e carinho, sempre que precisei.

A minha família por sempre ter acreditado em mim.

Aos meus colegas e amigos de sala, Daliana, Daniel, Euclides, Gilberto, Janaina, Joevertton, Keila, Luis, Marcela, Nilda e Tatiana.

A todos os meus colegas e amigos do Labmat que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao laboratório LCME pelas análises de microscopia realizada neste trabalho.

Ao Rogério do PGMAT, sempre muito prestativo ao longo destes anos.

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

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico - CNPq que forneceu o apoio financeiro ao desenvolvimento do doutorado.

E a todos que, de maneira direta ou indireta, auxiliaram na execução deste trabalho.

RESUMO

Devido a suas propriedades de alta resistência mecânica e baixo coeficiente de atrito, os aços sinterizados autolubrificantes a seco desenvolvidos no Labmat se tornaram foco de estudo para melhor compreender os fenômenos envolvidos na sua obtenção. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do teor de carbono nas propriedades de amostras de aços sinterizados autolubrificantes produzidas via moldagem de pós por injeção. Análises Térmicas Diferenciais de amostras de aço com teores variados de carbono mostraram variação na temperatura de dissociação do carbeto de silício em temperaturas de 1049 – 1089 °C. As amostras sinterizadas apresentaram uma menor formação de nódulos de grafita e uma maior formação de perlita, para as composições com menores teores de carbono, efeito este similar ao que ocorre com ferros fundidos nodulares. A composição com a adição de 0,3 % em massa de carbono, apresentou as melhores propriedades mecânicas e tribológicas entre os materiais estudados, possuindo baixo coeficiente de atrito ($\mu \leq 0,1$), durabilidade média de 1313 N.m e tensão de escoamento média de 358 MPa.

Palavras-chave: aços autolubrificantes, moldagem de pós por injeção, dissociação de carbeto de silício.

ABSTRACT

Due to its properties, high tensile strength and low values for the coefficient of friction, self-lubricating sintered steels developed in Labmat became the aim of this study to analyze and understand the metallurgical phenomena to obtaining them. This study had as aim to evaluate the effect of carbon content on the properties of sintered self-lubricating steel samples produced by powder injection molding. Differential Thermal differentials different carbon contents demonstrated change in dissociation temperature of the silicon carbide. The sintered samples presented a lower formation of graphite nodules and high formation of pearlite, for compositions with lower carbon content. A comparable effect happens with ductile (nodular) iron. The samples with the addition of 0.3 weight percent of carbon showed the best mechanical and tribological properties for the studied materials. This sample has a low coefficient of friction ($\mu \leq 0.1$) and high strength (635 MPa).

Keywords: self-lubricating sintered steels, powder injection molding, graphite nodules.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Faixas de aplicação de lubrificantes sólidos (a) alto vácuo, (b) altas temperaturas, (c) temperaturas criogênicas, e (d) ambientes radioativos	22
Figura 2: Estrutura cristalina do grafite.....	23
Figura 3: Microestrutura de um filme de carbono produzido em uma atmosfera de Cl_2/H_2 . a) Micrografia da superfície de fratura mostra uma camada de carbono sobre o substrato de SiC. Setas indicam início de fratura. b) Micrografia obtida em microscópio eletrônico	25
Figura 4: Micrografia obtida por MEV da região de interface de reação entre Fe - SiC em temperatura de 1373 K por 3 h. As ampliações detalham a grafita formada em bandas na região próxima ao SiC	27
Figura 5: Modelo desejado de microestrutura para um compósito autolubrificante	29
Figura 6: Fluxograma do processo de fabricação.....	32
Figura 7: Condições de mistura entre pó e ligante	33
Figura 8: Esquema do fuso e tubo de injeção de uma máquina injetora de alta pressão	35
Figura 9: Processo de quebra de macromoléculas do polietileno em reator assistido por plasma	39
Figura 10: Formação do pescoço entre duas partículas esféricas	42
Figura 11: Coeficientes de difusão do tório no tungstênio.....	45
Figura 12: Ilustração do efeito Kirkendall para um par de difusão Au/Ni	46
Figura 13: Coeficiente de difusão do silício no ferro	47
Figura 14: Micrografia, obtida em MEV, do pó de ferro carbonila fornecido pela empresa Sintez.....	50
Figura 15: Micrografia, obtida em MEV, do pó de carbeto de silício utilizado com granulometria média de 10 μm	51
Figura 16: Corpo de prova injetado utilizado.....	53
Figura 17: Sequencia do processo de análise de imagem utilizando o programa ImageJ	58
Figura 18: Difratogramas mostrando a evolução da dissociação do SiC, na composição Fe + 0,6C + 3SiC em diferentes patamares de temperatura de sinterização e isothermas de 10 minutos em forno assistido por plasma	61
Figura 19: Curvas de Análise Térmica Diferencial.....	62
Figura 20: Detalhe do diagrama Fe - Fe ₃ C	63
Figura 21: Variação dimensional do comprimento das amostras contendo 3% de SiC e adições de 0%, 0,3% e 0,6% em massa de	

carbono medida nos ensaios de sinterização no dilatômetro. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.	64
Figura 22: Coeficiente de autodifusão do ferro.....	65
Figura 23: Medidas de densidade absoluta das amostras sinterizadas em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos	66
Figura 24: Análise de carbono das amostras sinterizadas em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.....	67
Figura 25: Micrografia obtida por MO da amostra Fe+3SiC, sinterizada em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos	68
Figura 26: Micrografia obtida por MO da amostra Fe+0,3C+3SiC, sinterizada em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos	69
Figura 27: Micrografia obtida por MO da amostra Fe+0,6C+3SiC, sinterizada em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos	70
Figura 28: Difratoograma da amostra Fe + 0,6C +3SiC sinterizada em plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.....	71
Figura 29: Quadro comparativo entre microestrutura de ferro fundido nodular e o aço sinterizado com 3% de carbeto de silício. (a) Ferro fundido nodular com 2,8% em massa de Si e carbono equivalente de 4,3%. (b) Ferro fundido nodular com 2,8% em massa de Si e carbono equivalente de 4,5%. (c) Ferro fundido nodular com 2,8% em massa de Si e carbono equivalente de 4,7%. (d) Amostra sinterizada com 3% em massa de SiC. (e) Amostra sinterizada com 3% em massa de SiC e 0,3% em massa de carbono. (f) Amostra sinterizada com 3% em massa de SiC e 0,6% em massa de carbono	72
Figura 30: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando um nódulo de grafita obtido na amostra Fe+0,6C+3SiC.....	73
Figura 31: Micrografia obtida por MEV da amostra Fe + 3SiC indicando a presença de regiões com grafita, uma matriz majoritariamente perlítica e a formação de ferrita no interior da região de grafita decorrente da difusão do ferro	74
Figura 32: Micrografia obtida por MEV mostrando a microestrutura perlítica proveniente da decomposição de 5% de carbeto de silício em uma matriz de ferro puro após ter sido sinterizado a uma temperatura de 1100 °C	75

Figura 33: Micrografia obtida por MEV da amostra Fe + 0,3C + 3SiC indicando a presença de nódulos de grafita, anel de ferrita e a matriz de perlita	75
Figura 34: Micrografia obtida por MEV da amostra Fe + 0,6C + 3SiC indicando a presença de nódulos de grafita, poros e a matriz de ferrita.	76
Figura 35: Conjunto de histogramas para análise de tamanho e morfologia de poros e nódulos. (a) Distribuição do diâmetro de poro/nódulo para a amostra Fe+3SiC; (b) Distribuição da circularidade de poro/nódulo para a amostra Fe+3SiC; (c) Distribuição do diâmetro de poro/nódulo para a amostra Fe+0,3C+3SiC; (d) Distribuição da circularidade de poro/nódulo para a amostra Fe+0,3C+3SiC; (e) Distribuição do diâmetro de poro/nódulo para a amostra Fe+0,6C+3SiC; (f) Distribuição da circularidade de poro/nódulo para a amostra Fe+0,6C+3SiC;	77
Figura 36: Percentual de área de nódulos segundo parâmetros estabelecidos pelo autor	78
Figura 37: Imagem de uma lamela de grafita e o resultado da difração de elétrons de área selecionada (SAD) para a região indicada em vermelho	79
Figura 38: Imagem de uma lamela de grafita e de um precipitado de SiO ₂ e o resultado da difração de elétrons de área selecionada (SAD) para a região indicada em vermelho.....	80
Figura 39: Efeito endurecedor dos elementos de liga na ferrita (%).	81
Figura 40: Dureza das amostras produzidas com e sem a adição de carbono e carbeto de silício	82
Figura 41: Valores de tensão de escoamento e máxima conforme variação do teor de carbono e a presença de 3% carbeto de silício.....	83
Figura 42: Principais bandas do espectro Raman para a grafita.....	85
Figura 43: Relação entre a razão da intensidade dos picos da banda D e banda G (ID/IG) e a largura da banda G (WG) na análise de diferentes materiais baseados em carbono por espectroscopia Raman	86
Figura 44: Espectro Raman da composição Fe + 0,3C + 3SiC, sinterizada na temperatura de 1150 °C por 60 minutos	87
Figura 45: Espectro Raman da composição Fe + 0,6C + 3SiC, sinterizada na temperatura de 1150 °C por 60 minutos	87
Figura 46: Comportamento tribológico típico da amostra Fe+3SiC	89
Figura 47: Comportamento tribológico típico da amostra Fe+0,3C+3SiC	90
Figura 48: Micrografia obtida por MEV da trilha de desgaste realizada através de ensaio tribológico para a amostra Fe + 0,3C + 3SiC.As	

regiões mais escuras presentes na trilha de desgaste são formadas por grafita	90
Figura 49: Comportamento tribológico típico da amostra Fe+0,6C+3SiC	91
Figura 50: Micrografia obtida por MEV da trilha de desgaste realizada através de ensaio tribológico para a amostra Fe + 0,6C + 3SiC. As regiões mais escuras presentes na trilha de desgaste são formadas por grafita	92
Figura 51: Durabilidade das amostras ensaiadas.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os processos de extração de ligantes existentes.....	36
Tabela 2: Especificação dos pós utilizados, dados compilados dos fabricantes.....	49
Tabela 3: Características do pó de ferro fornecidas pelo fabricante.....	49
Tabela 4: Composição química do carvão de silício.....	51
Tabela 5: Composição do ligante.....	52
Tabela 6: Parâmetros de injeção utilizados.....	52
Tabela 7: Parâmetros de extração térmica e sinterização utilizados no trabalho.....	54
Tabela 8: Parâmetros de Eletropolimento.....	57
Tabela 9: Características das bandas D e G mostradas nos espectros das amostras.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ISO – International Organization for Standardization
ASTM – American Society for Testing and Materials
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
SAD – Difração de Elétrons de Área Seleccionada - *Selected Area Diffraction*
MP – Metalurgia do Pó
MO – Microscopia Ótica
DRX – Difractometria de Raios-X
PIM – Powder Injection Molding
P/M – Powder Metallurgy
PAD – Extração de Ligantes Assistida a Plasma - *Plasma Assisted Debinding*
PVD – Deposição Física de Vapor - *Physical Vapor Deposition*
CVD – Deposição Química de Vapor - *Chemical Vapor Deposition*
EDX – Energia Dispersiva de Raios-X
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
DE – Difração de Elétrons
JEMS – Java Electron Microscopy Software.
ATD – Análise Térmica Diferencial
ES – Elétrons Secundários
BSE – Elétrons Retroespalhados
HIP – Hot Isostatic Pressure
SiC – Carbetto de Silício
Fe₃C – Cementita

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1. OBJETIVOS	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA	21
2.1.1. Grafite.....	22
2.1.2. Compósitos Autolubrificantes.....	26
2.2. METALURGIA DO PÓ	30
2.2.1. Moldagem de Pós por Injeção.....	30
2.2.1.1. <i>Mistura da carga de injeção (pó + ligantes)</i>	33
2.2.1.2. <i>Moldagem</i>	34
2.2.1.3. <i>Remoção do ligante</i>	35
2.2.2. Sinterização	39
2.2.2.1. <i>Mecanismos de sinterização</i>	41
2.3. HOMOGENEIZAÇÃO	42
2.3.1. Difusão	43
2.3.2. Efeito Kirkendall	45
2.3.3. Influência do elemento Si	46
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
3.1. MATÉRIAS-PRIMAS	49
3.2. MISTURA DOS PÓS	52
3.3. INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	52
3.4. REMOÇÃO DOS LIGANTES E SINTERIZAÇÃO	53
3.5. CARACTERIZAÇÃO	54
3.5.1. Dilatometria e Análise Térmica Diferencial	54
3.5.2. Medidas de densidade.....	55
3.5.3. Medida do teor de carbono	55
3.5.4. Preparação metalográfica	55
3.5.5. Microscopia óptica	56
3.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	56
3.5.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão	56
3.5.8. Análise de imagens.....	57
3.5.9. Difração de raios X	57
3.5.10. Microdureza	57
3.5.11. Resistência à tração	59
3.5.12. Caracterização Tribológica.....	59
3.5.13. Espectroscopia Raman	59
4. RESULTADO	61
4.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	61
4.2. DILATOMETRIA	63
4.3. DENSIDADE	66
4.4. ANÁLISE DE CARBONO.....	66
4.5. ANÁLISE MICROESTRUTURAL	67
4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	78
4.7. DUREZA	80

4.8. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	82
4.9. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	84
4.10. TRIBOLOGIA.....	88
5. SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	95
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
REFERÊNCIAS	101

1. INTRODUÇÃO

Na engenharia atual onde o enfoque na eficiência energética tem se tornado um dos principais temas de estudo, as melhorias em propriedades tribológicas, como a redução do coeficiente de atrito e o aumento da resistência ao desgaste, ganham grande importância. Por exemplo, em um automóvel 15% da energia gerada é perdida devido ao atrito. Dentro das perdas energéticas geradas pelo atrito, 25% ocorrem nos mancais, componente este também utilizado em motores elétricos, geradores, compressores, entre outros sistemas mecânicos(Taylor, 1998).

A vida útil de um sistema mecânico geralmente está atrelada ao desgaste das peças que o compõem e sua manutenção normalmente envolve profissionais especializados e demanda várias horas de parada de equipamento. Materiais que possuam maior resistência ao desgaste podem aumentar o tempo de serviço de uma máquina garantindo maior produtividade e menos manutenção.

A engenharia de materiais vem ao encontro dessas demandas buscando solucionar estes problemas, bem como, desenvolver novos materiais que melhorem estes índices.

Para a redução do atrito entre superfícies móveis, utilizam-se lubrificantes, que podem ser sólidos ou líquidos, sendo que os lubrificantes líquidos são os mais utilizados. Em certas condições e ambientes de trabalho, a utilização de lubrificantes líquidos não é possível, como por exemplo, em altas temperaturas e cargas elevadas, em ambientes sob vácuo, bem como, e em ambientes onde há o risco de contaminações. Nestes casos é necessária a utilização de lubrificantes sólidos(Edermir, 2001).

O lubrificante sólido pode ser aplicado na superfície de trabalho da peça ou incorporado ao volume do material (material autolubrificante). A aplicação do lubrificante sólido na superfície das peças do par tribológico na forma de filmes ou camadas geralmente envolve processos de alta tecnologia, como por exemplo, processos PVD (do inglês, *Physical Vapor Deposition*) e CVD (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*). No caso da aplicação como filmes ou camadas específicas, quando ocorre desgaste destes filmes/camadas, ocorre o contato metal-metal, e o prejuízo à superfície desprotegida do material pode ocorrer rapidamente, associado à dificuldade de reposição do lubrificante, oxidação e degradação(Donnet, et al., 2004).

Uma forma de aumentar o tempo de vida de materiais é incorporar lubrificante sólido no seu volume na forma de partículas

dispersadas ou precipitadas de segunda fase, gerando um material compósito de baixo coeficiente de atrito que possui a capacidade de auto-regenerar a tribocamada a medida que ocorre remoção desta por desgaste da peça. (Binder, 2009).

Para a produção de materiais contendo lubrificantes sólidos incorporados no seu volume, técnicas de produção em série de baixo custo e elevada produtividade, como a metalurgia do pó, são utilizadas (produção de materiais autolubrificantes sinterizados). Nos materiais volumétricos autolubrificantes sinterizados, partículas de lubrificante sólido podem ser incorporadas no volume da matriz na forma de partículas dispersas ou impregnadas na porosidade comunicante do material após a sua sinterização.

A utilização do processamento via metalurgia do pó (M/P) tem crescido nos últimos anos, em relação aos processos convencionais (fundição e conformação mecânica). Diversos aspectos motivaram o crescimento da M/P, entre eles destacam-se: maior flexibilidade no projeto de ligas, possibilidade de eliminação ou redução das operações de acabamento, maior economia de matérias-primas, elevada precisão dimensional e redução do consumo energético na fabricação. Outros fatores positivos podem ser considerados na M/P, tais como, possibilidade de automatização e maior produtividade em linhas de produção. Peças produzidas para uso em sistemas mecânicos possuem requisitos bastante elevados, que podem não ser atendidos pela metalurgia do pó tradicional, ou seja, pela conformação da peça via prensagem uniaxial em matriz. Peças com maior complexidade geométrica são moldadas por injeção de pós, uma técnica variante da metalurgia do pó que, embora mais cara, permite produzir peças com densidades e propriedades mecânicas maiores (German, 1994).

O LabMat/UFSC produziu uma série de trabalhos na área de materiais sinterizados autolubrificantes, com os trabalhos de (Parucker, 2007), (Binder, 2009), (Hammes, 2010) e (Demétrio, 2012), além de uma série de artigos e pedidos de patente que formaram uma sólida base de conhecimento para a realização de trabalhos na área. Em trabalho recente (Binder, 2009) estudou a obtenção de um compósito autolubrificante por injeção de pós através da decomposição de carbetos de silício (SiC) em uma matriz de ferro – carbono e obteve resultados promissores, que justificaram um pedido de patente do relacionado processo de obtenção do material. Assim, se justifica um estudo adicional sobre aspectos como a influência do teor dos elementos de liga (no presente caso o carbono) no fenômeno da decomposição do SiC e na

evolução microestrutural durante a sinterização, sendo estes, objeto do presente estudo.

1.1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de aços sinterizados de baixo coeficiente de atrito (compósitos autolubrificantes a seco) que possuam, ao mesmo tempo, elevada resistência mecânica e dureza, via moldagem de pós por injeção através do estudo da influência do elemento de liga presentes na matriz ferrosa (C) no processo de dissociação do SiC. Para isto, o trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Estudar os efeitos dos teores de carbono na difusão do silício e do carbono gerados na decomposição do SiC;
- Estudar a microestrutura formado por aços autolubrificantes partindo de composições com menor teor de carbono;
- Estudar o comportamento do material a partir de ensaios mecânicos e tribológicos de forma a avaliar os parâmetros e materiais empregados.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA

Segundo (Miyoshi, 2001), um lubrificante sólido é qualquer material usado como uma película fina (ou que gere uma película fina) ou pó em uma superfície, de modo a oferecer proteção contra danos causados durante movimento relativo com outra superfície e para reduzir o atrito e desgaste. Lubrificação sólida é obtida por materiais auto lubrificantes sólidos ou impondo um material sólido, que tenha baixa resistência ao cisalhamento e alta resistência ao desgaste entre as superfícies, interagindo em movimento relativo. O material sólido pode ser uma dispersão em óleos e graxas, um pó solto, um material incorporado a matriz ou um revestimento.

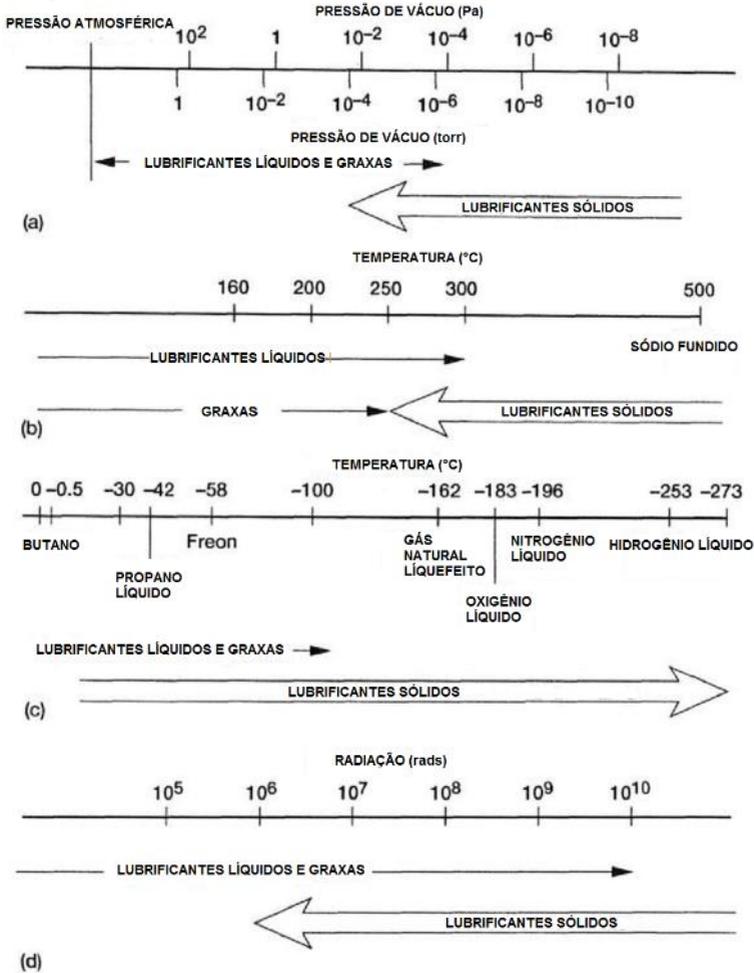
Lubrificantes sólidos são utilizados quando lubrificantes líquidos não satisfazem as exigências da moderna tecnologia. (Miyoshi, 2001) As condições de operação nas quais os lubrificantes sólidos podem ser empregados são complementares às faixas de operação de graxas e lubrificantes líquidos (Figura 1). Lubrificantes sólidos também reduzem o peso, simplificam a lubrificação e melhoram materiais e processos.

Como é bem conhecido, a lubrificação sólida é consequência da estrutura lamelar de certos compostos. Os átomos presentes nessa estrutura lamelar possuem ligações químicas fortes, enquanto que as ligações entre camadas são fracas (como por exemplo, forças de van der Waals). Quando presente entre superfícies em deslizamento, essas camadas podem alinhar-se paralelamente à direção do movimento relativo, deslizando uma sobre a outra com relativa facilidade, proporcionando baixo atrito. Além disso, as fortes ligações interatômicas e o alto fator de empacotamento em cada camada ajudam a reduzir os danos causados pelo desgaste. (Edermir, 2001)

Um lubrificante sólido deve garantir a lubrificação do par tribológico ao longo da vida útil dos componentes, visto que sua reposição é difícil se comparado aos lubrificantes líquidos. (Donnet, et al., 2004)

Historicamente os lubrificantes sólidos são divididos de uma forma arbitrária de acordo com a dureza do material, moles para valores de dureza menores que 10 GPa e duros para valores acima disso. Esta classificação mostra a ideia de alta resistência ao desgaste dos lubrificantes sólidos duros e o fator crítico que o desgaste exerce na vida útil da camada lubrificante para os lubrificantes sólidos moles. (Donnet, et al., 2004)

Figura 1: Faixas de aplicação de lubrificantes sólidos (a) alto vácuo, (b) altas temperaturas, (c) temperaturas criogênicas, e (d) ambientes radioativos.

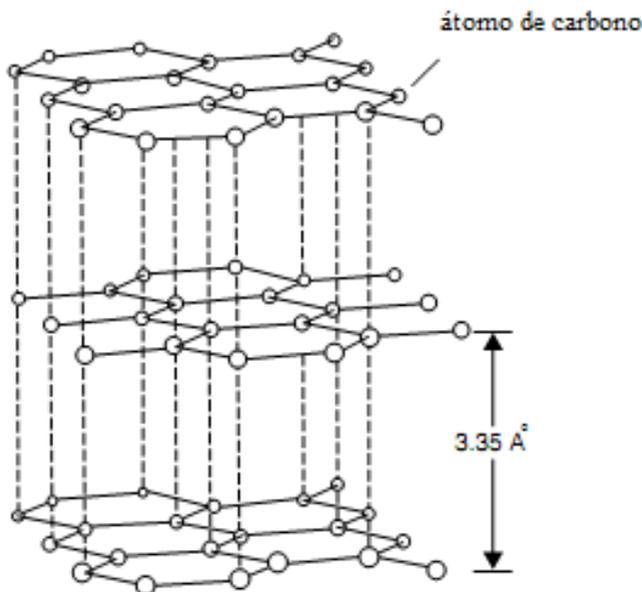


Fonte: (Miyoshi, 2001)

2.1.1. Grafite

O grafite é estruturalmente composto por planos de átomos de carbono policíclicos que são hexagonais em sua orientação. A distância dos átomos de carbono entre os planos é de 0,335 nm e a energia de ligação entre eles de apenas 7KJ/mol (Figura 2).(Pierson, 1993)

Figura 2: Estrutura cristalina do grafite.



Fonte: (Miyoshi, 2001)

O vapor d'água (umidade) é um componente necessário para uma melhor lubrificidade do grafite. A adsorção de água reduz a energia de ligação entre os planos hexagonais do grafite para um nível mais baixo do que a energia de adesão entre um substrato e do grafite. Devido a este fato o vapor de água é um requisito para a lubrificação, fazendo o grafite ineficaz no vácuo. Assim, o grafite é um lubrificante muito adequado para utilização em atmosfera ambiente.

Em atmosferas oxidantes, o grafite é eficaz quando exposto continuamente em temperaturas de até 450 °C e pode suportar picos de temperatura maiores. A condutividade térmica do grafite é geralmente baixa, aproximadamente 1,3 W/mK a 40°C.

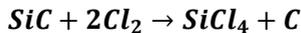
O grafite é caracterizado por dois grandes grupos: naturais e sintéticos. Grafite sintético é um produto sinterizado em altas temperaturas e é caracterizado pelo seu elevado grau de pureza de carbono (99,5-99,9%). O grafite sintético pode se aproximar da boa lubrificação de um grafite natural de qualidade. (Pierson, 1993)

O grafite natural é extraído por mineração. A qualidade do grafite natural varia em função da qualidade do minério e do seu posterior processamento. O produto final é um grafite com determinado teor de carbono (grafite de alto grau de carbono 96-98%), enxofre, SiO₂ e cinzas. Quanto maior o teor de carbono e do grau de grafitação (alta cristalinidade), melhor lubrificidade e resistência à oxidação. (Pierson, 1993)

O grafite não reage com o hidrogênio em temperatura ambiente. Na faixa de 1000 – 1500°C eles formam metano (CH₄). Esta reação é acelerada com a presença de catalisadores de platina, e catalisadores de níquel para temperaturas de 500°C. (Pierson, 1993) O grafite reage com metais dos grupos IV, V e V formando rapidamente carbetos. Esses carbetos são carbetos duros, que incluem os carbetos de tungstênio, molibdênio, vanádio, titânio e tântalo, assim como os carbetos não metálicos de silício e boro.

Átomos de metais alcalinos, especialmente o potássio, podem facilmente penetrar entre os planos basais dos cristais de grafite de forma intercalada (ou compostos lamelares) com melhorias nas propriedades tribológicas. (Pierson, 1993)

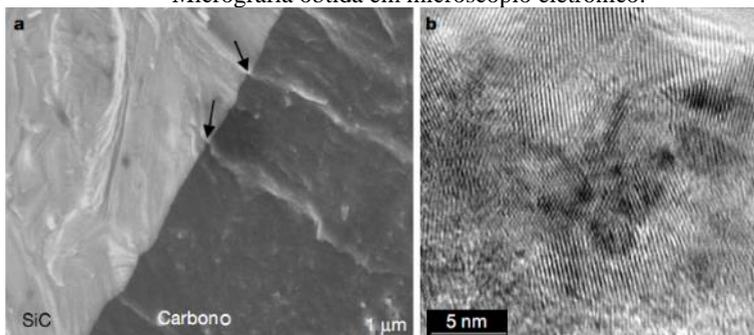
Técnicas de síntese de grafite tendo como precursor o carbeto de silício já foram estudadas através da reação da superfície com gás cloro, conforme a reação abaixo: (Y. Gogotsi, 2001)



Diversas morfologias foram obtidas, incluindo estruturas poliédricas (grafite), carbono amorfo, fulerenos, nanotubos de carbono e diamantes. O processamento realizado em temperaturas superiores a 1000°C foi o que gerou maior quantidade de grafite (Figura 3). (Welz, et al., 2006)

Para aplicações onde apenas uma pequena lubrificação é necessária e um revestimento mais isolante é necessário, o carbono amorfo seria escolhido (80% de carbono).

Figura 3: Microestrutura de um filme de carbono produzido em uma atmosfera de C_{12}/H_2 . a) Micrografia da superfície de fratura mostra uma camada de carbono sobre o substrato de SiC. Setas indicam início de fratura. b) Micrografia obtida em microscópio eletrônico.



Fonte: (Welz, et al., 2006)

A formação de grafite (ou a fase grafita) devido a decomposição de carbeta de silício (SiC) já havia sido detectada em alguns trabalhos (Kalogeropoulou, et al., 1995)(Tang, et al., 2002), no entanto com um enfoque diferente, no caso, de estudo da molhabilidade e possibilidade de utilização do SiC com uma fase de reforço para a obtenção de um material compósito metal – cerâmica. Reações de decomposição de carbeta de silício na presença de ferro já foram reportadas em condições de temperaturas elevadas de 1465 K (1192 °C), em uma interface de SiC monocristalino de fase α (Kalogeropoulou, 1995). Neste artigo os autores estudam a molhabilidade do Fe em uma lâmina de SiC monocristalino e detectam a formação de fase líquida em temperatura inferior ao ponto de fusão do Fe em decorrência da difusão de Si e C na interface. Na zona de reação formada foram detectadas a presença de grafita, ferrita e Fe_5Si_3 . Em estudo realizado por Tang (2002), o autor detectou reações de decomposição de SiC em interface com Fe em temperaturas de 1073 K (800 °C) em atmosferas de argônio e 20 % em volume de H_2 , embora com uma cinética de reação bastante lenta. Em temperatura de 1373 K (1100 °C), Tang (2002) encontrou na interface de reação uma microestrutura peculiar formada por uma zona contendo bandas de grafita na região mais próxima do SiC, seguida por uma zona de grafita dispersa, seguida por uma zona de acúmulo de vacâncias e então uma zona livre de grafita, formada por Fe ligado com Si e intermetálicos de Fe – Si, conforme podemos visualizar na Figura 4.

Pelleg (1999) buscando o desenvolvimento de compósitos Fe – SiC através da sinterização por HIP, também se deparou com fenômenos

de decomposição do SiC, sem, no entanto, identificar a formação de grafita. A utilização de um pó de ferro com teor máximo de carbono de 0,01 % em massa, pode ter colaborado com este fato. O autor pode observar que o carbono resultante da decomposição, se difundia em distâncias maiores na matriz devido a sua maior mobilidade em comparação ao Si no Fe, podendo ter sido observado a formação de perlita em regiões mais distantes da partícula de SiC original e o enriquecimento da ferrita com Si nas regiões adjacentes ao SiC.

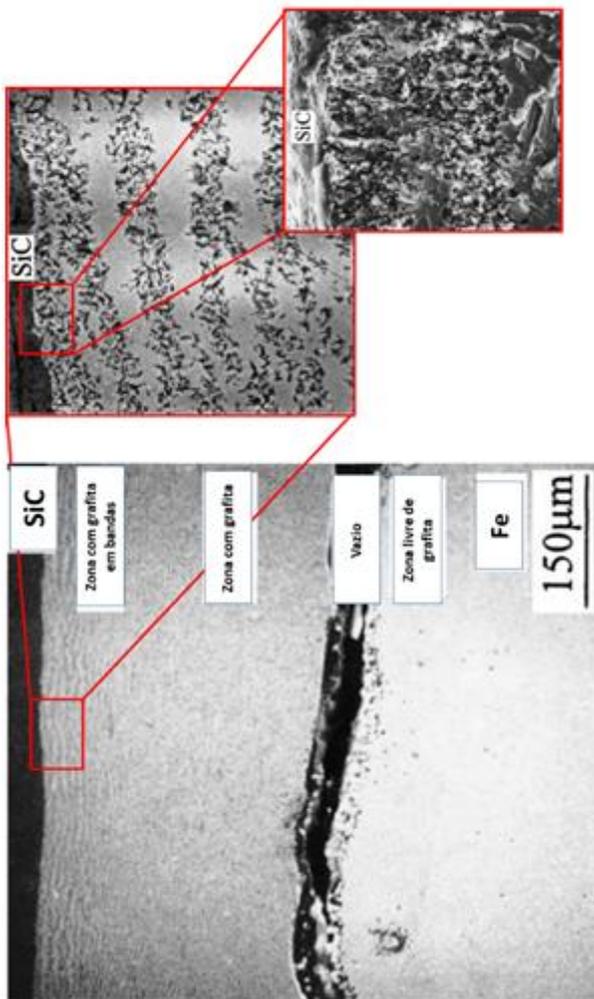
Este comportamento de decomposição do SiC e formação de fase grafita nem sempre é encontrado. Ramesh (2009) ao desenvolver compósitos Fe – SiC sinterizados por laser, não detectou a decomposição do SiC (Ramesh, et al., 2009). Isto devido as elevadas taxas de aquecimento e resfriamento que limitam os tempos para que aspectos cinéticos do processo ocorram. Warren e Andersson (1984) apontaram que a presença de SiO₂ na superfície de fibras de SiC também inibiram a decomposição do SiC, em temperaturas de 950 °C por 2 h (Warren, et al., 1984). Pelleg (1999) também relatou em seus experimentos o aparecimento de intermetálicos FeSi, Fe₃Si e FeSi₂ (Pelleg, 1999).

2.1.2. Compósitos Autolubrificantes

O avanço geral em engenharia mecânica, transporte, comunicações e outras indústrias, associado a taxas mais elevadas de pressão, potência, temperatura de operação de máquinas e mecanismos requer o desenvolvimento de novos materiais. Entre eles, materiais autolubrificantes, com alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, e longo tempo de vida útil quando em serviço. Eles são usados para a produção de mancais deslizantes (buchas, inserções, guias, vedações frontais e laterais, etc) onde atuam em componentes sujeitos ao atrito e ao desgaste na maioria das máquinas e mecanismos contemporâneos. (A. G. Kostornov, 2007)

Compósitos autolubrificantes consistem de pelo menos uma fase matriz estruturante e uma fase lubrificante (material com baixa dureza). A matriz promove a resistência mecânica do material enquanto o material mole promove a lubrificação (grafite, sulfetos, fluoretos, metais de baixo ponto de fusão e suas ligas, graxas, etc).

Figura 4: Micrografia obtida por MEV da região de interface de reação de reação entre Fe - SiC em temperatura de 1373 K por 3 h. As ampliações detalham a grafita formada em bandas na região próxima ao SiC



Fonte: (Tang, et al., 2002) adaptado pelo autor.

Materiais autolubrificantes diferem entre si de acordo com sua composição, estrutura (micro heterogênea, macro heterogênea, multicamadas e fibrosa), capacidade de suportar carga e potencial para operar sob diversas condições de carregamento, velocidades de deslizamento e ambiente de trabalho (alta ou baixa temperatura, meio

corrosivo ou agressivo, vácuo) em diferentes condições de atrito (leve, média, alto e muito alto). (A. G. Kostornov, 2007)

O desenvolvimento de novos materiais autolubrificantes deve levar em consideração as cargas e as velocidades de deslizamento a serem aplicadas. Diversas condições de operação são ensaiadas em artigos, tornando uma comparação direta entre os valores dos coeficientes de atrito impossível. Pesquisadores do *Institute for Problems of Materials Science* na *National Academy of Sciences of Ukraine*, utilizam uma metodologia de comparação de coeficientes de atrito levando em conta o produto da multiplicação da velocidade de deslizamento pela pressão aplicada. (A. G. Kostornov, 2007)

Se pudermos considerar apenas o efeito da adesão no atrito (desconsiderar o efeito de arrancamento) e caso a superfície do compósito não possua um recobrimento total da tribocamada, a equação citada por (Blau, et al., 1993) (Equação 1) é aplicável. Ela indica que baixas forças de atrito serão encontradas quando é obtida uma camada de lubrificante mais homogênea, onde esta recobre a totalidade da superfície do compósito:

$$F = X_m F_m + X_l F_l (1)$$

Onde F representa a força de atrito, F_m e F_l são as forças de atrito para da fase matriz e da fase lubrificante, e X_m e X_l são as frações de área para a matriz e para a fase lubrificante.

Sendo assim, a formação de um filme contínuo sobre a amostra é de grande importância para obtenção de um coeficiente de atrito baixo. As propriedades do filme se tornam importantes como sua resistência a ruptura e a sustentação que o substrato dará ao filme. O módulo de elasticidade do filme de lubrificante e a dureza do compósito são parâmetros importantes da camada (filme) de lubrificante formada. (Wu, et al., 2005)

A presença de poros na superfície do material pode servir como armadilhas aos detritos criados pelo desgaste. (Donnet, et al., 2004) Isto é um fato importante de ser mencionado quando se produz o compósito autolubrificante pela metalurgia do pó.

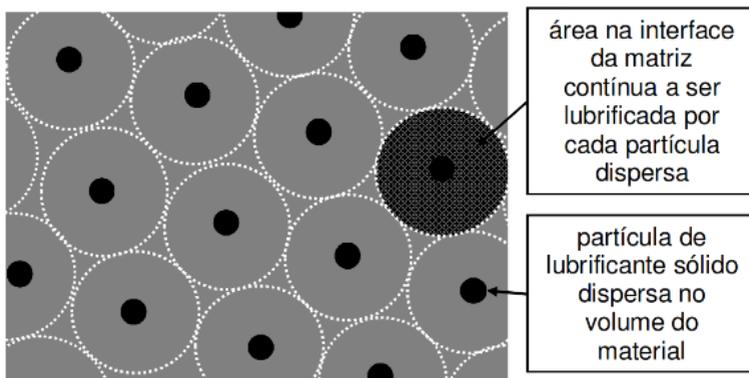
A distribuição, tamanho e morfologia das diferentes fases lubrificantes presentes na superfície do material estão diretamente relacionadas com o mecanismo de formação do tribo-filme. (Ding, et al., 2010)

Consideração similar é feita por (Binder, 2009), onde este considera que para a otimização da microestrutura do compósito os seguintes aspectos devem ser considerados:

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

A quantidade, distribuição e tamanho da fase lubrificante deve ser otimizada de forma a possibilitar a formação de um tribo-filme que recobra a totalidade da superfície de contato, ou seja, esta fase deve ter um livre caminho médio que permita o fornecimento de material lubrificante à área a sua volta (Figura 5). No entanto, uma quantidade mínima de fase lubrificante deve ser buscada, já que esta pouco contribui na resistência mecânica do componente, atuando no compósito quase como uma porosidade. Numa condição ideal, as partículas lubrificantes deveriam ser as menores possíveis e com uma distribuição completamente homogênea no volume do material.

Figura 5: Modelo desejado de microestrutura para um compósito autolubrificante.



Fonte:(Binder, et al., 2008)(Binder, et al., 2010)

2.2. METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó (do inglês, *powder metallurgy* ou P/M) compreende o processo produtivo onde partículas sólidas de metais e/ou cerâmicas são transformadas em um componente de engenharia, através de processos de transporte de massa em estado sólido ou com presença parcial de fase líquida. O transporte de massa no estado sólido é um fenômeno termicamente ativado, chamado difusão.

Do ponto de vista prático, quando uma massa de pós já no formato do componente é submetida a uma determinada temperatura sem que ocorra plena fusão desta, para que aconteça a sua densificação, denominamos este processo de sinterização.

A metalurgia do pó é um processo de fabricação altamente automatizado, com grande aproveitamento de matéria-prima, produzindo componentes de alta qualidade e reprodutibilidade, permitindo ainda que possa ser feito um projeto microestrutural do componente a ser fabricado pela inexistência de fenômenos de segregação. Por não necessitar da fusão da matéria-prima é largamente utilizado na produção de componentes em materiais refratários (W, Mo, Ta, Nb). (German, 1990) Outros componentes amplamente fabricados através da P/M são os mancais autolubrificantes a base de bronze com a adição de grafite e presença de porosidade contínua para impregnação do componente com óleo. Material amplamente utilizado na indústria que teve o início do seu desenvolvimento na década de 1920. (Thümmeler, et al., 1993)

2.2.1. Moldagem de Pós por Injeção

A tecnologia da moldagem de pós por injeção (PIM - (do inglês, *Powder Injection Molding*) alia os conceitos da metalurgia do pó convencional com o processo de fabricação de componentes plásticos por injeção.

A injeção ocorre por meio do aquecimento do polímero até que este alcance uma viscosidade adequada, de forma que o polímero possa ser forçado pela aplicação de pressão a preencher uma cavidade e então resfriar adquirindo sua forma final. Esta tecnologia permite juntar a alta produtividade e capacidade de fabricar componentes com geometria complexa da injeção de polímeros, com as qualidades do material obtido pela metalurgia do pó convencional. (German, 1990)

O processo de fabricação por PIM envolve etapas de: incorporação da carga metálica e/ou cerâmica no polímero ou blenda de

polímeros por meio do uso de misturadores; granulação da mistura (*feedstock*) para permitir o carregamento na máquina de injeção; injeção do componente; remoção do sistema ligante através de processos químicos e/ou térmicos; sinterização do componente.

A Figura 6 mostra um exemplo do processo produtivo da moldagem de pós por injeção.

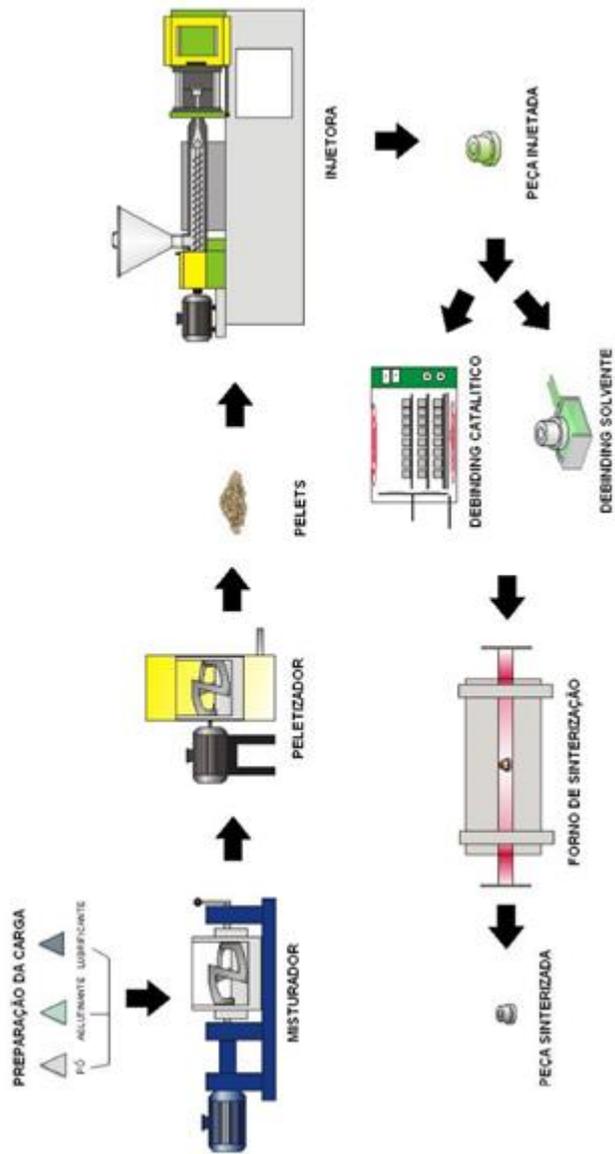
As etapas deste método produtivo devem ser rigorosamente estudadas e controladas de forma a garantir a qualidade do componente final. Esta ainda possui diversas variações que foram desenvolvidas ao longo dos anos por empresas e pesquisadores de forma a otimizar e/ou incrementar a técnica.

O componente gerado através da PIM apresenta, em média, densidades superiores quando comparado a metalurgia do pó convencional, além de adquirir uma microestrutura mais homogênea, por permitir a utilização de pós mais finos e a sinterização em temperaturas maiores do que a metalurgia do pó tradicional. Esta característica é importante devido ao conhecido gradiente de densidades presente em peças produzidas pela metalurgia do pó convencional, gerado durante sua compactação (exceção aos métodos de compactação isostática e isostática a quente), que induzem modificações na geometria do corpo durante a sinterização. A alta densificação decorrente do processo de PIM promove uma boa resistência mecânica à peça (existe uma relação direta entre as duas variáveis).

A moldagem de pós por injeção também permite trabalhar com pós de alta dureza, que não adquirem uma alta densificação na metalurgia do pó convencional devido à incapacidade de deformar plasticamente. Estes também causam menos danos ao ferramental devido a uma ação lubrificante e capeadora da carga polimérica.

Como limitações da técnica podemos citar: tamanho e peso, decorrente dos equipamentos utilizados e das necessidades de remoção da carga polimérica; pouco competitiva na fabricação de peças de geometria simples ou de pequenos lotes; diferenças abruptas na espessura de paredes da peça podem gerar falhas de preenchimento e diferenças de densidade na peça.

Figura 6: Fluxograma do processo de fabricação.



Fonte: (Luna, 2008).

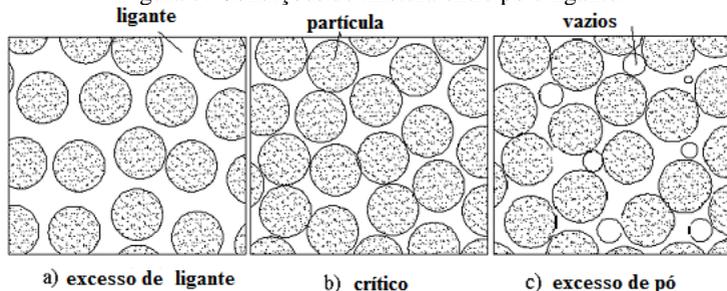
2.2.1.1. Mistura da carga de injeção (pó + ligantes)

A preparação da carga injetável requer uma perfeita homogeneização entre o pó e o sistema ligante utilizados, visto que heterogeneidades presentes dificilmente podem ser corrigidas em etapas posteriores. Uma carga homogênea é livre de segregações e porosidades sendo obtida, através do controle da proporção entre pó e ligante e do processamento dos materiais em misturadores que promovem altas taxas de cisalhamento a uma temperatura adequada. Cinco fatores determinam as características da carga injetável: características do pó, composição do ligante, relação pó/ligante, método de mistura e técnica de granulação. (German, 1990)

A relação volumétrica de pó sólido e do volume total de ligante é denominada carregamento de sólido ou Φ . O carregamento de sólido é uma variável de grande importância na mistura de pó com ligante, visto que três situações podem ocorrer (Figura 7):

- O excesso de pó presente numa carga de injeção aumenta a viscosidade da carga dificultando a moldagem do material. Este também pode gerar vazios no interior da carga injetável, que podem vir a criar trincas durante extração do ligante;
- Um excesso de ligante provoca um desperdício do mesmo, aumenta o tempo de extração de deste e provoca uma maior contração do componente durante a sinterização. Este excesso também pode gerar a segregação entre pó e ligante durante a injeção;
- O caso ideal (crítico) corresponde a quantidade mínima de ligante necessária para que não existam vazios na carga injetável. (German, 1990)

Figura 7: Condições de mistura entre pó e ligante.



Fonte: Adaptado de (German, 1990).

A carga injetável somente estará adequada quando numa mistura completa do material se observa uma dispersão homogênea do pó no ligante.

A mistura de pó e ligante necessita ser granulada de forma a permitir um carregamento automatizado da máquina injetora, procedimento este realizado em moinhos de facas ou extrusoras com laminas de corte acopladas. Esta etapa também permite a reciclagem de material injetado, principalmente em canais de injeção que serviram apenas de condutor para a massa injetável. Esta reciclagem é importante no aspecto econômico do processo de PIM. (German, 1990)

2.2.1.2. Moldagem

A moldagem na PIM é similar a que ocorre na injeção de termoplásticos, apenas algumas modificações no equipamento são realizadas para resistir a uma maior abrasividade da carga e uma pressão de injeção maior. O ciclo de injeção começa usualmente com o aquecimento e fusão (ou amolecimento) da carga injetável. Esta é então homogeneizada, comprimida e pressurizada pelo fuso da injetora (Figura 8). Uma determinada quantidade de material é então injetada na cavidade do molde fechado. Como o molde se encontra mais frio que a carga injetada, esta transfere calor para a matriz, aumentando assim sua viscosidade. Para compensar este efeito a pressão de injeção aumenta até o preenchimento total do molde.

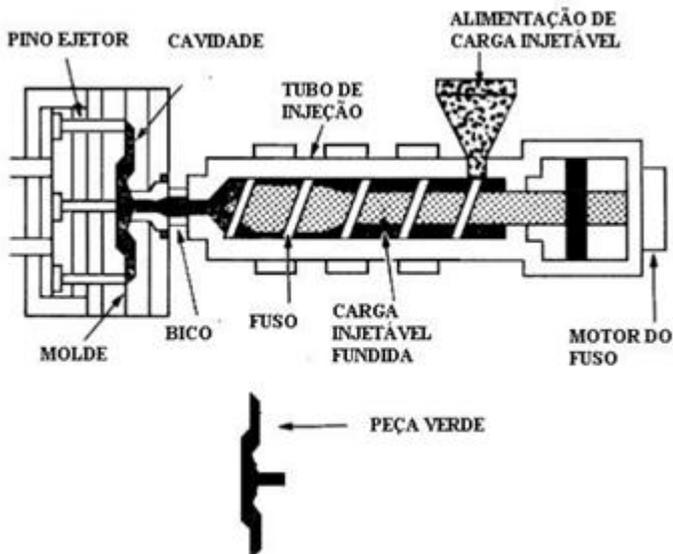
A diminuição da temperatura da carga de injeção devido a troca de calor com a matriz acaba por solidificar o material injetado, permitindo a abertura e posterior extração do conjunto peças e canais de injeção.

Os parâmetros de moldagem são altamente dependentes das características do pó, formulação do ligante, viscosidade da carga injetável, desenho da ferramenta e condições de operação do equipamento.

A otimização dos parâmetros de injeção é necessária de modo a evitar o aparecimento de defeitos como bolhas, falhas de preenchimento, segregações e tensões residuais, garantindo assim uma boa repetibilidade do processo.

O molde pode ter controle de sua temperatura, de forma a diminuir a taxa de resfriamento reduzindo as tensões residuais e melhorando a uniformidade da retração durante o resfriamento.

Figura 8: Esquema do fuso e tubo de injeção de uma máquina injetora de alta pressão.



Fonte: (German, et al., 1997)

2.2.1.3. Remoção do ligante

Esta etapa é necessária a metalurgia do pó por injeção para remover o sistema ligante que tornou possível a moldagem do componente em uma máquina injetora e conferir a esta, a resistência mecânica necessária a sua manipulação. O material orgânico deve ser agora removido do componente de forma a não interferir no processo de sinterização do componente. Esta é uma etapa delicada e longa da PIM, visto que o polímero garante resistência mecânica da peça até a formação das primeiras ligações entre as partículas de pó. A sua extração deve ser conduzida de forma a não gerar defeitos no componente, sendo um dos motivos da frequente utilização da extração em duas etapas, uma química e outra térmica.

Diversas técnicas de extração são conhecidas (Tabela 1) sendo elas variações de processos químicos e/ou térmicos. A extração química é realizada com o uso de solventes que removem compostos orgânicos de baixo peso molecular como parafinas e ceras.

O processo de remoção por solvente consiste de diversas etapas. Primeiro, as moléculas do solvente penetram dentro do ligante,

produzindo gel. Quando a interação solvente-ligante é forte o bastante, o gel gradualmente desintegra, formando uma verdadeira solução. A solução então difunde em direção à superfície e, finalmente, a solução é removida da superfície. Portanto, nesse processo o que limita a remoção é a difusão da solução solvente-ligante para fora do corpo.

Tabela 1: Comparação entre os processos de extração de ligantes existentes.

Técnica de extração	Principais características	Vantagens	Desvantagens
Imersão em solvente	O componente é colocado em um solvente para extração seletiva de um ligante do sistema multicomponente via dissolução química.	O componente se mantém rígido sem reações químicas, há a abertura de uma estrutura porosa para subsequente fácil degradação do polímero.	Perigo devido ao solvente, cuidado com o manuseio e meio ambiente, requer secagem antes de aquecimento para sinterização.
Extração supercrítica	Fluido aquecido e pressurizado acima do ponto crítico para dissolver o ligante em um fluido.	Não há mudança de fase e a formação de defeitos é minimizada.	Rígido controle de temperatura e pressão, baixas taxas de extração (morosidade).
Condensação de vapor por solvente	Manutenção do injetado em vapor de solvente aquecido e permitir condensação para absorção de um ligante principal.	A baixa temperatura experimentada pelo componente diminui os defeitos e distorções.	Cuidados com o meio ambiente, saúde e toxicidade com o vapor de solvente, condensação e recobrimento, necessária secagem antes de aquecimento.
Extração catalítica	Aquecimento do injetado em atmosfera	Processo rápido que trabalha tanto com	Necessidade de molde ser aquecido,

	contendo catalisador para continua despolimerização e retirada do ligante.	secções de espessura delgadas como espessas, com excelente retenção de forma e alta automação.	possíveis riscos com ácido nítrico e seus produtos de decomposição provenientes da catálise.
Extração Assistida por Plasma	Aquecimento do injetado em reator contendo um de plasma de espécies ativas que auxiliam na remoção da matéria orgânica.	Ambiente contendo espécies ativas auxilia na remoção da matéria orgânica e inibe reações indesejadas com os pós metálicos.	Custo do equipamento elevado, extração ocorre em bateladas.
Difusão controlada por temperatura	Aquecimento lento do componente em um sistema de baixa pressão (vácuo) com fluxo de gás para remoção dos subprodutos evaporados e fundidos.	O processo de extração e sinterização ocorre sequencialmente sem manipulação das peças.	O amolecimento do ligante permite a deformação do componente, equipamento caro, baixas taxas de extração, possível contaminação dos injetados e do forno.
Permeação controlada por temperatura	Passagem de gás sobre as peças em um aquecimento lento para contínua degradação do ligante.	Baixo custo de instalação, processo mais amplamente utilizado, não há desperdício de sólidos ou líquidos.	Pobre controle dimensional, processo relativamente lento com possibilidade de contaminação durante o aquecimento. Grande

			consumo de gás.
Sucção capilar	Aquecimento do injetado em um leito poroso (substrato) que absorve o ligante fundido.	Taxas iniciais altas, aplicável em uma ampla gama de polímeros e fácil controle.	Possibilidade de distorção devido aos múltiplos manuseios, problema com a disposição do ligante e separação da peça do leito.
Oxidação	Aquecimento do injetado em ar com simultânea queima do ligante e oxidação do pó para obtenção de resistência mecânica ao manuseio.	Alta resistência ao manuseio após a extração de ligantes e efetiva remoção de carbono.	Baixo teor de carbono, processo lento, apenas aplicável para metais de baixa estabilidade de óxidos e cerâmicos, possibilidade de reação exotérmica.

Fonte: (German, 1990), adaptado por (Parucker, 2007).

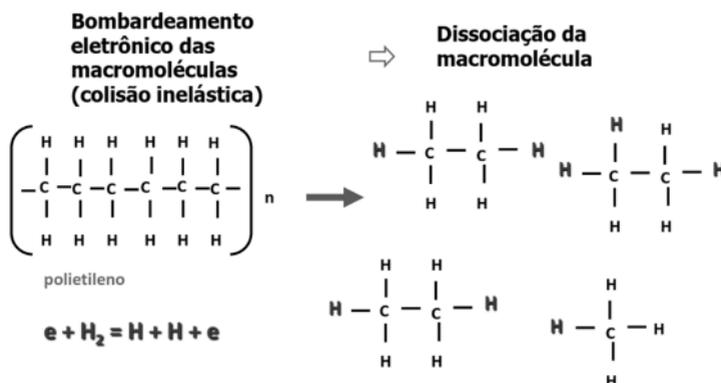
A extração assistida por plasma (PAD – Plasma Assisted Debinding) é um processo recente, desenvolvido a partir de 1997 pelos pesquisadores do Labmat (Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina), em cooperação com a Lupatech S.A – Divisão Steelinject. (Machado, et al., 2004)

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

Para a extração, os componentes moldados por injeção são posicionados sobre o ânodo (ou no potencial flutuante do plasma quando sobre uma placa cerâmica) e ficam sujeitos ao bombardeamento de elétrons se estiverem posicionados sobre ânodo, ou ainda, se estiverem no potencial flutuante. É a energia cinética dos elétrons

transferida por colisão inelástica às macromoléculas que causa a dissociação destas (quebra as moléculas) em radicais menores (Figura 9). Na sequência, o hidrogênio atômico também gerado no plasma de hidrogênio que evita a recombinação destes radicais. O bombardeamento do cátodo pelos íons gera calor, auxiliando no processo de aquecimento (Klein, et al., 2003).

Figura 9: Processo de quebra de macromoléculas do polietileno em reator assistido por plasma.



Fonte: (Machado, et al., 2004)

2.2.2. Sinterização

O processo de sinterização é de fundamental importância na metalurgia do pó, ele garante uma consolidação do material particulado criando ligações fortes entre as partículas de pó e permitindo uma homogeneização dos elementos químicos presentes na mistura de pós. Este fenômeno decorre da minimização da energia livre do sistema ($\Delta G < 0$) pela eliminação da área livre, da homogeneização dos gradientes de composição presentes no material e dos defeitos cristalinos presentes no pó sendo estas as forças motrizes para o processo de sinterização. O transporte de material nos processos de sinterização é termicamente ativado e ocorre principalmente através da difusão em fase sólida e em alguns casos com a presença parcial de fase líquida. É importante salientar que neste processo nunca haverá fusão total do material e que na presença de fase líquida a geometria do corpo é mantida pela fase sólida.

Durante a sinterização o componente sofre contração através da eliminação de poros presente no material compactado ou no injetado depois da remoção do polímero ligante. Esta minimização da energia livre é um fenômeno que ocorre inclusive na temperatura ambiente, no entanto com o aumento da temperatura este se torna mais evidente devido a aumento da quantidade de vacâncias que permitem uma maior difusão dos átomos. (Thümmeler, et al., 1993)(German, 1994)

Como a área superficial livre dos pós aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, quanto mais fino o pó utilizado, maior a energia livre em excesso no compactado verde; no entanto, o valor da força motriz ou a razão termodinâmica do fenômeno (desequilíbrio termodinâmico, excesso de energia livre) não tem a haver com a cinética do processo. O maior e mais efetivo transporte de matéria para a geração de continuidade e densificação em compactados produzidos com pós de menor tamanho de partícula está diretamente associado ao maior número de contatos de sinterização efetivos por unidade de volume, ou seja, aumenta a quantidade total de interface por unidade de volume no compactado ao longo da qual ocorre a sinterização ao mesmo tempo (formação e crescimento dos contatos de continuidade da matéria, ou seja, contatos de sinterização) e, em consequência, mais rapidamente ocorrerá a densificação da amostra em sinterização. Para os componentes produzidos através de compactação, onde ocorre um movimento relativo entre partículas no decorrer do processo, o baixo diâmetro das partículas pode ser um problema devido a perda de carga por atrito entre elas. No entanto, isto não ocorre durante o processo de injeção de pós, onde a carga polimérica envolve as partículas de pó diminuindo o contato entre estas.

Do ponto de vista prático as variáveis de processo controladas durante a sinterização são tempo, temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento, atmosfera do forno e pressão de operação para fornos de batelada que possibilitem a criação de vácuo e/ou aumento da pressão. Estas variáveis dependem das características do material como: composição química, tamanho de partícula, área superficial, quantidade de defeitos cristalinos e tamanho de grão. Por exemplo, uma peça a verde formada por pós mais finos terá uma sinterização facilitada pela maior interface de reação para a sinterização, no entanto, será mais sensível a atmosfera do forno.

2.2.2.1. Mecanismos de sinterização

Para que a minimização de energia do sistema ocorra é necessário que haja transporte de massa, de forma a diminuir a área superficial pela movimentação de vacâncias e átomos. O transporte de massa pode ocorrer de diferentes formas, caracterizando assim diferentes mecanismos durante sinterização. Estes são:

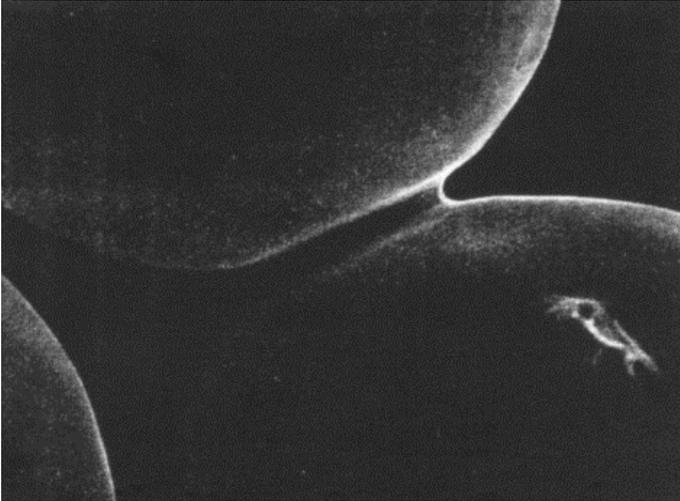
- Difusão atômica (volumétrica, superficial e de contorno de grão): A difusão é o mecanismo segundo o qual a matéria é transportada através da matéria, sendo resultante de movimentos atômicos aleatórios;
- Escoamento plástico e/ou viscoso: mecanismo fundamentado na equação de Laplace onde a curvatura da região do pescoço induz uma tensão que permite um escoamento plástico e/ou viscoso do material. Este é um mecanismo importante na sinterização de pós orgânicos ou inorgânicos amorfos;
- Evaporação e recondensação: De acordo com a equação de Kelvin-Thomson, a pressão de vapor do material, varia em função do raio de curvatura. O que implica que num modelo de duas esferas em contato que material tende evaporar na região de superfícies convexas e a condensar na região do pescoço (côncavas).

Podemos dividir o processo de sinterização sem a presença de fase líquida em três etapas (Thümmler, et al., 1993):

- Primeira etapa: Os contatos entre partículas se transformam em ligações fortes, conhecidas pelo nome de pescoço (do inglês, *neck*) (Figura 10). As partículas passam a ter uma continuidade de matéria entre elas. Nesta etapa não ocorre contração considerável da massa de pós.
- Segunda etapa: Com o crescimento da relação raio do pescoço/ raio de partícula, as partículas perdem gradativamente sua identidade. Uma rede coerente e aberta de poros é formada e neste estágio o tamanho de grão cresce, resultando em uma nova microestrutura. A maior parte da retração ocorre neste estágio.

- Terceira etapa: Nesta etapa ocorre o isolamento, arredondamento e coalescimento dos poros, a taxa de retração nesta etapa diminui significativamente visto que a força motriz para a sinterização foi reduzida. Gases que forem incapazes de difundir são aprisionados nos poros, a completa densificação do material torna-se impossível visto que o poro irá diminuir até que a tensão superficial entre em equilíbrio com a pressão do gás.

Figura 10: Formação do pescoço entre duas partículas esféricas



Fonte: (Chiaverini, 2001)

Deve-se ressaltar que estas etapas ocorrem de forma sobreposta e não discreta, visto que as condições cinéticas e termodinâmicas nem sempre exatamente são as mesmas ao longo do material.

2.3. HOMOGEINIZAÇÃO

Na metalurgia do pó quando se procura obter uma liga metálica a partir de pós elementares, o conhecimento sobre a homogeneização do material se torna de grande importância.

A homogeneização é função do tempo e da temperatura e pode ser descrita em termos de perfis de concentração por distância. (ASM, 1990)

A solubilidade de dois ou mais elementos químicos entre si em condições específicas podem ser encontradas nos diagramas de equilíbrio termodinâmico para determinadas pressões.

A sua homogeneização (tratamento térmico) em estado sólido se dá por processo difusivo entre as interfaces das partículas dos elementos distintos.

Para que o processo difusivo, ou de transferência de massa é necessário o abaixamento da energia livre de Gibbs global do sistema. Os átomos dos elementos sempre irão migrar de regiões de alto potencial químico para regiões onde ele é mais baixo, isto é, um abaixamento do gradiente de potencial químico em ambos os casos. (Porter, et al., 1992)

Segundo (Arroyo, 1992) o grau de homogeneização obtido na sinterização é dependente de diversos fatores, entre os quais se destacam:

- A composição química da liga, por afetar o gradiente de concentração inicial ao longo do compactado;
- O tempo de sinterização, pois o grau de homogeneização é função da quantidade de matéria transportada e esta depende do tempo;
- A temperatura de sinterização, que está diretamente relacionada com o mecanismo de transporte de matéria efetivo e sua taxa;
- O tamanho de partícula que, por estar associado a quantidade de interface existente entre os componentes da mistura de pós que necessitam interfundir, altera as distâncias de difusão necessárias;

A intensidade de cada um destes fatores depende do sistema de liga em análise. Um ponto que deve ser destacado é com relação ao tamanho de partícula, normalmente se trabalha com uma distribuição de tamanho de partículas, sendo as tentativas de modelamento bastante prejudicadas por esse motivo.

2.3.1. Difusão

A difusão é um fenômeno de transporte de matéria por meio de movimentação atômica. A lei que governa o processo de difusão e,

consequentemente, a redistribuição das concentrações dos elementos é a 1ª lei de Fick, que para um cristal cúbico pode ser escrita como:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

J é o fluxo de partículas de determinado elemento ou vacância, expresso em átomos por unidade de área e por unidade de tempo. O termo $\partial C / \partial x$ variação da concentração de vacâncias ou átomos em uma distância infinitesimal, sendo C a concentração atômica, expressa em átomos por unidade de volume. O sinal negativo indica o sentido contrário do fluxo comparado com o gradiente de concentração e D é o coeficiente de difusão, expresso em unidade de área por unidade de tempo.

Na maior parte das situações práticas quando a condição de estado estacionário não é estabelecida a 1ª lei de Fick não pode ser utilizada.

As sinterizações de misturas de pós envolvem a difusão em estado não estacionário, isto é, condições transientes. Neste tipo de difusão o fluxo e o gradiente de concentração variam em função da posição e ao longo do tempo. Em condições de difusão em estado não estacionário a 2ª lei de Fick é mais adequada que a 1ª lei de Fick (Mehrer, 1990)(Porter, et al., 1992):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

A difusão em ligas contendo átomos substitucionais é mais complexa que sistemas constituídos de metais puros. Num material puro a probabilidade de existir uma vacância adjacente a qualquer átomo e a probabilidade do átomo mudar de posição é igual para todos os átomos. No entanto, em ligas a taxa com que os átomos de soluto e de solvente podem se mover para uma vacância não é igual, tendo cada espécie atômica seu próprio coeficiente de difusão intrínseco.

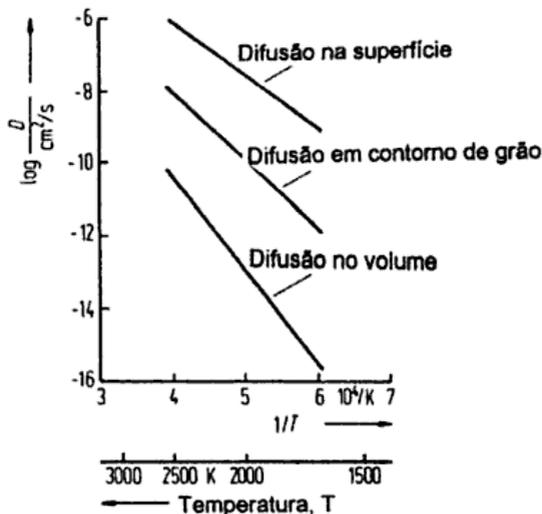
O coeficiente de difusão (D) da maioria dos materiais obedece a equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Onde, D_0 é o fator pré-exponencial independente da temperatura, Q é a energia de ativação para difusão, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

O coeficiente de difusão volumétrico é menor que os coeficientes de difusão na superfície e no contorno de grão pela maior quantidade de vacâncias presentes nestas regiões (Figura 11)

Figura 11: Coeficientes de difusão do tório no tungstênio.



Fonte: Shewmon, 1989 apud Padilha, 2000.

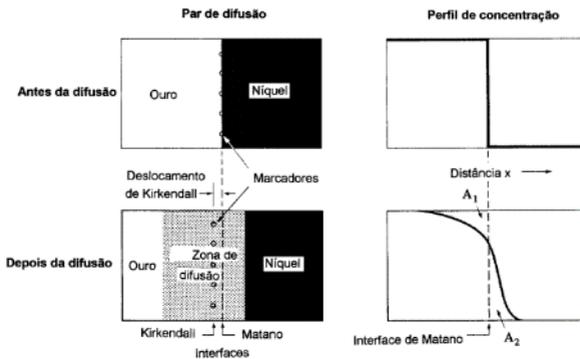
2.3.2. Efeito Kirkendall

Em 1947, nos EUA, os pesquisadores A. D. Smigelskas e E. O. Kirkendall observaram em um par de difusão, formado por uma barra de latão e cobre eletrolítico depositado e com marcadores formados por fios de molibdênio (inertes), ao serem aquecidos num forno na temperatura de 834°C e por dezenas de horas, que os fios de molibdênio haviam se movido. Isso ocorreu devido a maior taxa de difusão do zinco no cobre.

Tomemos como exemplo uma barra de ouro e uma de níquel unidas e com marcadores postos nesta união (Figura 12). Após recozimento a 900°C , o níquel se difunde no ouro e o ouro se difunde no níquel, estabelecendo o perfil de concentração mostrado na figura. O ouro se difunde no níquel mais rapidamente que o níquel no ouro. Isto

causa um deslocamento relativo dos marcadores. A interface dos marcadores é chamada interface de Kirkendall. Uma outra interface é a de Matano, em homenagem ao pesquisador japonês C. Matano. A interface de Matano é definida no diagrama concentração versus distância e ela se localiza na posição em que as áreas A_1 e A_2 são iguais. Do exposto pode-se concluir que existe um coeficiente de difusão do níquel no ouro (D_{Ni}) e um coeficiente de difusão do ouro no níquel (D_{Au}). (Padilha, 2000)

Figura 12: Ilustração do efeito Kirkendall para um par de difusão Au/Ni.



Fonte:(Padilha, 2000)

2.3.3. Influência do elemento Si

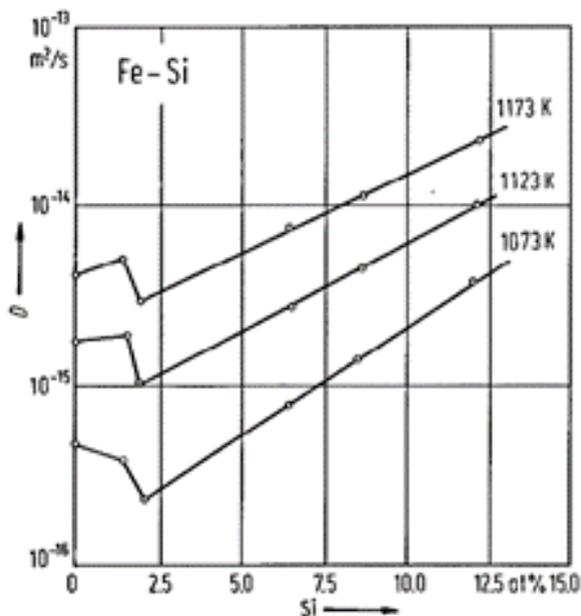
Os elementos de liga, além de conferirem maior resistência mecânica aos materiais, podem alterar a estabilidade de certas fases, assim como os coeficientes de difusão (Figura 13).

Alguns elementos de liga se dissolvem na ferrita e termodinamicamente opõem-se à formação da cementita. Isso promove a formação de grafite e de forma que estes elementos são chamados de estabilizadores de grafite, sendo o silício um dos elementos que atua dessa forma. Na verdade, o silício é tão eficaz que permite a formação de grafite a partir da fusão de ferro fundido e é, portanto, um elemento de liga particularmente importante em materiais ferrosos. O silício também é forte estabilizador da fase ferrita nos aços.

Na metalurgia do pó, a utilização do Si apresenta algumas dificuldades. O Si é um forte desoxidante e por este motivo, existe um risco grande de ocorrer a formação de SiO_2 durante a sinterização, caso não seja utilizada uma atmosfera adequada. A presença de SiO_2

resultaria numa queda das propriedades mecânicas do material. No entanto, o baixo custo deste elemento de liga e os possíveis ganhos em propriedades mecânicas através da adição do mesmo, tornam o Si interessante para a metalurgia do pó (Baran, et al., 2000).

Figura 13: Coeficiente de difusão do silício no ferro.



Fonte: (Mehrer, 1990)

Baran et. Al. (2000) obteve ligas de aço obtidas através de P/M, contendo 0,68 % em massa de Si e 0,91 % em massa de C, esinterizadas em atmosfera de 25% H_2 e 75% N_2 , tensão de escoamento de 400 MPa, limite de resistência à tração de 650 MPa e alongamento de 3,8%. Valores estes obtidos, superiores a ligas obtidas por P/M tradicionais de densidade equivalente.

Schade et. Al. (2013) demonstrou que aços produzidos através de P/M contendo teores de C entre 0,7 % em massa e 1,3 % em massa, aumentos no limite de resistência à tração de 11 a 43 % para ligas sem adição de Si e com 0,6 % em massa de Si. Tendo o maior incremento ocorrido na liga contendo 1,3 % em massa de C. Três efeitos importantes também foram encontrados: O refinamento da

microestrutura perlítica do material, levando a um aumento das propriedades mecânicas do mesmo; A adição do Si inibiu a formação de carbonetos em contorno de grão, em aços contendo teores de C maiores que 0,8 %; A adição de Si, aumentou a temperabilidade de ligas de aço obtidas por P/M contendo cromo, manganês e/ou molibdênio(Schade, et al., 2013).

Murphy et. Al. (2014) mostra também que a distribuição das partículas que fornecem Si como elemento de liga, influencia na homogeneidade da microestrutura do material. Neste trabalho, a distribuição do elemento Si na liga temperada, criou duas microestruturas principais, martensita nas regiões ricas em Si e bainita/perlita fina em regiões com menores concentrações de Si (Murphy, et al., 2014).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A série de experimentos consistiu na variação do teor de carbono presente na matriz ferrosa, de forma a modificar a difusividade e a solubilidade do silício e do carbono na matriz, estudando posteriormente suas propriedades metalúrgicas, mecânicas e tribológicas.

3.1. MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias primas utilizadas consistiram de um pó de ferro carbonila de baixo teor de carbono através da descarbonetação em atmosfera de hidrogênio, pó de grafite com baixo tamanho de partícula para ajuste do carbono da mistura e pó de carbetto de silício com fase α predominante (Tabela 2).

Tabela 2: Especificação dos pós utilizados, dados compilados dos fabricantes.

Pó	Nome comercial	Fabricante	Tamanho de partícula (μm)	Composição química (%)
Ferro ($\downarrow\text{C}$)	CIP/BM	Sintez	4-8 (D90)	99,0
Grafite	UF4	Kropmülf	6,84 (médio)	99,5
SiC	800	Cobral	10 (médio)	98,7

Fonte: Autor.

Necessitando estudar a influência do teor de carbono presente na liga ferrosa na decomposição do carbetto de silício, foi necessária a aquisição de um pó de ferro carbonila de baixo teor de carbono. Após análise dos fornecedores disponíveis foi escolhido o pó da empresa Sintez da Rússia cujos dados fornecidos pelo fabricante podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3: Características do pó de ferro fornecidas pelo fabricante.

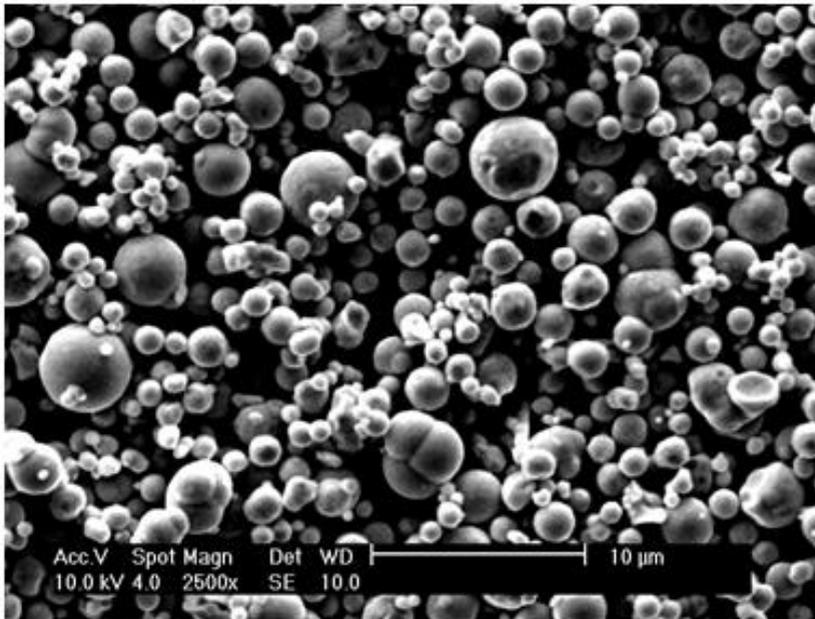
Características	
Fe (% massa) (mín.)	99,00
Carbono (% massa)	0,02 – 0,10
Oxigênio (% massa) (máx.)	0,50
Nitrogênio (% massa) (máx.)	0,02
Perda ao fogo (atm. H_2)	0,50
Densidade aparente (g/cm^3) (mín.)	2,0
Tamanho de partícula (μm) (d90)	4-8

Fonte: Autor.

A Tabela 3 mostra a presença de percentuais máximos possíveis para oxigênio e nitrogênio, além de uma variação no teor de carbono entre 0,02 e 0,1 % em massa. No entanto, durante o aquecimento do material, este carbono reage com o oxigênio residual, diminuindo o teor de carbono a zero.

Após recebimento do material foram coletadas e analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura amostras para verificar possível presença de contaminantes e a morfologia das partículas de ferro carbonila (Figura 14).

Figura 14: Micrografia, obtida em MEV, do pó de ferro carbonila fornecido pela empresa Sintez.



Fonte: Autor.

A análise em MEV com a utilização de EDS para análise semiquantitativa de partículas suspeitas, não acusou a presença de contaminantes e confirmou a morfologia das partículas de pó como sendo esféricas e com tamanho de partícula condizente com os dados fornecidos pelo fabricante.

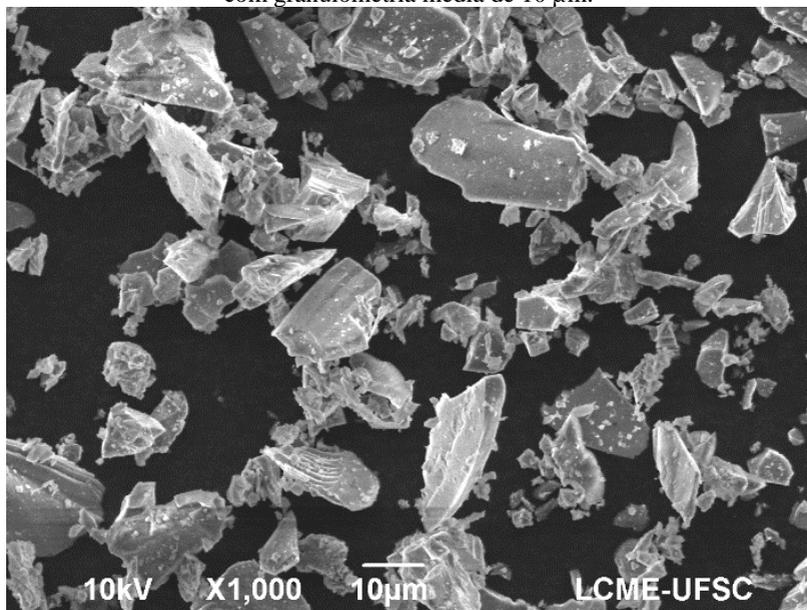
Tabela 4: Composição química do carbeta de silício.

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

Fonte: Autor.

Os outros pós empregados neste trabalho já haviam sido analisados (Binder, 2009), a exemplo do pó de carbeta de silício com granulometria média de 10 μm , fabricado pela empresa Cobral Ltda. A geometria irregular dos grãos de carbeta de silício (Figura 15) pode influenciar na posterior morfologia dos nódulos de grafita a serem gerados.

Figura 15: Micrografia, obtida em MEV, do pó de carbeta de silício utilizado com granulometria média de 10 μm .



Fonte: Autor.

3.2. MISTURA DOS PÓS

A mistura da carga polimérica Tabela 5 com a carga de pós foi realizada em um misturador Haake do tipo sigma, em temperatura de 180 °C, a 70 rpm, por 90 minutos. O carregamento sólido especificado é de 92 % em massa de pó metálico e cerâmico, previamente misturados em misturador tipo Y por uma hora, e 8% em massa de ligante orgânico.

Tabela 5: Composição do ligante.

Elemento	% do elemento no ligante
Polipropileno (PP)	42,6
Acetato de vinil etila (EVA)	16,5
Parafina	36,2
Amida-graxa	4,5
Anti-oxidante	0,2
Total	100,0

Fonte: Autor.

A carga injetável depois de removida do misturador e solidificar-se foi granulada em moinho de facas para uso posterior na máquina injetora.

3.3. INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova injetados foram confeccionados em uma geometria conhecida como “gravata”, conforme mostrado na Figura 16.

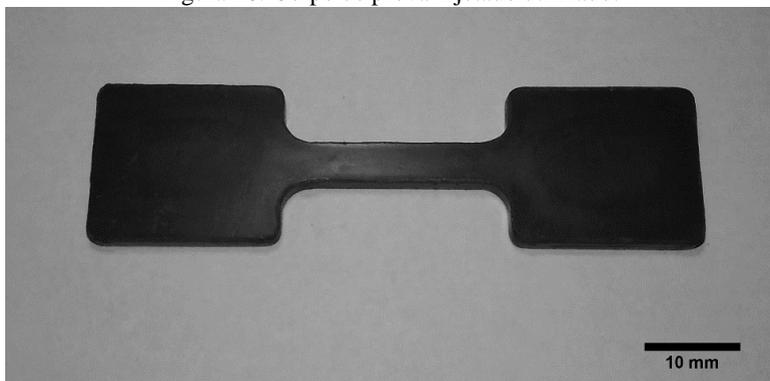
A máquina utilizada para a moldagem por injeção dos corpos de prova foi uma injetora Arburg 320S com força de fechamento de 50 toneladas e os principais parâmetros empregados durante o processo de injeção estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de injeção utilizados.

Pressão de Injeção (bar)	1200
Pressão de recalque (bar)	1000
Temperatura de Injeção (°C)	180

Fonte: Autor.

Figura 16: Corpo de prova injetado utilizado.



Fonte: Autor.

3.4. REMOÇÃO DOS LIGANTES E SINTERIZAÇÃO

Foi utilizado um sistema ligante do tipo multicomponente; logo, a remoção do mesmo foi realizada em duas etapas distintas. A primeira etapa consistiu na exposição dos componentes a um solvente químico, enquanto que a segunda foi realizada por degradação térmica. Essa remoção seletiva do ligante tem como meta principal aumentar a taxa de extração da matéria orgânica do componente injetado.

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

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

A remoção térmica do ligante ainda presente (polipropileno) foi realizada pelo processo assistido por plasma seguido de sinterização (PADS – *Plasma assisted debinding and sintering*). A extração assistida por plasma foi realizada sob condições descritas na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros de extração térmica e sinterização utilizados no trabalho.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	t _{on} (μs)	Fluxo de gás (%)		Pressão (torr)	Voltagem (V)
			H ₂	Ar		
T _{ambiente} a 300	7,0	50	100	-	1	400
300 a 500	1,0	100	100	-	1	400
500 a 1150	5,0	50	5	95	1	400
T _s : 1150	t: 60 min	50	5	95	1	400
Resfriamento	-	50	5	95	0,5	

T_s: temperatura de sinterização.

t: tempo de sinterização.

3.5. CARACTERIZAÇÃO

Foram caracterizadas as misturas dos pós, as amostras no estado compactado (propriedades a verde dos compactados) e no estado sinterizado. Foram realizadas as seguintes análises e ensaios:

- Determinação da densidade no estado verde e no estado sinterizado;
- Análise microestrutural via microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura das amostras no estado verde e no estado sinterizado;
- Determinação da tensão de escoamento e do limite de resistência à tração;
- Determinação da dureza;
- Determinação do coeficiente de atrito e da resistência ao desgaste (ensaios tribológicos).

3.5.1. Dilatometria e Análise Térmica Diferencial

Os ensaios de análise da cinética de sinterização foram realizados em dilatômetro com módulo informatizado acoplado, registrando a variação dimensional em função da temperatura e do tempo. Para realização dos ensaios foram utilizadas amostras cilíndricas com dimensões médias de 4 x 10 mm (diâmetro e comprimento), retiradas do canal de injeção de corpos de prova submetidos a remoção de ligante.

Os ensaios de Análise Térmica Diferencial (ATD) foram realizadas para as misturas de 3 % em massa de carbetto de silício, teores de carbono de 0,3; 0,4 e 0,6 % em massa e em balanço pó de ferro (\downarrow C). O equipamento utilizado foi o Netzsch STA 449 F3.

Para a realização de ambos os ensaios, foi utilizada uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/minuto e fluxo contínuo de uma mistura contendo 95% de argônio (pureza 99,999%) e 5% de hidrogênio (99,995%). O ciclo utilizado para todas as amostras consistiu no aquecimento até temperatura de 1150 °C.

Dessa forma, nos ensaios de sinterização no dilatômetro, foi avaliada a taxa de retração (variação dimensional) em função da temperatura e do tempo para cada uma das composições estudadas e suas particularidades com relação a possíveis transformações alotrópicas nessa faixa de temperatura.

3.5.2. Medidas de densidade

A densidade dos componentes sinterizados foi determinada pelo método de Arquimedes (imersão em água), de acordo com a norma MPIF *Standart* 42. Sendo utilizadas 5 amostras.

3.5.3. Medida do teor de carbono

O teor de carbono das amostras sinterizadas foi determinado pelo método de Combustão e detenção por infravermelho não dispersivo de acordo com a norma ASTM E 1019 – 00, utilizando amostras de $1 \pm 0,05$ g de material em cada ensaio.(ASTM, 2000)

3.5.4. Preparação metalográfica

As amostras sinterizadas foram seccionadas utilizando-se uma máquina de corte (Isomet) com disco adiamantado de baixa densidade. Em seguida as amostras foram embutidas com resina epóxi de alta dureza (Isofast – Struers) com a finalidade de minimizar o arredondamento das bordas da amostra. As mesmas foram submetidas a uma sequência de lixamento e polimento. A microestrutura foi revelada utilizando-se Nital 1% (99 ml de álcool etílico PA e 1 ml ácido nítrico).

3.5.5. Microscopia óptica

Após a preparação metalográfica, as amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, utilizando microscópio óptico (Olympus BX60) com câmera digital acoplada. As imagens foram obtidas em tonalidades de cinza com resolução de 1920 e 2560 pixels na vertical e horizontal, respectivamente.

3.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização da superfície e secção transversal das amostras foi efetuada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL JSM-6390LV com filamento de tungstênio, voltagem de aceleração: 0,5 a 30 kV. A composição química semi-quantitativa das mesmas foi obtida utilizando-se microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada ao MEV. As imagens da superfície foram obtidas em diferentes aumentos utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE). Foram também realizadas imagens com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) no intuito de destacar a presença de elementos de baixo peso molecular.

3.5.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As amostras foram preparadas para análise em microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o intuito de observar a possível formação de óxido de silício no material.

As amostras foram preparadas através do corte com disco de diamante da amostra sinterizada, lixamento com lixa d'água com grão de menor que 15 μm até atingir uma espessura de aproximadamente 150 μm . Após isso as amostras foram cortadas mecanicamente, com o auxílio de uma guilhotina manual, tendo estas o diâmetro de 3 mm. A amostra é então colada em um suporte cilíndrico, o qual é inserido no acessório para polimento Gatan Disc Grinder 623, que permite regular a espessura de material removido em passos de aproximadamente 10 μm . O polimento é realizado com pasta de diamante de 1 e 0,3 μm até a amostra atingir uma espessura entre 70 e 100 μm .

Para a visualização da amostra no MET é necessária a criação de uma área fina para que ocorra a transmissão do feixe. Esta etapa é realizada através de eletropolimento até que se consiga produzir um ou mais furos na amostra. Os parâmetros de eletropolimento e a solução utilizada são indicados na Tabela 8.

A análise das amostras foi realizada no microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 TEM da marca Jeol com voltagem de aceleração máxima 100 kV e faixa de magnificação entre 50 X e 600.000 X.

Tabela 8: Parâmetros de Eletropolimento.

Voltagem da célula	20V
Tempo médio	120s
Solução	Etanol (95%): 800 ml Água Destilada: 140 ml Ácido perclórico (60%): 60 ml

Fonte: Autor.

3.5.8. Análise de imagens

As imagens obtidas por microscopia ótica das amostras preparadas metalograficamente foram analisadas com o auxílio do programa ImageJ v1.43. Pretendeu-se quantificar o percentual dos nódulos de grafita.

Imagens não atacadas das amostras em aumentos de 200X, foram convertidas em imagens de 8 bits, para então serem segmentadas manualmente e analisados poros e nódulos para caracterizar seu tamanho e fator de forma (circularidade), conforme Figura 17. Para cada amostra, 5 imagens capturadas em diferentes posições foram analisadas.

3.5.9. Difração de raios X

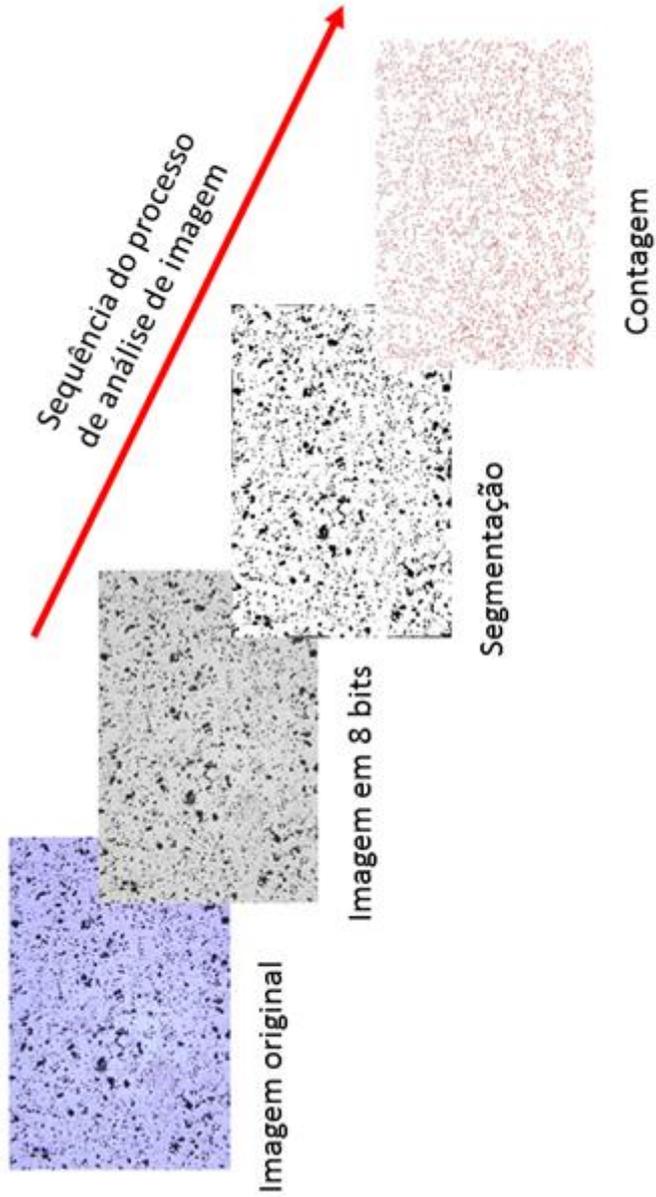
Para a caracterização das fases presentes na amostra contendo 0,6 % de carbono e 3 % de carbetos de silício foi utilizado um difratômetro Philips X'Pert MPD com anodo de cobre, radiação k_{α} ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Os parâmetros utilizados para as leituras foram: passo de $0,02^{\circ}$, tempo de passo de 1 s e intervalo de varredura, em 2θ , de 3 a 118° .

3.5.10. Microdureza

Os ensaios de microdureza Vikers foram realizados em um microdurômetro modelo LECO LM100AT, seguindo a norma ASTM E384. (ASTM, 2008)

Para haver um valor de dureza mais preciso foram realizadas 20 identificações com carga de 100g para cada variação de aço produzido. Estas medições foram feitas em regiões onde não havia poros e nódulos de grafita aparentes. O objetivo desta análise foi a verificação da dureza alcançada pela matriz do material produzido.

Figura 17: Sequência do processo de análise de imagem utilizando o programa ImageJ.



Fonte: Autor.

3.5.11. Resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em máquina universal de ensaios MTS, modelo 810, de acordo com a norma ISO 82. Através dos gráficos de carga versus deslocamento obtido, foram determinadas propriedades mecânicas das amostras como tensão de escoamento e limite de resistência à tração (ISO, 1974). Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição.

3.5.12. Caracterização Tribológica

Para a realização dos ensaios tribológicos foi utilizado um tribômetro universal da marca CETR, modelo UMT02, utilizando a configuração de deslizamento alternado. A caracterização foi realizada nas seguintes condições:

- Contra corpo: Esfera de aço para rolamento AISI 52100, diâmetro 5 mm;
- Carga: em incrementos de 7 N em um intervalo de 10 min para determinar a durabilidade. A durabilidade da superfície foi definida como o trabalho (Nm) em que o valor do coeficiente de atrito não ultrapasse o valor de 0,20 (efeito de lubricidade);
- Frequência: 2 Hz;
- Amplitude: 3 mm;
- Lubrificação: sem adição de lubrificante adicional;
- Temperatura e umidade: ambientes.

Para cada amostra foram realizados 3 ensaios, a peça utilizada foi a ponta (região de agarre) dos corpos de prova sinterizados para ensaio de tração.

3.5.13. Espectroscopia Raman

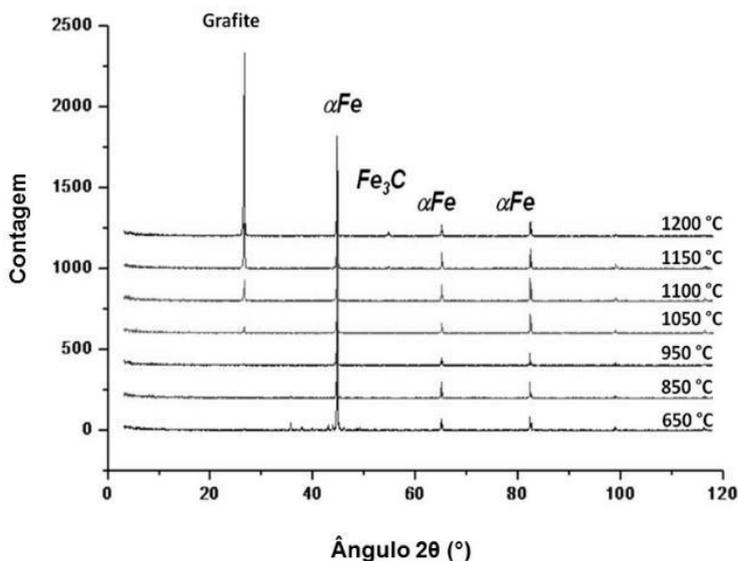
A aquisição dos espectros Raman foi realizada no equipamento Renishaw, modelo 2000, com laser de argônio de comprimento de onda 514,5 nm. O foco do laser foi realizado através de um microscópio óptico Leica acoplado ao aparelho com ampliação de 500x. Em todas as medições foram feitas 10 acumulações dos espectros com tempo de aquisição de 60 segundos para cada acumulação. Foi analisado uma região do espectro entre 100 e 3200 cm^{-1} .

4. RESULTADO

4.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Misturas de pó de ferro carbonila de baixo teor de carbono, 3 % de SiC e teores de 0,3; 0,4 e 0,6 % de grafite com tamanho médio de partícula de 6,84 μm foram preparadas e compactadas manualmente em cadinhos de alumina específicos para análise em ATD. As mesmas foram submetidas a tratamento térmico de sinterização, conforme dados indicados no procedimento experimental. A análise térmica das amostras demonstrou a ocorrência de picos característicos para as transformações de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ e da dissociação do carbeta de silício.

Figura 18: Difratogramas mostrando a evolução da dissociação do SiC, na composição Fe + 0,6C + 3SiC em diferentes patamares de temperatura de sinterização e isotermas de 10 minutos em forno assistido por plasma.

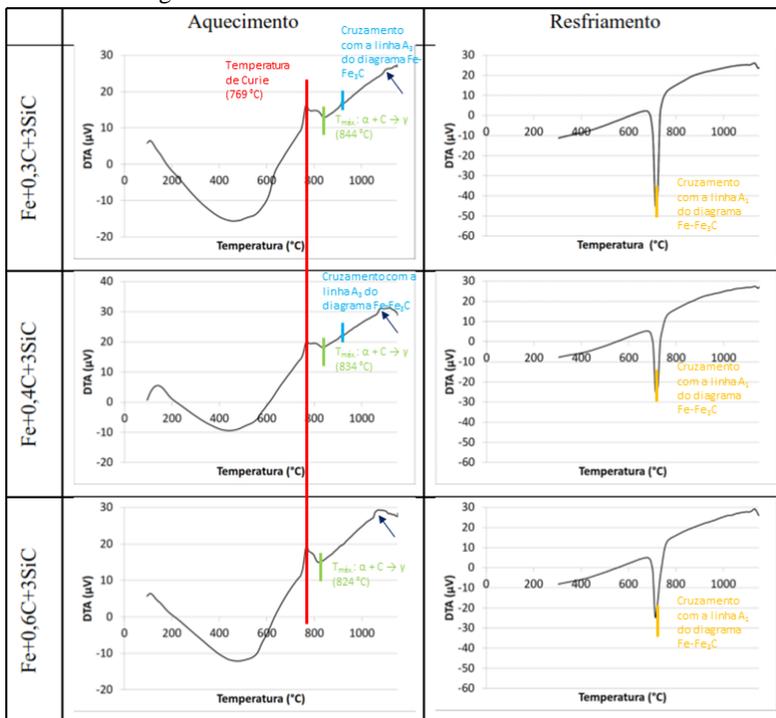


Fonte: (Binder, 2009) adaptado pelo autor.

A análise teve como objetivo principal verificar se a temperatura de dissociação do carbeta de silício era modificada pela adição de carbono. Como pode ser observado na Figura 19 ocorre uma instabilidade na curva de aquecimento nas temperaturas de 1089°C

(Fe+0,3C+3SiC), 1069°C (Fe+0,4C+3SiC) e 1049°C (Fe+0,6C+3SiC), o que pode indicar uma modificação na temperatura de dissociação do carbeta de silício pela mudança do teor de carbono da matriz, uma vez que (Binder, 2009) encontrou através do uso de difração de raios X para amostras da composição Fe+0,6C+3SiC (sendo o teor de carbono proveniente do pó de ferro carbonila utilizado) sinterizadas segundo os parâmetros apontados na Tabela 7, em patamares de temperatura de 650, 850, 950, 1050, 1100, 1150 e 1200° C, e com isoterma de 10 minutos para homogeneização da temperatura, a formação de grafita a partir de 1050°C (Figura 18). Estas análises não descartam a possível dissolução do SiC em temperaturas menores, apenas indica a temperatura em que a mesma se sobressai.

Figura 19: Curvas de Análise Térmica Diferencial.

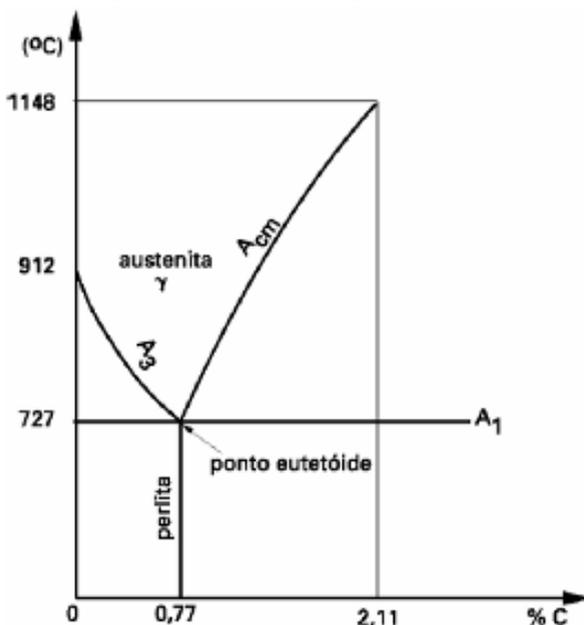


Fonte: Autor.

Pequenos picos podem ser visualizados para as composições de Fe+0,3C+3SiC e Fe+0,4C+3SiC na temperatura de 914°C o que indica o cruzamento da linha A₃ do diagrama Fe - Fe₃C (Figura 20) para regiões

de ferrita onde não ocorreu a difusão de carbono suficiente para baixar esta temperatura. Pode-se notar inclusive, que quanto maior é a adição de carbono, menor é o tamanho do pico mostrado.

Figura 20: Detalhe do diagrama Fe - Fe₃C.



Fonte: (ASM, 1992)

Pode-se visualizar também nas curvas de aquecimento, na temperatura de 769 °C, a temperatura de Curie e inflexões, nas temperaturas de 844 °C (Fe+0,3C+3SiC), 834 °C (Fe+0,4C+3SiC) e 824 °C (Fe+0,6C+3SiC), correspondentes a transformação de ferro α e da grafita adicionada em ferro γ (Przeliorz, et al., 2010).

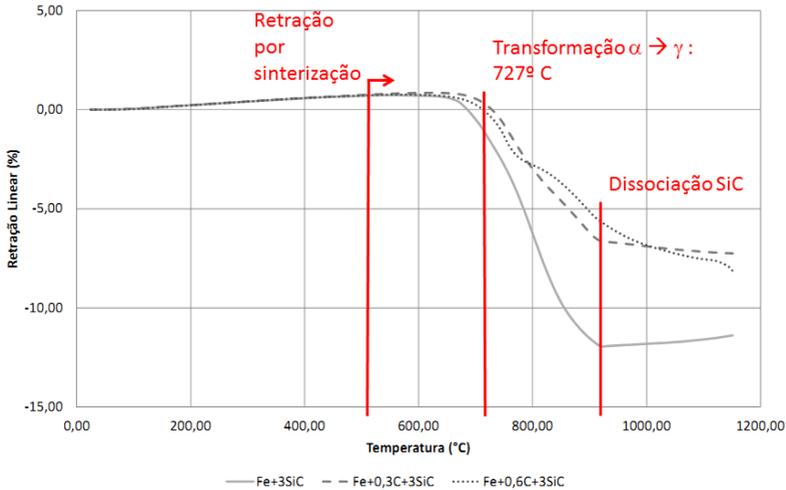
Durante o resfriamento pode-se observar na temperatura aproximada de 712 °C o momento em que o resfriamento toca a linha A₁ do diagrama Fe - Fe₃C, onde a fase γ restante se transforma em fase α e Fe₃C.

4.2. DILATOMETRIA

As curvas de variação dimensional registradas nos ensaios de sinterização no dilatômetro das amostras contendo teores de carbono

adicionais de 0%, 0,3% e 0,6% mostram uma maior retração por sinterização da amostra que não contém adição de carbono. Isto ocorre devido a maior permanência da amostra na fase α do ferro, na qual o coeficiente de autodifusão do α é maior, se comparado com a fase γ do ferro (Figura 21).

Figura 21: Variação dimensional do comprimento das amostras contendo 3% de SiC e adições de 0%, 0,3% e 0,6% em massa de carbono medida nos ensaios de sinterização no dilatômetro. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.



Fonte: Autor.

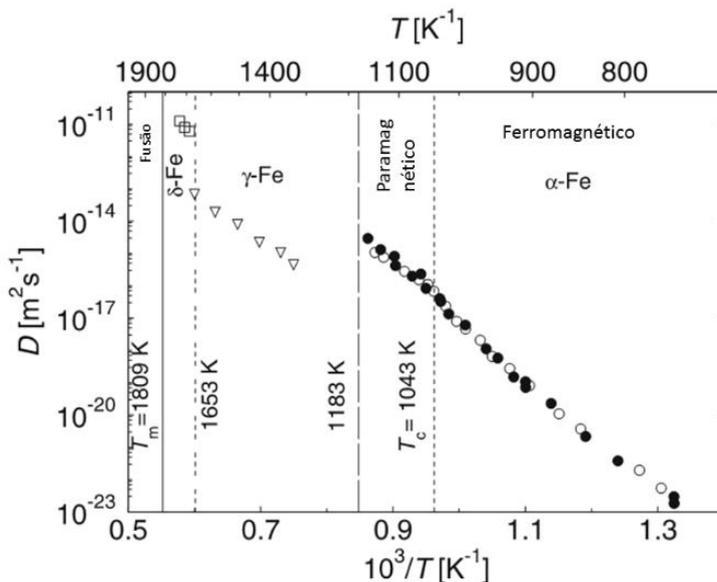
As inflexões mostradas nas curvas de variação dimensional para as amostras contendo 0,3% e 0,6% em massa de carbono correspondem ao início das transformações de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ que, tendo o carbono homogeneizado na matriz da amostra, ocorrem em temperaturas a partir de 727 °C, que representa a temperatura eutetóide no sistema Fe-Fe₃C (ASM, 1992). Como na microestrutura das amostras sem adição de carbono após a sinterização é formada por perlita + ferrita+nódulos de grafita, (Figura 25), conclui-se que o carbono (assim como o Si) presente nesta liga, após a sinterização, é proveniente da dissociação do carbeto de silício.

A Figura 21 mostra que o valor da retração por sinterização para as ligas é maior do que a dilatação térmica a partir de aproximadamente 500 °C, alcançando uma retração mais acentuada a medida que a temperatura aumenta, até alcançar o início do intervalo de transformação

de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ do ferro, sendo que a taxa de retração é mais elevada enquanto ainda predomina no volume da amostra a fase α do ferro. Após ultrapassar a temperatura do ponto eutetóide do diagrama Fe-C, o que ocorre em torno de 727 °C, o carbono começa a se dissolver no ferro e diminui a taxa de densificação. Isto ocorre, entre outras coisas, por que o coeficiente de autodifusão do ferro é maior na fase α do que na fase γ , a qual passa a ser gradativamente estabilizada a partir de 727 °C pela dissolução de carbono no ferro.

O comportamento da composição Fe+3SiC pode ser explicado pela inexistência de carbono misturado a matriz do material, o que permite um melhor contato entre partículas de pó de ferro facilitando a formação de contatos de sinterização entre estas e pela preservação da fase α do ferro até temperaturas mais elevadas (acima de 900 °C) quando então começa a dissolução de Si e de C provenientes da dissociação do composto SiC, a qual se inicia acima de 900 °C. Além disso, a dissolução do Si, estabilizador da fase- α do Fe, leva a manutenção de parte do volume da amostra na fase α , onde o coeficiente de autodifusão (principal mecanismo de transporte de matéria efetivo para a sinterização de metais no estado sólido) é maior (Figura 22).

Figura 22: Coeficiente de autodifusão do ferro.

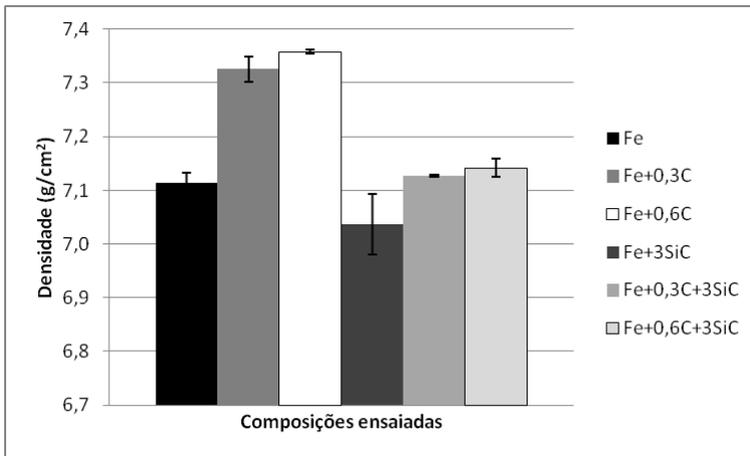


Fonte: (Mehrer, 1990)

4.3. DENSIDADE

As medições de densidade absoluta mostradas na Figura 23 apontam uma menor densificação para as amostras contendo a adição de carvão de silício. Isto ocorre devido a formação de nódulos de grafita e/ou porosidades durante a fase de dissociação do SiC. Pode-se notar que mesmo com o aumento de grafite adicionado durante a fase de mistura para as ligas Fe+0,3C+3SiC e Fe+0,6C+3SiC, a formação de nódulos de grafita atua de forma a servir de sítio para as vacâncias que difundem pela estrutura do material, fenômeno já observado por (Binder, 2009).

Figura 23: Medidas de densidade absoluta das amostras sinterizadas em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.



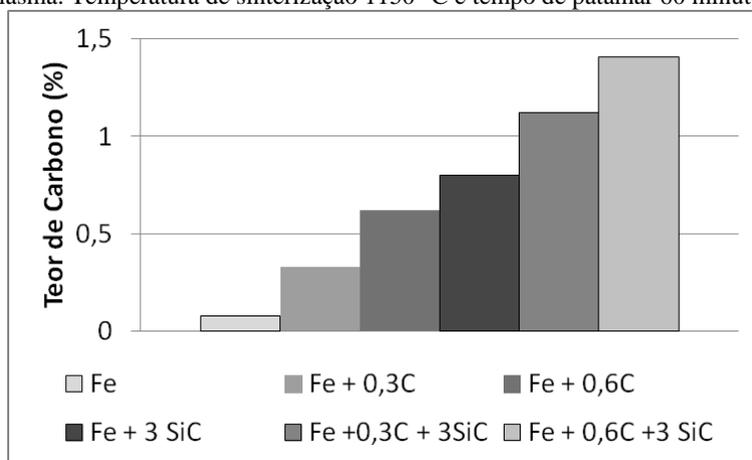
Fonte: Autor.

4.4. ANÁLISE DE CARBONO

As amostras sinterizadas apresentaram teores de carbono coerentes com as misturas preparadas (Figura 24), indicando a não ocorrência de atmosfera oxidante durante a sinterização das amostras. Também não foi visualizado nas micrografias zonas de descarbonetação quando utilizada a sinterização assistida por plasma. Isto se deve ao fato de que foi utilizado hidrogênio na atmosfera do reator de plasma, tanto na etapa de extração térmica do ligante orgânico quanto durante a sinterização. No plasma as moléculas de H₂ são dissociadas gerando

hidrogênio atômico, que é mais reativo e reage com o oxigênio residual presente no pó utilizado e no reator, eliminando o oxigênio do sistema. Assim, a reação de descarbonetação é evitada.

Figura 24: Análise de carbono das amostras sinterizadas em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.



Fonte: Autor.

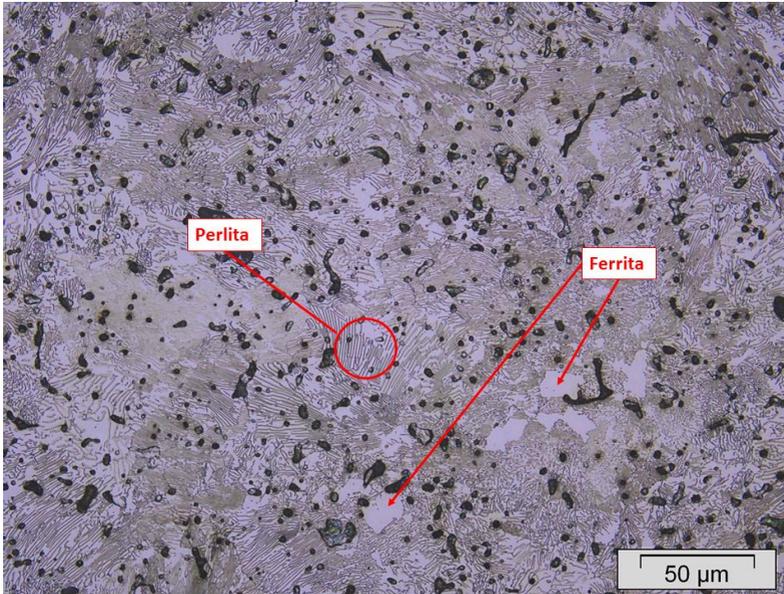
4.5. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Uma melhor compreensão das reações observadas pelos materiais nas análises térmicas pode ser obtida através da análise das microestruturas presentes após a sua completa sinterização e resfriamento. Deve-se lembrar que, durante a fase de aquecimento, até a temperatura em que ocorre a reação de dissociação do carbetto de silício as fases presentes nos materiais correspondem as que são observadas em diagramas de fase Fe-Fe₃C. A Figura 25 mostra a microestrutura da amostra Fe+3SiC, sinterizada em forno assistido por plasma.

Podemos visualizar na micrografia (Figura 25) da amostra Fe+3SiC a existência predominante de estruturas perlíticas, mesmo essa amostra não contendo adições de carbono. O que leva a crer que a maior parte do carbono proveniente da dissociação do carbetto de silício é dissolvido na matriz do material durante o ciclo térmico de sinterização, permanecendo apenas uma pequena quantidade de carbono na forma de nódulos de grafita. Ou seja, temos a dissolução de parte do carbono,

além da dissolução do silício, ambos provenientes da dissociação do carbeto de silício. Ocorrendo então a formação em menor intensidade de nódulos e sem apresentar a formação do anel de fase α ao redor dos mesmos na maior parte do material. Este resultado é similar ao encontrado por (Pelleg, 1999) que encontrou uma matriz formada principalmente por perlita e uma pequena quantidade de ferrita. Esta resultante do efeito estabilizador da fase α proveniente do silício da decomposição.

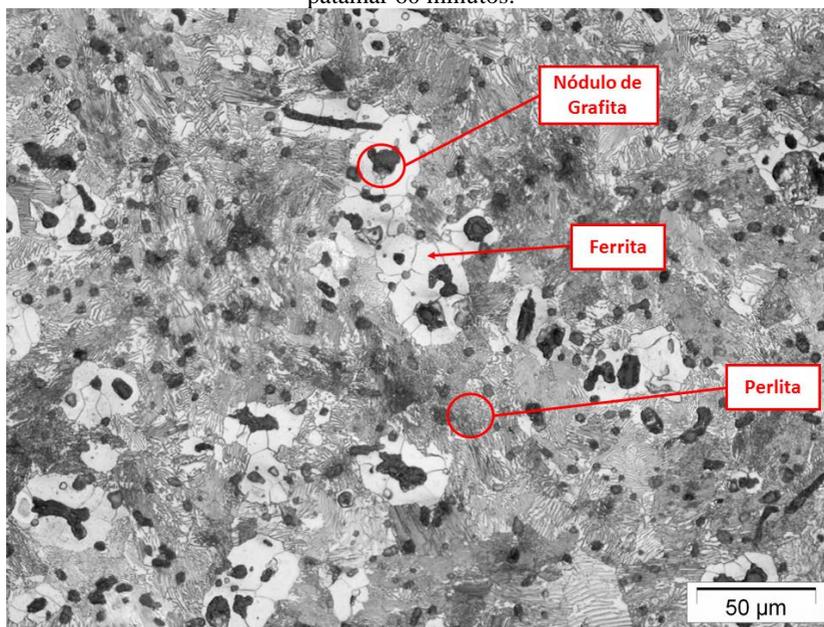
Figura 25: Micrografia obtida por MO da amostra Fe+3SiC, sinterizada em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.



Fonte: Autor.

A Figura 26 mostra a microestrutura da amostra Fe+0,3C+3SiC, sinterizada em forno assistido por plasma.

Figura 26: Micrografia obtida por MO da amostra Fe+0,3C+3SiC, sinterizada em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.

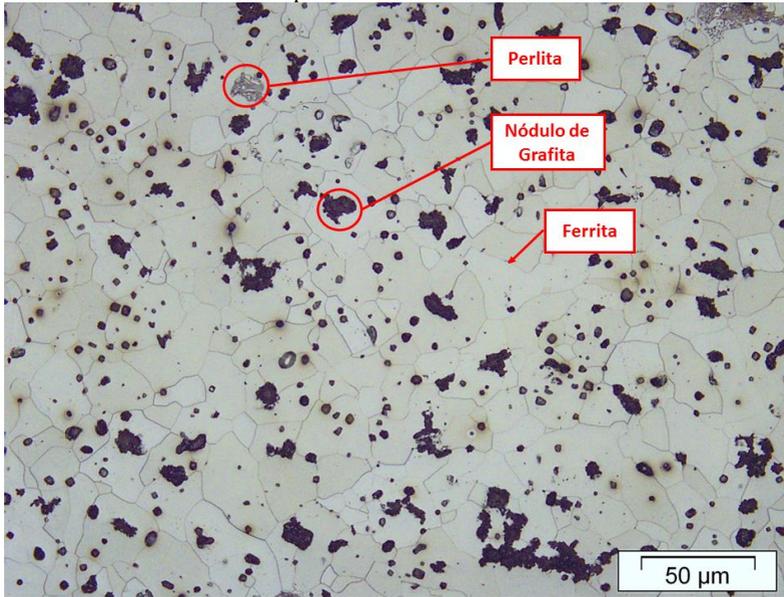


Fonte: Autor.

Nas amostras contendo adições de 0,3 % em massa de carbono e 3 % em massa de SiC (Figura 26), parte do silício proveniente da dissociação do SiC estabiliza a fase α diminuindo a dissolução do carbono e levando a formação de um nódulo do mesmo na forma de grafita. Podemos notar que o silício estabiliza a fase α criando em volta do nódulo um anel ferrítico.

Nas amostras contendo adições de 0,6 % em massa de carbono e 3 % em massa de carbeto de silício os nódulos de grafita aparecem bem distribuídos na microestrutura do material o que deverá prover uma boa alimentação da tribocamada a ser formado. A fase α foi estabilizada pelo silício proveniente da dissociação do SiC e esta então impedindo a dissolução do nódulo originado deste processo (Figura 27). Algumas estruturas perlíticas podem ser vistas em regiões de contorno de grão, estas originadas da existência de grafite no contorno para a correção do carbono da liga injetada.

Figura 27: Micrografia obtida por MO da amostra Fe+0,6C+3SiC, sinterizada em forno assistido por plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.

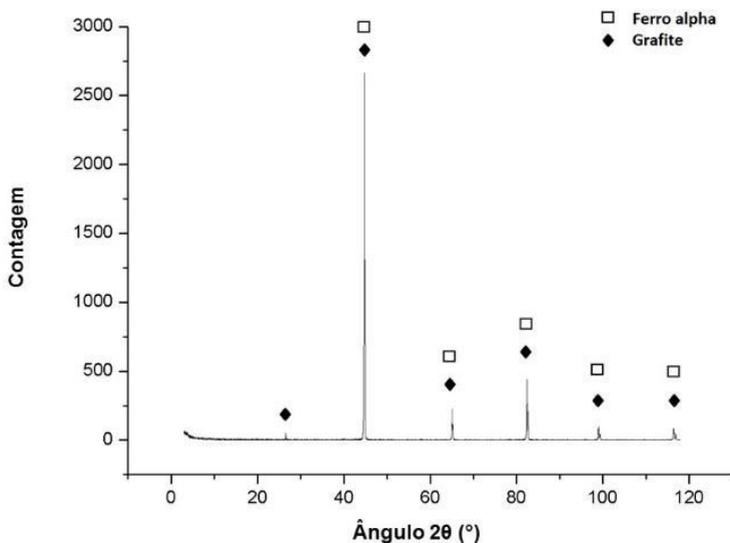


Fonte: Autor.

Devido ao comportamento apresentado pelas amostras de produzir uma maior quantidade de perlita para teores menores de carbono nas amostras contendo carbeto de silício, foi realizada uma análise de difração de raios X para verificar se as fases geradas correspondiam a uma microestrutura formada por ferrita (estabilizada pelo Si) e grafita proveniente da dissociação do carbeto de silício.

A análise feita demonstra exatamente o comportamento esperado de formação da fase α e da grafita (Figura 28).

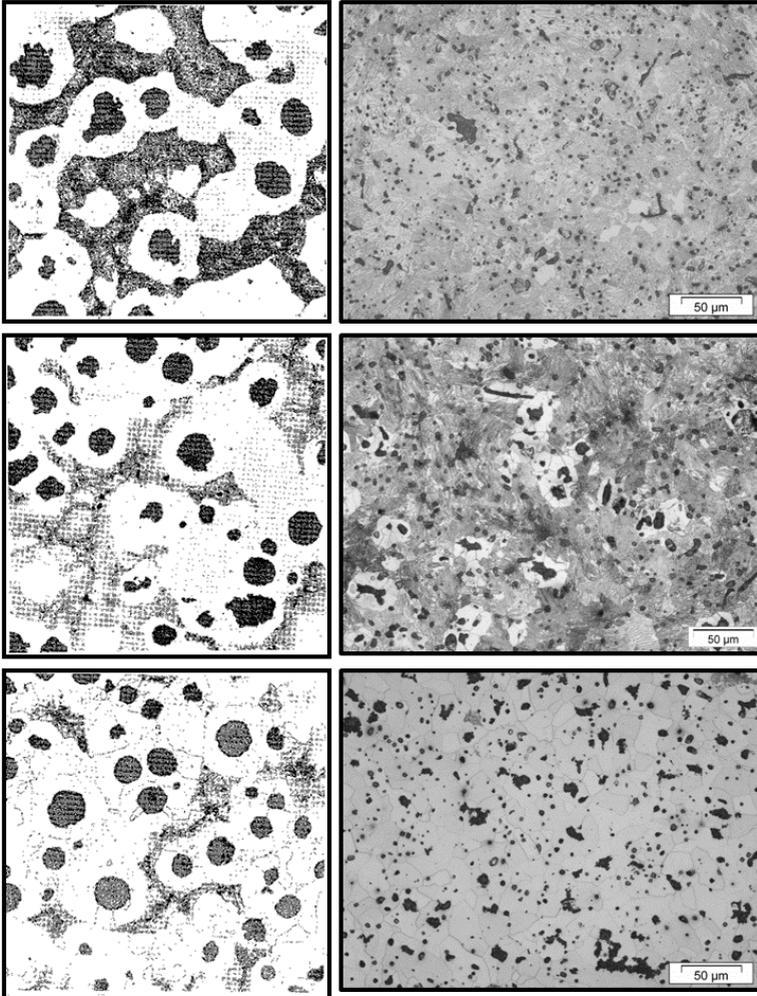
Figura 28: Difratograma da amostra Fe + 0,6C +3SiC sinterizada em plasma. Temperatura de sinterização 1150 °C e tempo de patamar 60 minutos.



Fonte: Autor.

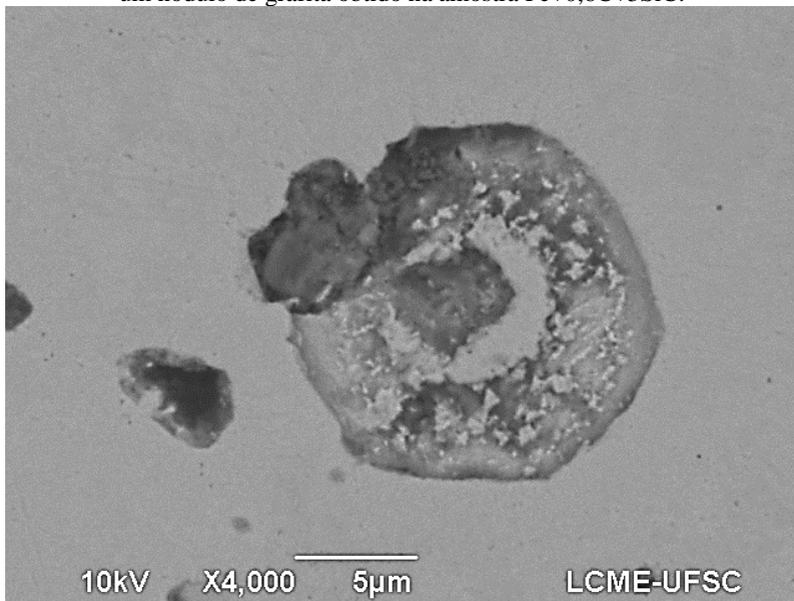
Um comportamento similar ocorre em ferros fundidos nodulares. A Figura 29 mostra na coluna da esquerda a mudança da microestrutura de ferros fundidos nodulares com 2,8% em massa de silício, com a variação do seu carbono equivalente. Podemos perceber que para teores de carbono mais elevados a quantidade de nódulos de grafita vai crescendo, assim como a quantidade relativa do microconstituente ferrita em detrimento a perlita. Do lado direito, um comportamento similar ocorre com as ligas sinterizadas neste trabalho que possuem um teor de silício de 2,07 % em massa.

Figura 29: Quadro comparativo entre microestrutura de ferro fundido nodular e o aço sinterizado com 3% de carbeto de silício. (a) Ferro fundido nodular com 2,8% em massa de Si e carbono equivalente de 4,3%. (b) Ferro fundido nodular com 2,8% em massa de Si e carbono equivalente de 4,5%. (c) Ferro fundido nodular com 2,8% em massa de Si e carbono equivalente de 4,7%. (d) Amostra sinterizada com 3% em massa de SiC. (e) Amostra sinterizada com 3% em massa de SiC e 0,3% em massa de carbono. (f) Amostra sinterizada com 3% em massa de SiC e 0,6% em massa de carbono.



Fonte: (Santos, et al., 2009) adaptado pelo autor.

Figura 30: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando um nódulo de grafita obtido na amostra Fe+0,6C+3SiC.



Fonte: Autor.

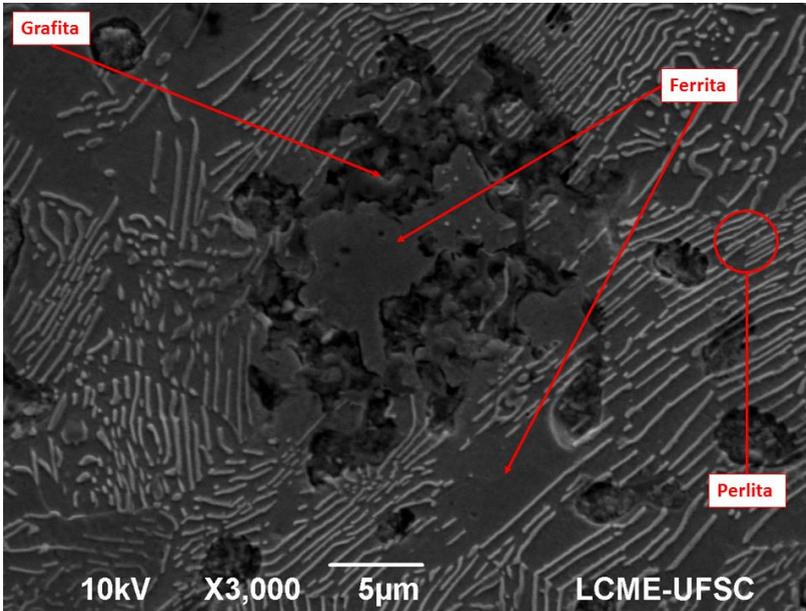
Através da microscopia eletrônica de varredura pode-se ver, de forma ampliada, a morfologia do nódulo de grafita (Figura 30). Pode-se perceber que a preparação metalográfica acaba por gerar partículas provenientes de desgaste e que os nódulos atuam como armadilhas para este material, efeito este que pode aumentar a resistência do material ao desgaste, visto que partículas abrasivas podem permanecer nestes espaços sem atuar na interface corpo/ contra corpo do par tribológico.

A imagem de MEV para a amostra Fe + 3SiC (Figura 31) mostra, embora em pequena quantidade, a presença de alguns nódulos de grafita em uma matriz majoritariamente perlítica. No entanto, estes se encontram mal formados e com a presença no interior de alguns nódulos de fase α . A presença de regiões com perlita fina irá proporcionar um ganho na resistência mecânica do material. No entanto, caso ocorra o desprendimento do carbeto de ferro durante uma condição de deslizamento entre faces, este pode vir a se tornar um elemento abrasivo, aumentando o desgaste e o atrito. Pode-se notar também a presença de regiões ferríticas próximas ao nódulo formado.

Uma microestrutura similar foi obtida por (Pelleg, 1999) para misturas de ferro puro com valor máximo de carbono de 0,01 % em massa e tamanho de partícula médio de 65 μm (Hoganas AB) produzidos por atomização, com carbeto de silício com tamanho médio de partícula de 5 μm , compactadas a frio e sinterizadas a 1100°C por 2 horas. Podemos observar que a microestrutura também apresenta uma matriz perlítica com alguns grãos de ferrita (Figura 32).

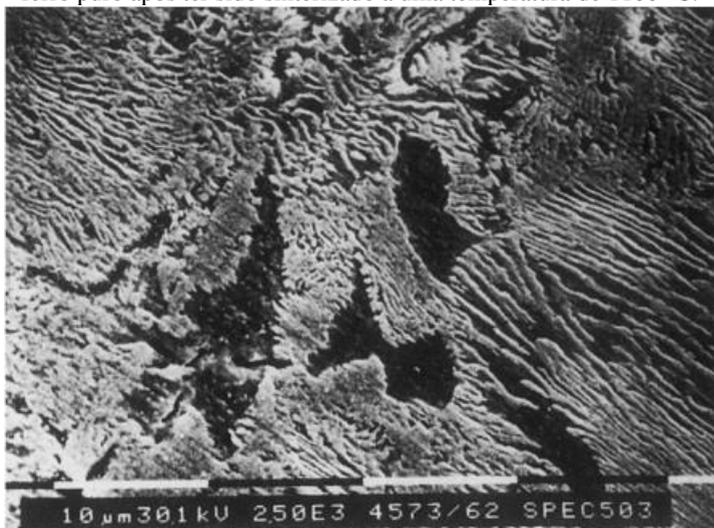
A amostra Fe + 0,3C + 3SiC (Figura 33) apresenta uma condição interessante, pois apresenta o nódulo de grafita com um anel ferrítico ao seu redor. Este anel ferrítico formado devido ao efeito de estabilização da fase α pelo silício decorrente da decomposição do SiC. A matriz é formada principalmente por perlita fina que aumenta a dureza deste substrato.

Figura 31: Micrografia obtida por MEV da amostra Fe + 3SiC indicando a presença de regiões com grafita, uma matriz majoritariamente perlítica e a formação de ferrita no interior da região de grafita decorrente da difusão do ferro.



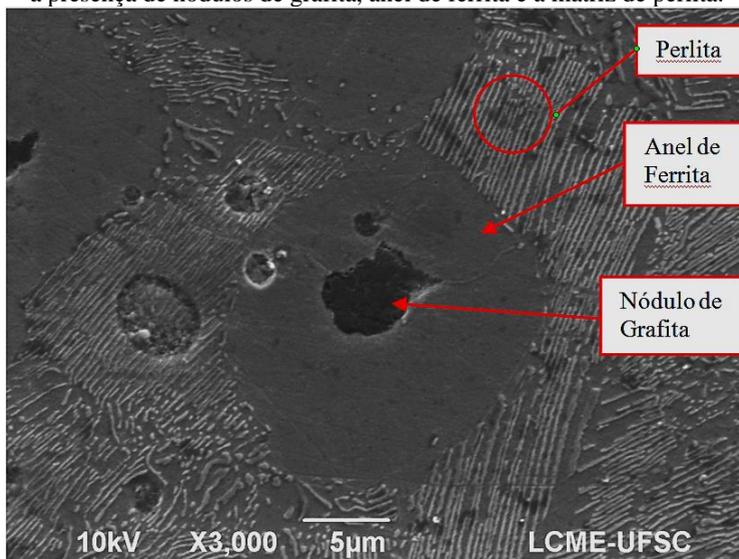
Fonte: Autor.

Figura 32: Micrografia obtida por MEV mostrando a microestrutura perlítica proveniente da decomposição de 5% de carbeta de silício em uma matriz de ferro puro após ter sido sinterizado a uma temperatura de 1100 °C.



Fonte: (Pelleg, 1999)

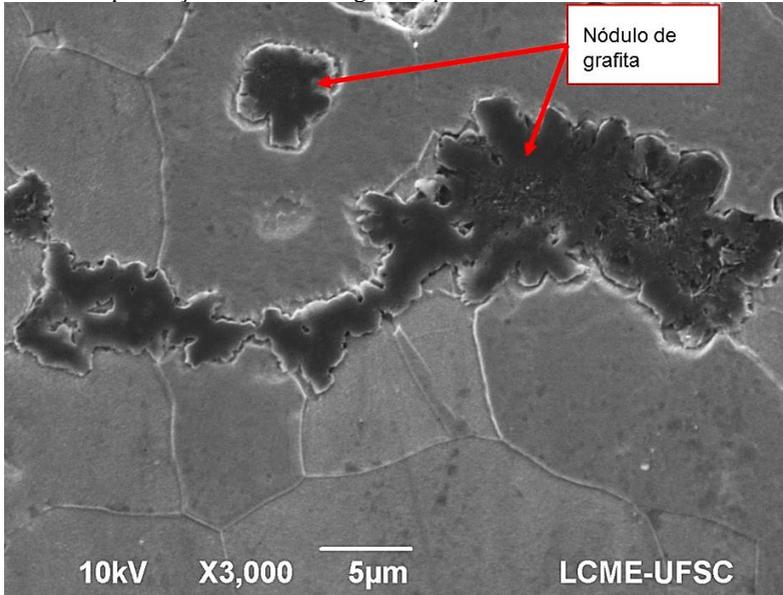
Figura 33: Micrografia obtida por MEV da amostra Fe + 0,3C + 3SiC indicando a presença de nódulos de grafita, anel de ferrita e a matriz de perlita.



Fonte: Autor.

A imagem de MEV para a amostra Fe + 0,6C + 3SiC (Figura 34) apresenta nódulos maiores e menor livre caminho médio que os apresentados na amostra Fe + 0,3C + 3SiC. Esta também mostra a predominância da fase α na matriz do material, assim como o material desenvolvido por (Binder, 2009) e (Demétrio, 2012).

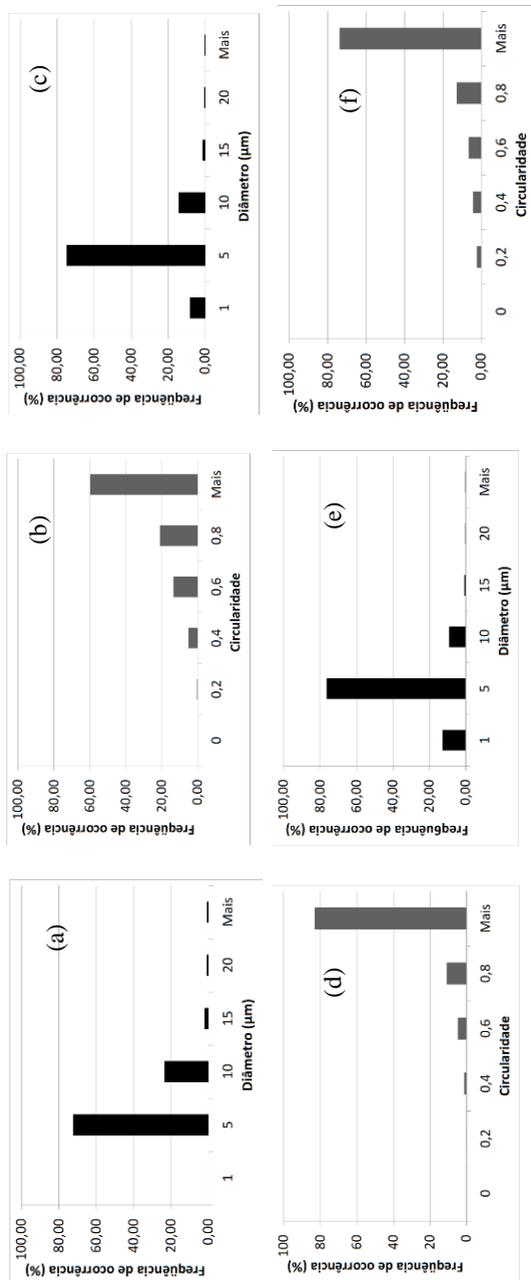
Figura 34: Micrografia obtida por MEV da amostra Fe + 0,6C + 3SiC indicando a presença de nódulos de grafita, poros e a matriz de ferrita.



Fonte: Autor.

Com base na análise qualitativa das imagens de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, pode-se especificar alguns parâmetros de morfologia e tamanho para buscar diferenciar nódulos de grafita e porosidades. Desta forma, foram obtidos histogramas da frequência de ocorrência de faixas de diâmetro maiores que 1; 5; 10; 15 e 20 μm e histogramas que diferenciassem a morfologia irregular dos nódulos gerados através do fator de forma: circularidade (Figura 35).

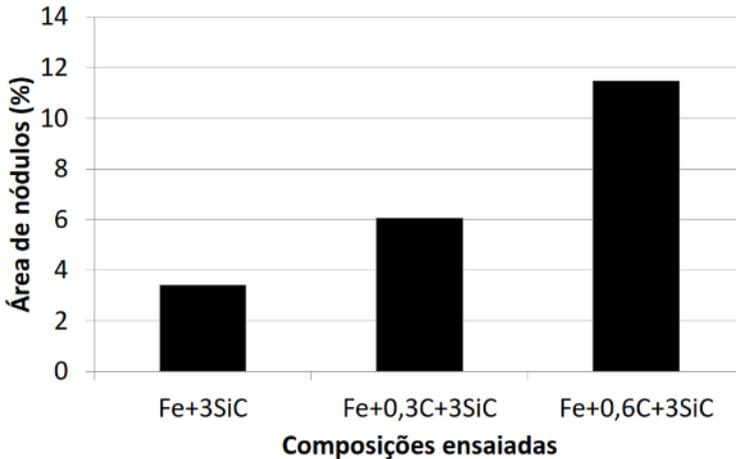
Figura 35: Conjunto de histogramas para análise de tamanho e morfologia de poros e nódulos. (a) Distribuição do diâmetro de poro/nódulo para a amostra Fe+3SiC; (b) Distribuição da circularidade de poro/nódulo para a amostra Fe+3SiC; (c) Distribuição do diâmetro de poro/nódulo para a amostra Fe+0,3C+3SiC; (d) Distribuição da circularidade de poro/nódulo para a amostra Fe+0,3C+3SiC; (e) Distribuição do diâmetro de poro/nódulo para a amostra Fe+0,6C+3SiC; (f) Distribuição da circularidade de poro/nódulo para a amostra Fe+0,6C+3SiC;



Fonte: Autor.

Os parâmetros especificados para classificar nódulos de grafita foram de diâmetro maior que $5\ \mu\text{m}$ para as amostras de $\text{Fe}+0,3\text{C}+3\text{SiC}$ e $\text{Fe}+0,6\text{C}+3\text{SiC}$ e diâmetro maior que $10\ \mu\text{m}$ para a amostra $\text{Fe}+3\text{SiC}$, já que quando analisamos as imagens de MEV não foi possível encontrar nódulos com as mesmas dimensões encontradas nas amostras que tiveram a adição de carbono. A circularidade foi definida como sendo menor que 0,9, visto que a morfologia dos poros apresenta bordas irregulares e não correspondem a um círculo perfeito como em amostras de ferro fundido nodular. Com base nestes parâmetros foram filtrados os dados obtidos por análise de imagem para traçarmos o gráfico na Figura 36.

Figura 36: Percentual de área de nódulos segundo parâmetros estabelecidos pelo autor.



Fonte: Autor.

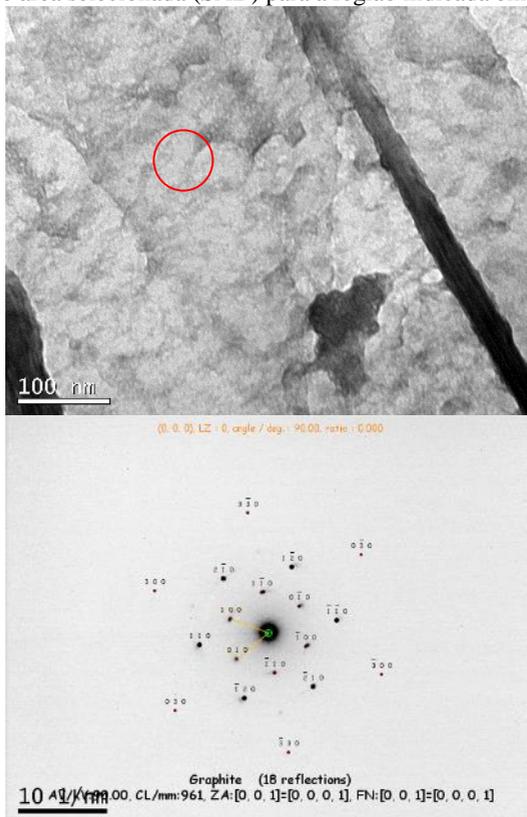
O maior percentual medido para os nódulos formados, quando comparado aos trabalhos de (Binder, 2009) e (Demétrio, 2012) pode ocorrer devido a medição de grafite não dissolvido incorporada durante a fase de misturas das amostras.

4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A preparação da amostra de $\text{Fe} + 0,6\text{C} + 3\text{SiC}$ teve por objetivo tentar observar possíveis presenças de precipitados decorrentes da oxidação do silício liberado durante a dissociação do carbetto de silício.

No entanto, o método de preparação de amostra escolhido, com o uso de eletropolimento em um material obtido através de metalurgia do pó, acabou por apresentar uma corrosão preferencial na interface entre nódulo e matriz, sem, no entanto, prover uma superfície fina o suficiente para a visualização da matriz. Em contraponto, a mesma técnica permitiu uma observação muito boa das lamelas de grafita e de precipitados cerâmicos no seu interior. Na Figura 37 podemos observar através de uma imagem em campo claro uma lamela de grafita. Estrutura comprovada através da difração de elétrons de área selecionada (SAD), indicada pelo círculo vermelho na figura, e posterior análise das medidas dos espaçamentos de rede atômicos com o uso do programa JEMS, conforme utilizado em (Bendo, 2013).

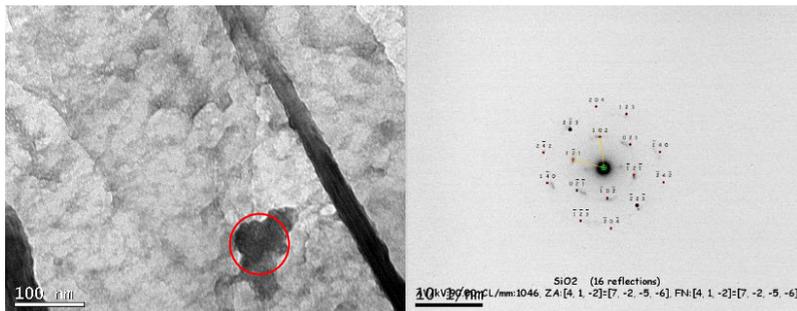
Figura 37: Imagem de uma lamela de grafita e o resultado da difração de elétrons de área selecionada (SAD) para a região indicada em vermelho.



Fonte: Autor.

A Figura 38 mostra a presença de um precipitado de SiO_2 presente junto as lamelas de grafita. A presença de um precipitado de aproximadamente 127 nm de diâmetro poderia aumentar o desgaste do material quando este for utilizado como aço autolubrificante, já que está é uma partícula abrasiva. Este precipitado pode ter se originado da presença de sílica presente nas partículas de carbeto de silício decorrentes do seu processo de fabricação ou pode ocorrer devido a oxidação do silício liberado da dissociação do SiC , visto que a reação termodinâmica para a formação de SiO_2 é bastante favorável. A presença de SiO_2 é uma fase que atua como barreira para a reação de decomposição do SiC , conforme apontado por Warren e Andersson (1984).

Figura 38: Imagem de uma lamela de grafita e de um precipitado de SiO_2 e o resultado da difração de elétrons de área selecionada (SAD) para a região indicada em vermelho.



Fonte: Autor.

4.7. DUREZA

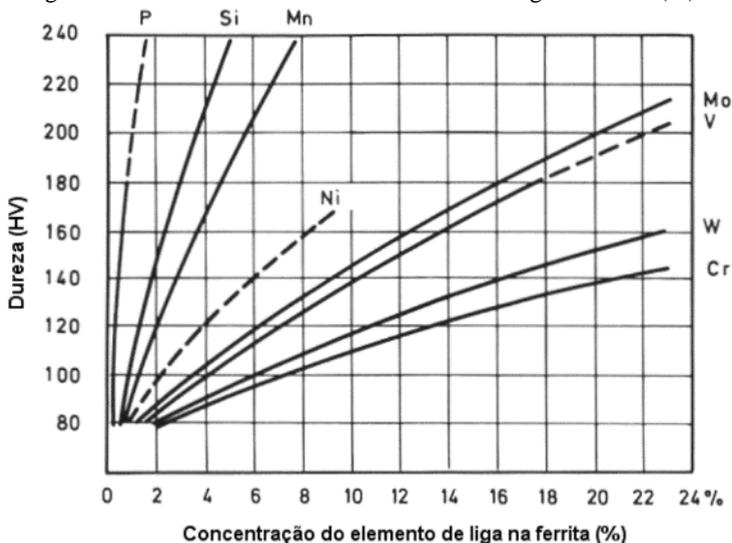
Os resultados apresentados na Figura 40 mostram que ocorre um aumento na dureza das amostras devido a presença do silício dissolvido decorrente da dissociação do carbeto de silício. Conforme a Figura 39, o silício é um dos elementos de liga que forma solução sólida substitucional que provê um maior aumento na dureza do material em função da sua concentração. Podemos observar também que a formação de uma matriz perlítica também contribui para o aumento da dureza dos materiais com e sem a adição de carbeto de silício. Lembrando que embora o teor de carbono geral da amostra $\text{Fe} + 0,6\text{C} + 3\text{SiC}$ seja maior do que o da amostra $\text{Fe} + 3\text{SiC}$, na primeira o carbono proveniente da dissociação do carbeto de silício permaneceu na forma de nódulos,

enquanto que na amostra Fe + 3SiC o carbono encontra um uma diferença de potencial químico favorável para a difusão para a matriz.

A presença de maior quantidade de nódulos nas amostras em que houve a adição de carbono contribui para uma queda na dureza do material, visto que os mesmos não constituem um material de reforço, podendo então ocorrer de que durante a medição da dureza a indentação atingir uma região que contenha porosidades não reveladas.

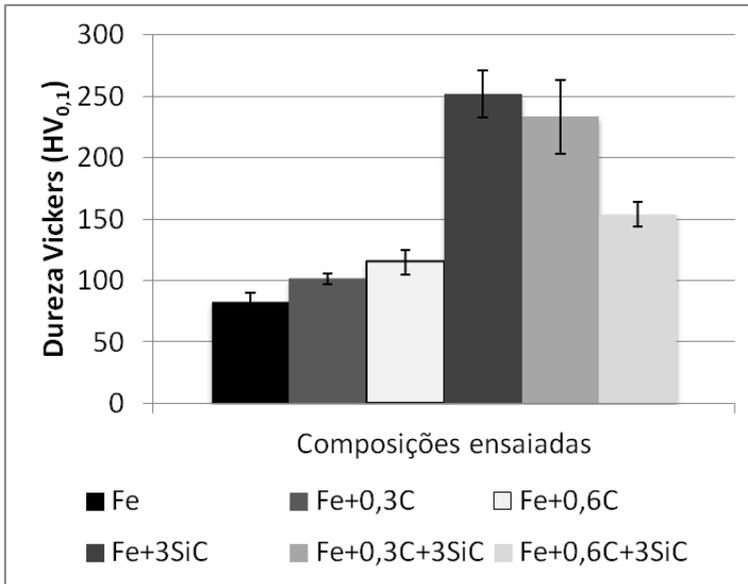
As medidas de dureza para as amostras Fe + 3SiC e Fe + 0,3C + 3SiC são compatíveis com os resultados obtidos por Schade (2013) para a dureza da perlita obtida para aços obtidos por P/M contendo 0,65 % em massa de C e teores de 0,9 % e 1,2 % em massa de Si (Schade, et al., 2013).

Figura 39: Efeito endurecedor dos elementos de liga na ferrita (%).



Fonte: (Thelning, 1984) adaptado por (Binder, 2009).

Figura 40: Dureza das amostras produzidas com e sem a adição de carbono e carbeto de silício.



Fonte: Autor.

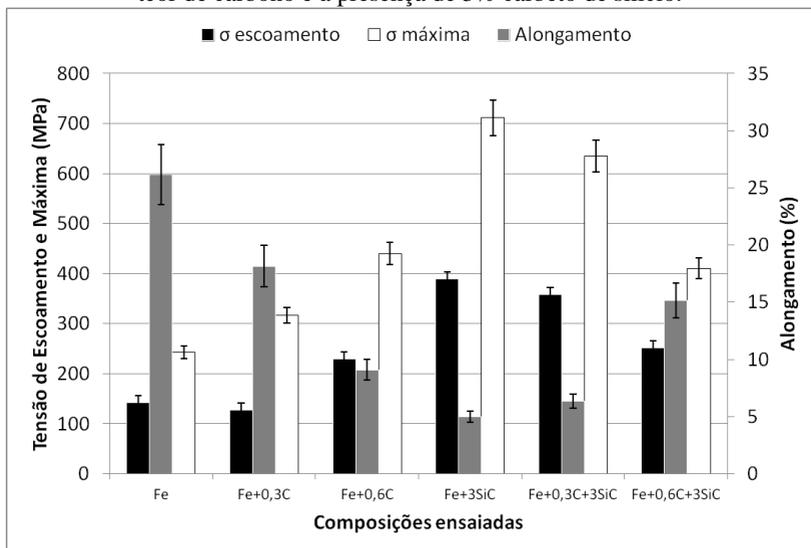
4.8. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

De forma a analisar o desempenho mecânico dos componentes sinterizados, o ensaio de tração foi realizado em corpos de prova injetados contendo ou não carbeto de silício e com diferentes adições de carbono (Figura 41). Podemos perceber que a adição de silício como elemento de liga substitucional pela dissociação do carbeto de silício, atua de forma a elevar a tensão de escoamento e a tensão máxima do material, em sacrifício a sua ductilidade, demonstrada pelo menor alongamento visto nestes materiais. A figura 39 apresenta a influência de alguns elementos de liga substitucionais na dureza e conseqüentemente na resistência mecânica do material. Podemos observar que o silício possui um efeito bastante pronunciado no aumento da dureza da ferrita, que pode ser visto na Figura 41, pelo aumento do limite de resistência à tração da amostra contendo SiC, quando comparada a amostra de Fe puro.

O aumento do teor de carbono na matriz dos corpos de prova, levando a um percentual maior de perlita também contribuiu para o aumento da tensão e escoamento e a tensão máxima. Devemos observar que apenas o carbono presente na matriz contribuiu para este aumento da resistência mecânica, visto que o carbono que se encontra na forma de nódulos de grafita não contribuiu para a resistência mecânica da amostra, tendo inclusive um efeito contrário já que diminui a seção resistente da amostra. Comportamento observado nas amostras que contém 3 % de carbeto de silício, onde a formação de nódulos é maior conforme maior for o teor de carbono na matriz antes da dissociação do SiC.

A adição de carbono na forma de grafita durante a preparação das misturas pode ter favorecido a queda da tensão de escoamento encontrada para a composição contendo 0,6 % de carbono, quando comparamos esta ao resultado obtido por (Binder, 2009), já que isto acaba por diminuir a densidade aparente dos corpos de prova não sinterizados.

Figura 41: Valores de tensão de escoamento e máxima conforme variação do teor de carbono e a presença de 3% carbeto de silício.



Fonte: Autor.

Quando comparamos estes resultados aos obtidos por (Demétrio, 2012) e por (Hammes, 2010) podemos concluir que a utilização de pós mais finos, possível devido ao uso do processo de moldagem por injeção

de pós, fornece uma maior resistência mecânica ao material produzido. Este um efeito conhecido e explicado pela equação de Hall-Petch, onde o diâmetro médio do grão do material é inversamente proporcional a resistência mecânica do mesmo.

As propriedades mecânicas encontradas para a amostra Fe + 0,3C + 3SiC foram superiores as obtidas por (Schade, et al., 2013) em amostras contendo 1,1 % em massa de C e 0,6 % em massa de Si, e similares a amostras temperadas contendo 0,65 % em massa de C, 0,5 % em massa de Mo e 0,75 % em massa de Si.

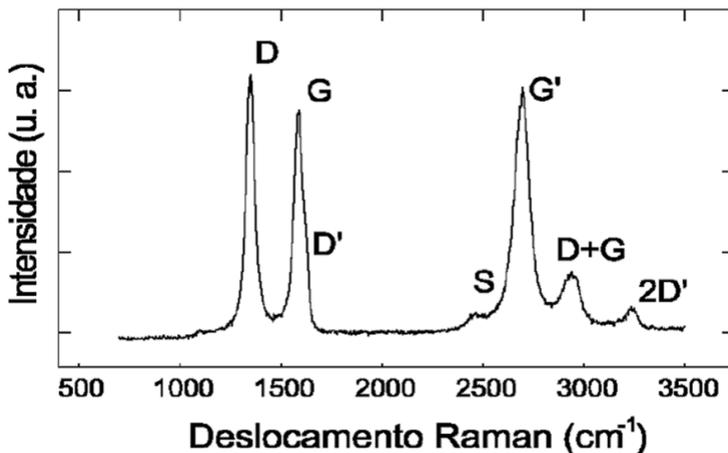
4.9. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Em estudos realizados por Binder (2009), a grafita obtida através da dissociação do SiC foi turbostrática, o que explicaria o melhor comportamento em lubrificação do compósito auto lubrificante obtido. A caracterização da grafita obtida neste trabalho, foi feita através da análise por espectroscopia Raman, técnica esta permite analisar materiais a base de carbono e revelar pequenas diferenças entre suas variadas formas (Chieu, et al., 1982). Para realizar estas análises é importante conhecer as principais bandas relacionadas a grafita, mostradas na Figura 42 e descritas abaixo:

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

- $D'' = D + G$ (2950 cm^{-1}): modo de segunda ordem, ocasionado como combinação dos modos D e G.

Figura 42: Principais bandas do espectro Raman para a grafita.



Fonte: (Chieu, et al., 1982)

Para caracterizar materiais a base de carbono, normalmente se analisa a razão entre as intensidades dos picos da banda D e G (I_D/I_G) obtidos no espectro, assim como a largura da banda G (W_G). Pode-se também correlacionar a razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) com o tamanho dos cristalitos ao longo do plano basal (L_a), através da Equação (Tuinstra, et al., 1970):

$$L_a = 44 \times (I_D/I_G)^{-1}$$

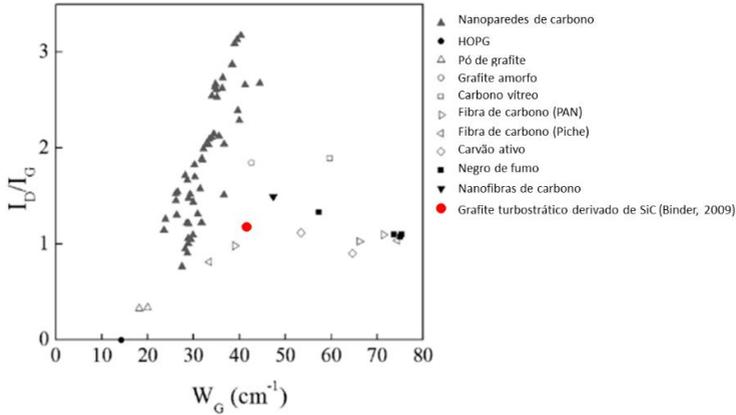
Sabe-se que tanto o aumento da razão I_D/I_G , quanto o aumento da W_G caracterizam um alto grau de desordem na estrutura do grafite (Chieu, et al., 1982). A Figura 43 mostra a relação entre estes dois fatores para diversos tipos de estruturas a base de carbono, assim como o resultado obtido por Binder (2009) para a grafita obtida através da dissociação do SiC.

Pode-se notar, na Figura 43, que a grafita obtida por Binder (2009) apresentou uma razão I_D/I_G maior que 1 e W_G maior que 40, características estas que indicam a presença de grafita turbostrática ou grafita 2D (Ferrari, et al., 2000). Grafita esta que apresenta planos de

grafeno não alinhados, podendo apresentar distância entre planos muito elevadas, o que diminui a interação inter planar drasticamente.

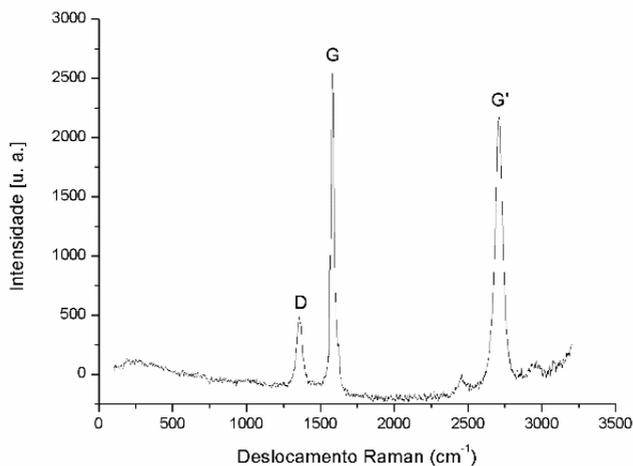
Os espectros Raman obtido para as amostras Fe + 0,3C + 3SiC e Fe + 0,6C + 3SiC são mostradas nas figuras 44 e 45.

Figura 43: Relação entre a razão da intensidade dos picos da banda D e banda G (I_D/I_G) e a largura da banda G (W_G) na análise de diferentes materiais baseados em carbono por espectroscopia Raman.



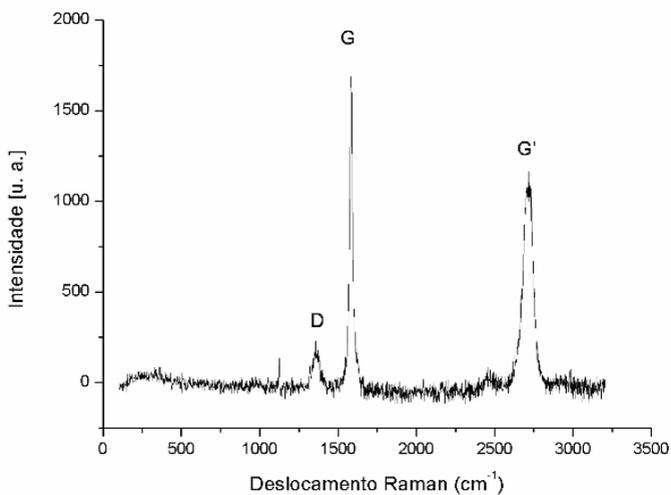
Fonte: (Kurita, et al., 2005), adaptado pelo autor.

Figura 44: Espectro Raman da composição Fe + 0,3C + 3SiC, sinterizada na temperatura de 1150 °C por 60 minutos.



Fonte: Autor.

Figura 45: Espectro Raman da composição Fe + 0,6C + 3SiC, sinterizada na temperatura de 1150 °C por 60 minutos.



Fonte: Autor.

Pode-se perceber que tanto a razão entre picos (ID/IG), quanto o W_G , resultados estes que ficam mais evidentes na Tabela 9, onde os resultados são comparados com os obtidos por Binder (2009). Os resultados mostram que a grafita obtida não apresenta as mesmas características obtidas em trabalhos anteriores. Estes resultados obtidos para as grafitas de Fe + 0,3C + 3SiC e Fe + 0,6C + 3SiC estão mais próximos da grafita existente em ferros fundidos nodulares que apresentaram La de 232 nm no mesmo trabalho (Binder, 2009).

Tabela 9: Características das bandas D e G mostradas nos espectros das amostras.

Material	Posiçã o da banda D (cm ⁻¹)	Posiçã o da banda G (cm ⁻¹)	Largur a da banda D (cm ⁻¹)	Largur a da banda G (cm ⁻¹)	ID/I G	La (Å)
Fe+0,6C+3Si C (Binder, 2009)	1351,5 5	1586,6 0	58,97	42,22	1,183	37,19
Fe+0,3C+3Si C	1354,9 9	1582,4 5	37,01	18,51	0,184	238,9 8
Fe+0,6C+3Si C	1355,7 5	1582,4 5	55,52	27,76	0,135	325,4 2

Fonte: Autor.

4.10. TRIBOLOGIA

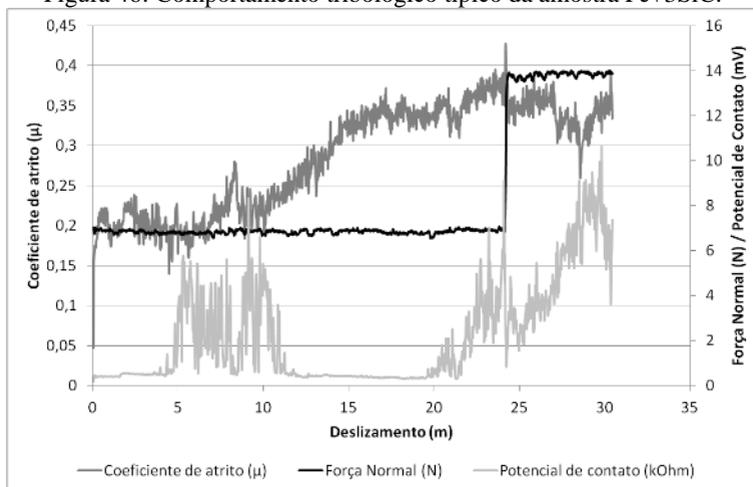
Os ensaios tribológicos foram conduzidos seguindo a metodologia proposta e certificada por (de Mello, et al., 2006). A mesma consiste em aplicar um carregamento incremental com valores de 7 N a cada 10 minutos até que o coeficiente de atrito ultrapasse o valor limite para a lubrificidade a seco, no caso um coeficiente de atrito igual à 0,2. A partir deste ensaio se determina a durabilidade, que consiste na multiplicação da carga máxima aplicada pelo deslizamento total do contra-corpo no corpo de prova.

A amostra que não contém adição de carbono (Figura 46) apresentou durante os ensaios um coeficiente de atrito bastante elevado, não podendo esta ser candidata a material autolubrificante, este comportamento ocorre devido a não formação de nódulos de grafita em sua microestrutura como pode ser observado na Figura 25, tendo esta uma microestrutura formada por perlita. O aumento no potencial de

contato pode ocorrer devido a processos de oxidação que ocorrem durante a realização do ensaio, visto que o mesmo é executado sem a utilização de gás de proteção.

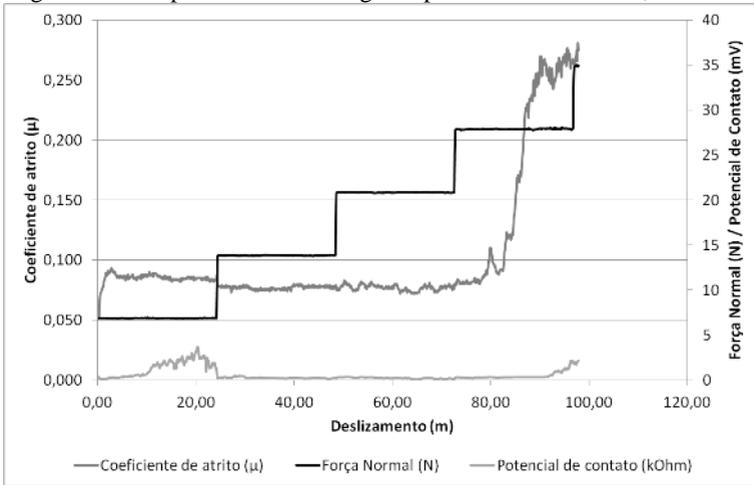
A amostra contendo 0,3 % de carbono foi a que apresentou uma maior durabilidade (média de 1313 N.m) (Figura 51) e o menor coeficiente de atrito, no valor de 0,07 (Figura 47). Valor este condizente com filmes de carbono derivados de carbetos que apresentam para uma carga de 10N e mesmas condições de ensaio valores para coeficiente de atrito na ordem de 0,12 (Gao, et al., 2007). No entanto, como o potencial de contato permanece próximo a zero durante boa parte do deslizamento, é possível concluir que atribocamada formado nunca recobre completamente a interface entre a amostra e o contra-corpo (Figura 47). O resultado apresentado por esta amostra está ligado a presença dos nódulos de grafita e pela dureza apresentada pela matriz que impede que ocorra uma deformação plástica localizada que poderia vir a recobrir estes nódulos impedindo a transferência de material lubrificante para a interface.

Figura 46: Comportamento tribológico típico da amostra Fe+3SiC.



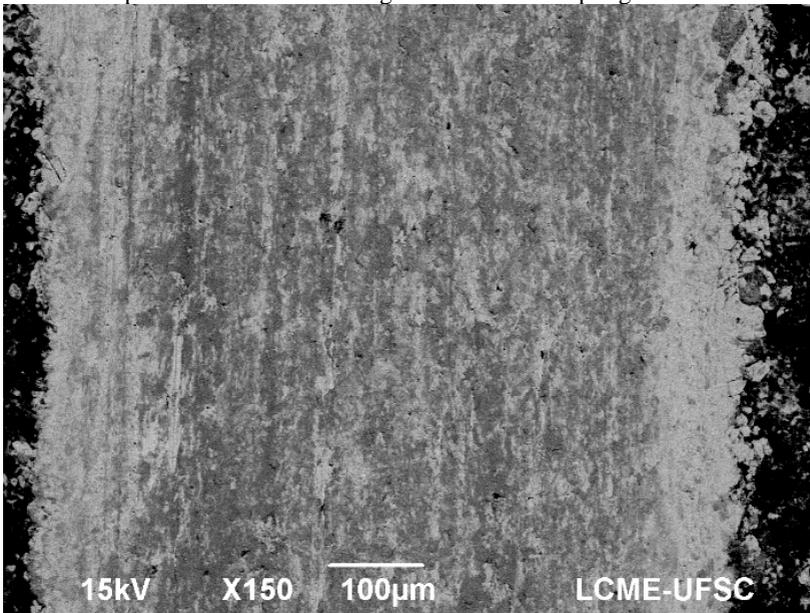
Fonte: Autor.

Figura 47: Comportamento tribológico típico da amostra Fe+0,3C+3SiC.



Fonte: Autor.

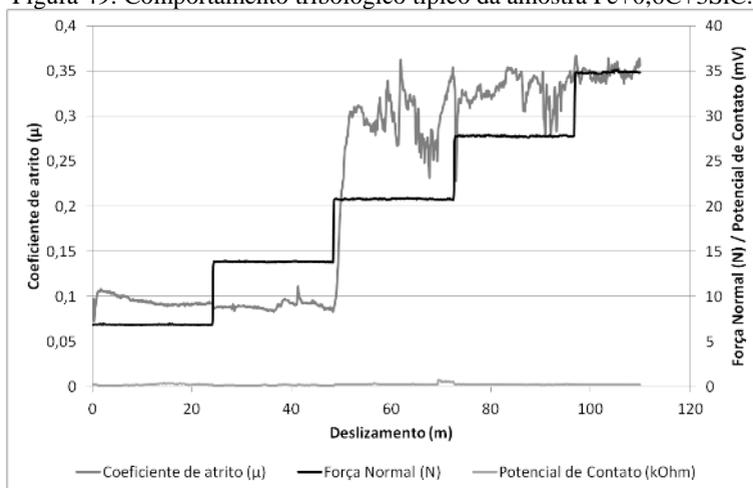
Figura 48: Micrografia obtida por MEV da trilha de desgaste realizada através de ensaio tribológico para a amostra Fe + 0,3C + 3SiC. As regiões mais escuras presentes na trilha de desgaste são formadas por grafita.



Fonte: Autor.

A amostra contendo 0,6 % de carbono (Figura 49), composição que por matérias primas diferentes obteve um bom desempenho nos estudos realizados por (Binder, 2009) e por (Demétrio, 2012), não obteve o resultado esperado, mesmo este apresentando uma melhor distribuição dos nódulos de grafita. O coeficiente de atrito inicial de 0,09 indica uma boa lubricidade da interface, mas após a carga ser aumentada de 14 para 21 N, o coeficiente de atrito aumenta, indicando uma quebra da tribocamada formada, região de tonalidade de cinza mais escura localizada no meio da trilha de desgaste, e uma deformação plástica na superfície do material (Figura 50).

Figura 49: Comportamento tribológico típico da amostra Fe+0,6C+3SiC.



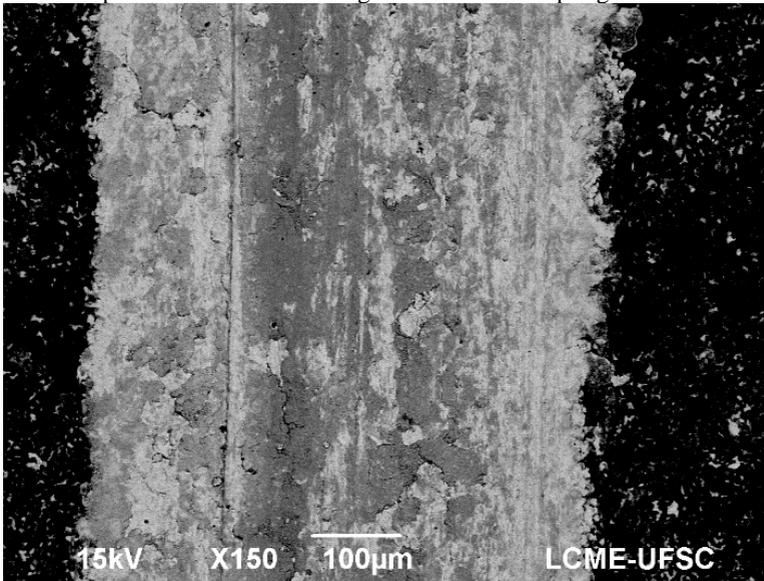
Fonte: Autor.

A Figura 50 obtida por MEV com sensor de elétrons retroespalhados permite realizar uma análise qualitativa da marca de desgaste, já que elementos de menor número atômico como o carbono são visualizados em tons mais escuros quando comparado a matriz formada pela fase α . No entanto, a análise da formação da tribocamada não é trivial, necessitando de um estudo mais elaborado.

A durabilidade das amostras ensaiadas pode ser visualizada na Figura 51, as mesmas foram menores que as encontradas por (Binder, 2009) e (Demétrio, 2012) para composições químicas similares. É importante analisar que a formação de perlita devido a decomposição do carbeto de silício, desde que exista uma quantidade de nódulos

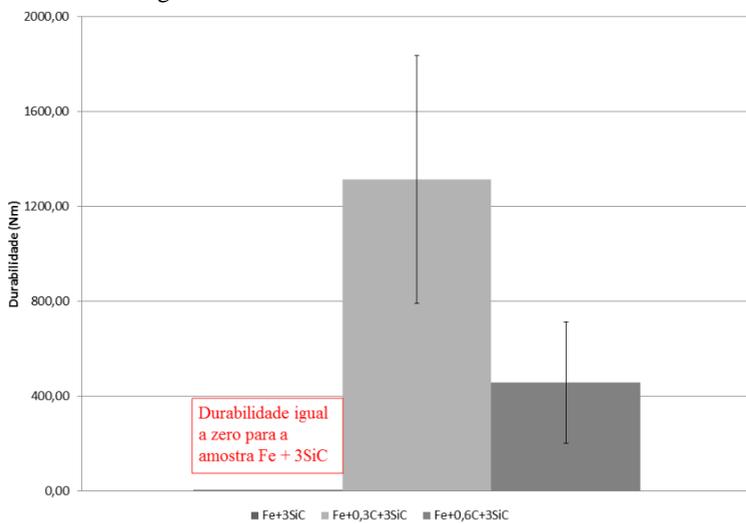
suficientes para servir de fonte de grafita, resultou em uma melhora da durabilidade e do coeficiente de atrito das amostras ensaiadas. Isto ocorre pela maior dureza apresentada pela matriz que ajuda a impedir que ocorra a deformação plástica da superfície o que poderia fechar as cavidades preenchidas pela grafita.

Figura 50: Micrografia obtida por MEV da trilha de desgaste realizada através de ensaio tribológico para a amostra Fe + 0,6C + 3SiC. As regiões mais escuras presentes na trilha de desgaste são formadas por grafita.



Fonte: Autor.

Figura 51: Durabilidade das amostras ensaiadas.



Fonte: Autor.

5. SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

O presente trabalho experimental teve por objetivo estudar a influência da adição de carbono à liga Fe+3%SiC sobre a microestrutura formada na decomposição do SiC durante a sinterização. Como matéria prima foi utilizado um pó de ferro carbonila sem carbono residual e carboneto de silício. Para a adição do carbono à mistura de pós foi utilizado pó de grafite. O trabalho concentrou-se no estudo da evolução microestrutural resultante das reações ocorridas entre os componentes das misturas de pós durante a fase de aquecimento e sinterização e no estudo das propriedades do material autolubrificante gerado. As amostras foram produzidas via moldagem de pós por injeção. Foram medidos os parâmetros microestruturais (fases, fator de forma e percentual de área dos nódulos de grafita) e as propriedades de dureza, resistência à tração, alongamento e coeficiente de atrito dos materiais após a sua sinterização. Os resultados experimentais mostram que:

- Durante a sinterização da mistura de pós formada por pó de ferro puro + 3% de carbeto de silício (Fe+3%SiC) ocorre a dissociação do composto carbeto de silício (SiC) em temperaturas superiores a 1000 °C. Os átomos de Si liberados na dissociação do SiC entram em solução sólida na matriz ferrosa. No entanto, apenas uma parte do carbono resultante da dissociação é dissolvida na matriz ferrosa, sendo que a outra parte forma nódulos de grafita no local antes ocupado pelas partículas de SiC. Assim, após a sinterização, o material é formado por ferrita+perlita + grafita livre (na forma de nódulos);
- As amostras de Fe+0,3%C+3%SiC mostram a dissolução do composto carbeto de silício (SiC) formando um anel ferrítico ao redor de alguns nódulos de grafita devido ao efeito de estabilização da fase α pelo silício. O percentual de área de nódulos de grafita aumenta, indicando uma condição mais favorável para a estabilização dos mesmos;
- A microestrutura formada após a sinterização das amostras de Fe+0,6%C+3%SiC apresenta uma matriz majoritária de ferrita com algumas ilhas de perlita e a maior quantidade de nódulos de grafita das 3 composições ensaiadas.

- A análise da grafita gerado através de MET mostrou a presença de precipitados de SiO_2 junto as lamelas de grafita;
- Os átomos de Si liberados na dissociação do SiC aumentaram a dureza dos aços sinterizados autolubrificantes, quando comparados a aços sinterizados de mesmo teor de carbono;
- A microestrutura perlítica formada pela maior dissolução do carbono oriundo da dissociação do SiC para as composições com menor adição de carbono, permitiu um incremento na dureza do material;
- Em oposição ao comportamento encontrado nos aços sinterizados sem a adição de SiC, os aços sinterizados com SiC apresentam uma diminuição da resistência mecânica e um incremento na ductilidade conforme o teor de carbono é aumentado;
- A amostra Fe+3%SiC não apresentou características de um material autolubrificante, visto que não atingiu durante os ensaios tribológicos coeficiente de atrito menor que 0,2;
- O comportamento tribológico da amostra Fe+0,3C+3%SiC foi promissor, por apresentar coeficiente de atrito médio de 0,07 até um incremento de carga aplicada de 28 N;
- O material Fe+0,6C+3%SiC apresentou bom desempenho tribológico ($\mu_{\text{médio}}=0,09$), mas a durabilidade do mesmo foi inferior a encontrada por (Binder, 2009) para uma composição similar.

Durante o desenvolvimento deste trabalho pode se obter alguns conhecimentos a respeito dos materiais, processos, caracterizações e fenômenos envolvidos no estudo da dissociação de carbetos de silício em matriz ferrosa. Algumas conclusões obtidas com este trabalho são listadas abaixo:

- A modificação do teor de carbono na matriz modifica a temperatura de início de dissociação do carbetos de silício;
- Uma redução no teor de carbono da matriz do aço sinterizado antes da dissociação do carbetos de silício,

diminui a formação de nódulos de grafita devido ao menor potencial químico de carbono da mesma, que favorece a difusão do carbono dissociado para a matriz, formando uma maior quantidade de perlita na microestrutura do aço sinterizado;

- A técnica de preparação de amostras para visualização em MET com o uso de polimento eletropolimento, se mostrou favorável a visualização das lamelas de grafita e precipitados cerâmicos incorporados na mesma. Mas a mesma não é adequada para a visualização da matriz do material devido a corrosão preferencial que ocorre entre a matriz e os nódulos;
- As lamelas de grafita formadas durante a dissociação do carbeto de silício contém precipitados de SiO_2 que podem atuar como partículas abrasivas durante o deslizamento entre corpos. A formação de SiO_2 também diminui a disponibilidade do elemento de liga silício para a matriz;
- O processo permitiu a fabricação de um aço autolubrificante com tensão de escoamento de 358 MPa, dureza de 233 HV e durabilidade de 1313 Nm.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Estudo da decomposição do carbetto de silício com diferentes elementos de liga utilizando calorimetria diferencial exploratória, para permitir uma definição mais precisa da temperatura onde ocorre a dissociação do SiC;
- A utilização de diferentes técnicas de preparo de amostra para visualização em MET, com o intuito de analisar os espaçamentos atômicos na matriz do material;
- Estudo de técnicas metalográficas para promover uma melhor diferenciação entre porosidades formadas e nódulos de grafita;
- Aprimorar as propriedades mecânicas e tribológicas com a utilização de elementos de liga na matriz ferrosa para a liga Fe+0,3C+3SiC.

REFERÊNCIAS

A. G. Kostornov, O. I. Fushchich. 2007. Sintered Antifriction Materials. Powder *Metallurgy and Metal Ceramics*. 2007, pp. 503 - 512.

Arroyo, Ingeborg Khun. 1992. Homogeneização de compactados de misturas de pós: Estudo da cinética, modelação e determinação experimental. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil: s.n., 1992. p. 125p. Orientador Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein.

ASM. 1992. *Metals Handbook-Volume 3 Alloy Phase Diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1992.

ASM, International. 1990. *ASM Metals HandBook Volume 7 - Powder Metal Technologies and Applications*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.

ASTM. 2000. E 1019 – 00 Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys. West Conshohocken: s.n., 2000.

ASTM. 2008. E384 - 08 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2008.

Baran, Michael C., et al. 2000. New High Performance P/M Alloy Substitutes for Malleable and Ductile Cast Irons. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*. 2000.

Bendo, Tatiana. 2013. *Caracterização estrutural e microestrutural de camadas obtidas em ferro puro sinterizado, enriquecido superficialmente e nitretado por plasma*. [Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais]. Florianópolis: s.n., 2013. p. 176p.

Binder, Cristiano. 2009. *Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção*. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil: s.n., 2009. p. 170p. Orientador: Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing. .

Binder, Cristiano, et al. 2010. 'Fine tuned' steels point the way to a focused future. *Metal Powder Report*. 2010, Vol. 65, pp. 29-37.

Binder, Roberto, et al. 2008. Composição metalúrgica de materiais particulados, produto sin-terizado autolubrificante e processo de obtenção de produtos sinterizados autolubrificantes. PI 0803956-9 Brasil, 2008. INPI.

Blau, P. J. and Yust, C. S. 1993. Microfriction studies of model self-lubricating surfaces. *Surface and Coatings Technology*. 1993, pp. 380 - 387.

Chiaverini, Vicente. 2001. *Metallurgia do pó*. São Paulo: ABM, 2001.

Chieu, T. C., Dresselhaus, M. S. and Endo, M. 1982. Raman studies of graphite fibers. *Physical Review B*. 26, 1982, pp. 5867-5877.

de Mello, José Daniel Biasoli and Binder, Roberto. 2006. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. *Tribology International*. August 31, 2006, pp. 769 - 773.

de Mello, José Daniel Biasoli, et al. 2011. Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel. *Wear*. 9-10, July 2011, Vol. 271.

Demétrio, Vagner Bendo. 2012. *Desenvolvimento de aços autolubrificantes via compactação de pós granulados*. Florianópolis, SC: Orientador: Aloísio Nelmo Klein; Co-Orientador: Cristiano Binder, 2012.

Ding, Chun-Hua, et al. 2010. Effect of size refinement and distribution of lubricants on friction coefficient of high temperature self-lubricating composites. *Composites Science and Technology*. 2010, pp. 1000 - 1005.

Donnet, C. and Erdemir, A. 2004. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2004, pp. 76 - 84.

- Edermir, A. 2001. Solid Lubricants and Self-lubricating Films. *Handbook of Modern Tribology*. s.l. : CRC Press, 2001, pp. 787-818.
- Ferrari, A. C. and Robertson, J. 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*. 2000, Vol. 61, 20.
- Gao, Fei, Lu, Jinjun and Liu, Weimin. 2007. Tribological Behavior of Carbide-derived Carbon Coating on SiC Polycrystal against SAE52100 Steel in Moderately Humid Air. *Tribology Letters*. 2007, pp. 339-345.
- German, R. M. 1990. *Powder Injection Molding*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1990.
- German, R. M. 1994. *Powder Metallurgy Science*. 2ª Edição. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. p. 472p.
- German, Randall M. and Bose, Animesh. 1997. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1997. p. 413.
- Hammes, Gisele. 2010. *Aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica associada a baixo coeficiente de atrito*. Florianópolis : s.n., Maio 2010. p. 89p.
- ISO. 1974. ISO 82 Steel - Tensile Testing. 1974.
- Kalogeropoulou, L. Baud and Eustathopoulos, N. 1995. Relationship Between Wettability and Reactivity in Fe/SiC System. *Acta metallurgy materials*. 1995, Vol. 43, pp. 907-912.
- Klein, A. N., et al. 2003. Plasma Process for removing a binder from parts obtained by powder injection molding. European Patent Office No. EP 1 230 056 B1, concedido em 03.09.2003, Bulletin 2003/36. Brasil, 2003.
- Kurita, S., et al. 2005. Raman spectra of carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 97, 2005.

Luna, Wilbert Harold Deza. 2008. *Estudos para obtenção da liga NiTi pelo processo de moldagem de pós por injeção*. Porto Alegre: s.n., 2008. Orientador: Prof. Dr. Ing. Lirio Schaeffer.

Machado, R., et al. 2004. INDUSTRIAL PLASMA REACTOR FOR PLASMA ASSISTED THERMAL DEBIDDING OF POWDER INJECTION-MOLDED PARTS. US7718919B2 Estados Unidos, 2004.

Machado, R., et al. 2004. REATOR DE PLASMA INDUSTRIAL PARA A EXTRAÇÃO DE LIGANTES ASSISTIDA POR PLASMA, DE PEÇAS PRODUZIDAS POR INJEÇÃO DE PÓS. PI04035364 Brasil, 2004.

Mehrer, Helmut. 1990. Diffusion in Solid Metals and Alloys. LANDOLT-BORNSTEIN: *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*. 1990.

Miyoshi, Kazuhisa. 2001. *Solid Lubrication - Fundamentals and Applications*. New York: MARCEL DEKKER, 2001.

Murphy, Tom F., et al. 2014. Diffusion Behavior and Microstructural Transformations in PM Steels Containing Silicon. *International Journal of Powder Metallurgy*. 2014, Vol. 50, 4.

Nam, Won Long, Chong, Soo Lee and Bae, Chul Min. 1996. Effect of interlamellar spacing on the delamination of pearlitic steel wires. *Scripta Materialia*. September 1996, pp. 641-643.

Padilha, Angelo Fernando. 2000. *Materiais de engenharia - Microestrutura e propriedades*. Curitiba - PR: Hemus, 2000.

Parucker, Moisés Luiz. 2007. *Desenvolvimento de materiais compósitos de baixo coeficiente de atrito com partículas de lubrificante sólido dispersas em matriz metálica a base de níquel*. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil: s.n., 2007. p. 163p. Orientador: Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein.

Pelleg, Joshua. 1999. Reactions in the matrix and interface of the Fe - SiC metal matrix composite system. *Materials Science and Engineering*. March 31, 1999, pp. 225 - 241.

Pierson, Hugh O. 1993. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*. Park Ridge, New Jersey, U.S.A. : NOYES PUBLICATIONS, 1993.

Porter, D. A. and Easterling, K. E. 1992. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. London: Chapman and Hall, 1992.

Przeliorz, R. and Piątkowski, J. 2010. Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) in study of phase transformations in ductile iron. *Archives of Foundry Engineering*. 2010, Vol. 10, 2.

Ramesh, C. S. and Srinivas, C. K. 2009. Friction and wear behavior of laser-sintered iron–silicon carbide composites. *Journal of Materials Processing Technology* .209, 2009.

Santos, Adalberto Bierrenbach de Souza and Castello Branco, Carlos Haydt. 2009. *Metalurgia dos Ferros Fundidos Cinzentos e Nodulares*. s.l. : IPT, 2009.

Schade, Chris, et al. 2013. The influence of silicon on the mechanical properties and hardenability of PM steels. *Int. J. Powder Metall.* 2013, Vol. 49, 4.

Tang, W. M., et al. 2002. A study of the solid state reaction between silicon carbide and iron. *Materials Chemistry and Physics*. 2002, Vol. 74.

Taylor, C. M. 1998. Automobile engine tribology—design considerations for efficiency and durability. *Wear*. 1998, Vol. 221, 1.

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

Thümmler, F. and Oberacker, R. 1993. *Introduction to Powder Metallurgy*. London: The Intitute of Materials, 1993.

Tuinstra, F. and Koenig, J. L. 1970. Raman spectra of graphite. *Journal of Chemical Physics*. 53, 1970, pp. 1126-1130.

Warren, R. and Andersson, C-H. 1984. Silicon carbide fibres and their potential for use in composite materials. Part II. *Composites*. 2, 1984, Vol. 15, pp. 101-111.

Welz, Sascha and McNallan, Michael J. 2006. Carbon structures in silicon carbide derived carbon. 2006, Vol. 179, pp. 11 - 22.

Wu, Yunxin, et al. 2005. A Study of the optimization mechanism of solid lubricant concentration in NiMoS₂ self-lubricating composite. *Wear*. 2005, pp. 64 - 70.

Y. Gogotsi, S.Welz, D.A. Ersoy, M.J. McNallan. 2001. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure. *Maio* 17, 2001, Vol. 411, pp. 283 - 287.

Yihong, Wu, Zexiang, Shen and Ting, Yu. 2014. *Two-Dimensional Carbon: Fundamental Properties, Synthesis, Characterization, and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2014.