



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

Halley Welther Jacques Dias

**EXTRAÇÃO QUÍMICA DA GRAFITA TURBOSTRÁTICA GERADA *IN SITU* PELA  
DISSOCIAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO EM MATRIZ DE FERRO PURO  
DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE SINTERIZAÇÃO**

FLORIANÓPOLIS

2019

Halley Welther Jacques Dias

**EXTRAÇÃO QUÍMICA DA GRAFITA TURBOSTRÁTICA GERADA *IN SITU* PELA  
DISSOCIAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO EM MATRIZ DE FERRO PURO  
DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE SINTERIZAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade  
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra

Dias, Halley Welther Jacques

Extração química da grafita turbostrática gerada in situ pela dissociação do carbeto de silício em matriz de ferro puro durante tratamento térmico de sinterização / Halley Welther Jacques Dias ; orientador, João Batista Rodrigues Neto, 2019.

127 p.

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

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. I. Rodrigues Neto, João Batista. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Halley Welther Jacques Dias

**EXTRAÇÃO QUÍMICA DA GRAFITA TURBOSTRÁTICA GERADA *IN SITU* PELA  
DISSOCIAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO EM MATRIZ DE FERRO PURO  
DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE SINTERIZAÇÃO**

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

Prof. Henrique Cezar Pavanati, Dr  
Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Santa Catarina

Prof. Cristiano Binder, Dr  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof<sup>ª</sup>. Tatiana Bendo, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

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

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.  
Coordenador do Curso

---

Prof. , João Batista Rodrigues Neto, Dr  
Orientador

Florianópolis, 3 de julho de 2019.

À minha amada esposa Kátia e meus queridos filhos Matheus,  
Emanuelle, Rafaela e a meus pais Valda e Heriélcio (*in memorian*).

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. João Batista Rodrigues Neto, pela orientação, dedicação e apoio no desenvolvimento deste trabalho;

Aos Prof. Aloísio Nelmo Klein pela oportunidade de trabalhar e fazer parte da equipe de pesquisa do LabMat.

Aos Profs. José Daniel Biasoli de Mello, Cristiano Binder e Sônia Probst, pelas valiosas contribuições no desenvolvimento dos trabalhos experimentais.

À minha amada esposa, Kátia Dias, pelo incentivo e companheirismo incondicional na realização deste trabalho;

Aos meus filhos queridos, Matheus Dias e Emanuelle Dias, por todo carinho e compreensão ao longo deste período;

Aos meus pais, Heriélcio Jacques Dias (*in memoriam*), e Valda Maria Jacques Dias, fundamentais na minha formação cidadã e profissional e em especial pelo incentivo de sempre perseguir meus sonhos;

Aos meus irmãos Haylor e Haline Dias, que acompanharam minha trajetória de vida e, pelo apoio que sempre me deram.

Aos professores membros da banca Henrique Cesar Pavanati; Cristino Binder; Tatiana Bendo pelas discussões e contribuições feitas a este trabalho.

À Alessandra de Medeiros, bolsista que me acompanhou com dedicação nas horas mais importantes dos experimentos práticos deste trabalho.

À Tatiana Bendo pela valorosa contribuição nas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Um agradecimento especial ao Rogério Antônio de Campos do PPGMAT, sempre muito prestativo ao longo destes anos.

Aos técnicos do LabMat Frederico e Anderson Onofre, sempre muito prestativos em ofertar condições técnicas e operacionais na condução das atividades práticas deste trabalho.

Aos colegas e amigos do LabMat, Antônio Itamar, Cleber Fenili, Daiany Wagner, Diego Salvaro, Gabriel Borges, Gilberto Falk, Gisele Hammes, Guilherme Neves, Gustavo, Letícia Anselmo, Marcelo Damian, Nilda Martins, Priscila Gonçalves, Renan Giacomelli, Ricardo Bordignon, Tercius Justus, Thiago Lamin, pelo apoio, momentos de descontração e discussões realizadas no convívio diário no LabMat.

Aos Profs. do Curso de Eletromecânica do Câmpus Araranguá, pelo apoio em proporcionar maior tempo de afastamento de capacitação necessário à realização deste trabalho.

À empresa EMBRACO S.A., ao BNDES pelo financiamento dos projetos que proporcionaram a realização deste trabalho.

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

Ao Instituto Federal de Santa Catarina, por proporcionar condições dignas de capacitação a seus servidores.

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

A todos meus sinceros agradecimentos

*“Ao ensinar a estudantes determinado assunto, nunca te esqueças das dificuldades que tivestes para aprendê-lo”*

Prof João Batista Rodrigues Neto



## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma rota de síntese de obtenção de pó de grafita turbostrática gerada *in situ* a partir da dissociação de carbeto de silício numa matriz de ferro puro durante tratamento térmico de sinterização e extraída quimicamente mediante ataque químico com ácido fluorídrico. A metalurgia do pó e a sinterização foram usadas para obter compostos Fe-SiC nos quais partículas de SiC foram usadas como precursores na geração de grafita turbostrática dispersa na matriz metálica. A seleção da composição da liga foi estudada por meio do software Thermo-Calc a fim de obter a faixa de temperatura e composição para estabilizar a fase grafita com o maior rendimento possível. O método de extração química da grafita utilizando ácido fluorídrico foi avaliado visando garantir as características estruturais da grafita geradas *in situ* durante o tratamento térmico de sinterização. Em determinadas amostras, obteve-se rendimento do processo de extração próximo (93,6%) da massa estequiométrica de grafita presente na mistura dos pós elementares. A estrutura e morfologia da grafita extraída foram avaliadas por espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), indicando a natureza altamente desordenada da grafita turbostrática. A desorientação e o aumento das distâncias interplanares da grafita turbostrática induzem uma baixa interação entre seus planos atômicos, contribuindo para a obtenção de coeficiente de atrito baixo e a menor taxa de desgaste quando aplicada a sistemas tribológicos. As partículas de grafita extraídas foram dispersas em óleo mineral atuando como aditivo e experimentos tribológicos foram realizados para medir o desempenho de lubrificação do pó extraído. Reduções no coeficiente de atrito e na taxa de desgaste do par tribológico foram observadas para o óleo mineral aditivado com a grafita turbostrática quando comparado ao óleo mineral com aditivo comercial de grafita comercial e ao óleo mineral puro.

**Palavras-chave:** Grafita turbostrática, lubrificação, tribologia, lubrificante sólido, atrito, desgaste.

## ABSTRACT

In this work powder technology was used to obtain Fe-SiC composites in which SiC particles acted out as precursors to generate a large amount of turbostratic graphite dispersed in the composite matrix. The selection of the alloy composition was studied by means of Thermo-Calc software with the aim of obtain the temperature and composition range for the stabilization of graphite phase in iron with a high yield. Hydrofluoric acid was used to extract the turbostratic graphite powder from the metal matrix of the sintered samples. The yield of the chemical extraction process was 96.3% of the graphite stoichiometric mass contained in the elemental powder mixture for certain samples. The structure and morphology of extracted powder was evaluated by Raman spectroscopy and Transmission Electron Microscopy (TEM), indicating the highly disordered nature of turbostratic graphite. Powder of the turbostratic graphite was used for evaluated in order to apply these particles as additives for lubricating oils. The extracted turbostratic graphite particles were dispersed in mineral oil acting as an additive and tribological tests were performed. Reductions in the friction coefficient and wear rate of a tribological pair were observed to mineral oil with turbostratic graphite additive when compared to mineral oil with commercial graphite additive and pure mineral oil. The misorientation and increase in interplanar distances of turbostratic graphite induce a low interaction between these atomic planes, which contribute with the low-friction coefficient, and the smaller wear rate obtained for this system.

**Keywords:** turbostratic graphite, tribology, solid lubricant, friction, wear.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva de Stribeck.....	26
Figura 2: Formas alotrópicas do carbono. (a) estrutura hexagonal do carbono (honeycomb); (b) fullereno; (c) nanotubo de carbono.....	30
Figura 3: Ilustração esquemática das estruturas cristalinas; (a) grafita cristalina ou 3D e (b) grafita turbostrática ou 2D.....	32
Figura 4: Esquema das principais etapas do processo de metalurgia do pó.....	34
Figura 5: (a) Espalhamento elástico ou Rayleigh não ressoante, (b) Espalhamento inelástico Stokes não ressoante, (c) Espalhamento inelástico anti-Stokes não ressoante, (d) Espalhamento inelástico Stokes ressoante, (e) Espalhamento inelástico anti-Stokes ressoante.....	38
Figura 6: Espalhamento Raman ressoante de 1ª ordem: Stokes $\hbar\omega_S = \hbar\omega_i - \hbar\omega_q$ ; AntiStokes $\hbar\omega_S = \hbar\omega_i + \hbar\omega_q$ .....	39
Figura 7: Modos normais de vibração da grafita. R refere-se a ativo em Raman e IR ativo em infra-vermelho. ....	40
Figura 8: (a) ER com dupla ressonância intravale; (b) ER com dupla ressonância intervale; (c) ER com dupla ressonância por fônons intravale; (d) estrutura hexagonal da grafita com destaque para célula unitária; (e) rede recíproca da estrutura hexagonal da grafita com destaque para primeira zona de Brillouin.....	42
Figura 9: Relação de dependência entre o tamanho do cristalito ( $L_a$ ) com a razão entre as intensidades das bandas D e G. ....	43
Figura 10: Exemplos de bandas de espectro Raman da grafita. ....	43
Figura 11: Exemplos de padrão de difração de elétrons - (a) carbono amorfo, (b) monocristal de alumínio, (c) ouro policristalino.....	45
Figura 12: Fluxograma da etapa de Materiais e Procedimentos.....	47
Figura 13: Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas; (a) Distribuição média de tamanho de partículas igual a 10 $\mu\text{m}$ e 45 $\mu\text{m}$ para pó de SiC e Fe respectivamente. (b) Distribuição média de tamanho de partículas igual a 43 $\mu\text{m}$ e 28 $\mu\text{m}$ para pó de SiC e Fe respectivamente. ....	48
Figura 14: Diagrama de fases gerado pelo software Thermo-Calc evidenciando os teores das composições químicas das misturas de pós elementares.....	49
Figura 15: Imagem da Prensa Hidráulica Gabrielli.....	52
Figura 16: Imagem do Forno Tubular de Sinterização.....	53

Figura 17: Imagem das amostras sinterizadas e fragmentadas.....	53
Figura 18: Fluxograma do processo de Extração Química da Grafita Turbostrática com HCl	55
Figura 19: Esquema do Procedimento de Extração Química da Grafita Turbostrática por Ácido Clorídrico.....	55
Figura 20: Esquema do Procedimento de Lavagem e Secagem do Pó Extraído de Grafita Turbostrática.....	56
Figura 21: Fluxograma do processo de Extração Química da Grafita Turbostrática com HF .	57
Figura 22: Esquema do Procedimento de Extração Química da Grafita Turbostrática por Ácido Fluorídrico .....	58
Figura 23: Esquema do Procedimento de Preparação da Dispersão Lubrificante.....	62
Figura 24: Difratoformas de raios X das amostras sinterizadas em alta temperatura. Comparativo entre os teores baixo e alto de SiC e os dois tipos de arranjos de misturas de MP. (a) amostra S1304; (b) amostra S1314; (c) amostra S1804; (d) amostra S1814. ....	65
Figura 25: Difratoformas das cartas padrão ICSD: (a) carta ICSD 53545 liga ferro-silício; carta ICSD 15325 do SiC; (c) ICSD 52230 da grafita. ....	66
Figura 26: Ajuste da escala da Figura 20 para evidenciar o pico de baixa intensidade em 26,6° relativo a grafita.....	67
Figura 27: Comparativo dos Difratoformas de raios X das amostras sinterizadas em alta e baixa temperatura versus os dois tipos de arranjos de misturas de MP. ....	68
Figura 28: Espectros Raman das Amostras Sinterizadas. (a) variação %SiC com arranjo A <sub>0</sub> ; (b) Variação %SiC com arranjo de mistura MP A <sub>1</sub> ; .....	70
Figura 29: (a) Efeito da temperatura no arranjo de mistura MP A <sub>0</sub> ; (b) Efeito da temperatura no arranjo de mistura MP A <sub>1</sub> . ....	71
Figura 30: Ajuste lorentziano da Banda G' das amostras sinterizadas a 1150 °C com diferentes teores de SiC e com arranjo de mistura de MP A <sub>0</sub> .....	75
Figura 31: Ajuste lorentziano da Banda G' das amostras sinterizadas a 1150 °C com diferentes teores de SiC e com arranjo de mistura de MP A <sub>1</sub> .....	75
Figura 32: Ajuste lorentziano da Banda G' das amostras com teor de SiC igual a 18,5% com arranjos de misturas de MP A <sub>0</sub> e A <sub>1</sub> sinterizadas em diferentes temperaturas.....	76
Figura 33: Imagens MEV amostras sinterizadas indicando partículas de SiC não dissociadas: (a) S1811; (b) S1801 .....	78
Figura 34: Imagens MEV amostras sinterizadas indicando partículas de SiC não dissociadas: (a) S1314; (b) S1814 .....	79

Figura 35: Imagens MEV amostras sinterizadas indicando tipo de formação da grafita: (a) S1704; (b) S1804.....	80
Figura 36: Difratomogramas de Raios X dos pós extraídos .....	82
Figura 37: (a) indexação da fase grafite no pó extraído; (b) difratogramas comparativos antes e após o ensaio de tratamento térmico de oxidação do pó extraído P1304.....	83
Figura 38: (a) imagem de MEV do pó P1304 mostrando estrutura folheada; (b) EDS da região em destaque na imagem (a) .....	84
Figura 39: Difrátograma de raios X da sílica obtida da lixivia casca de arroz, no detalhe difratogramas do pó P1304_oxidado.....	85
Figura 40: Difratomogramas de raios X evidenciando o procedimento de purificação do pó extraído P1704 com HF: (b) antes da purificação; (a) após a purificação.....	86
Figura 41: Imagens de microscopia ótica dos pós extraídos, (a) P1304; (b) P1504; (c) P1704; (d) P1804; (e) P1704_HF; (f) P1804_HF.....	87
Figura 42: Espectros Raman dos pós extraídos .....	88
Figura 43: Ajuste lorentziano da banda G' dos pós extraídos .....	90
Figura 44: Imagens MEV dos pós extraídos: (a) P1304; (b) P1504; (c) P1704; (d) P1804; (e) P1704_HF; (f) P1804_HF .....	91
Figura 45: Imagens MET dos pós extraídos: Identificação da fase amorfa (a) P1704 e (b) P1804; SAED com anéis elípticos (c) P1704 e (d) P1804; Indexação da fase grafita por SAED (e) P1704_HF e (f) P1804_HF.....	93
Figura 46: Difrátograma dos pós extraídos com HF indexados com carta padrão ICSD 52230: (a) pó P1704; (b) pó P1804 .....	95
Figura 47: Imagem de microscopia ótica dos pós extraídos, (a) P1704 e (b) P1804 .....	96
Figura 48: Espectros Raman dos pós extraídos com HF.....	97
Figura 49: Espectros Raman do Grafeno e Grafita.....	99
Figura 50: Ajuste lorentziano dos pós extraídos com HF versus pós de grafita e grafeno comercial, (a) P1704, (b) P1804, (c) Grafeno, (d) Grafita .....	101
Figura 51: Imagens MEV dos pós extraídos com HF P1704 e P1804 respectivamente: (a) e (c) imagem elétrons secundários e (b) e (d) imagem por elétrons retroespalhados.....	102
Figura 52: Imagens MEV por elétrons secundários dos pós extraídos com HF, (a) P1704 e (b) P1804, no detalhe resultado EDS dos pós. ....	103
Figura 53: Imagem TEM da folha do pó extraído, (a) P1704 e (b) P1804; (c) e (b) SAED P1704, P1804 mostrado anéis elípticos. ....	104

Figura 54: Ilustração do esquema de formação dos padrões de difração com anéis concêntricos e anéis elípticos.....	104
Figura 55: Padrão de difração de elétrons do pó P1704: (a) imagem original, (b) imagem editada, (c) ampliação da imagem (b) indicando a distância do plano basal da grafita ( 0 0 2) .....	105
Figura 56: Padrão de difração de elétrons do pó P1804: (a) imagem original, (b) imagem editada, (c) ampliação da imagem (b) indicando a distância do plano basal da grafita ( 0 0 2) .....	106
Figura 57: Distribuição de tamanho de partículas das dispersões lubrificantes DGT e DGC. ....	108
Figura 58: Resultados para a durabilidade das superfícies e COF dos ensaios realizados com óleo puro, DGT e DCG. ....	109
Figura 59: Evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento nos ensaios de taxa de desgaste .....	111
Figura 60: Evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento no regime permanente nos ensaios de taxa de desgaste .....	111
Figura 61: Taxa média de desgaste do contra-corpo e do corpo dos ensaios de taxa de desgaste. ....	112
Figura 62: Imagens de MEV das pistas de desgaste ensaiadas com as DGT: (a) DCG, (b) Óleo Puro.....	113
Figura 63: Imagens do centro das pistas de desgaste das imagens mostradas na Figura 56 obtidas por interferometria de luz branca e tratadas no software MountainsMap: (a) Óleo Puro e (b) DCG.....	114
Figura 64: Imagens de MEV das pistas de desgaste ensaiadas com as DGT: (a) D1704, (b) D1804. ....	115
Figura 65: Imagens do centro das pistas de desgaste das imagens mostradas na Figura 58 obtidas por interferometria de luz branca e tratadas no <i>software</i> MountainsMap: (a) D1704 e (b) D1804. ....	116
Figura 66: Imagens de MEV e ER da pista de desgaste ensaiada com a D1804: (a) valores de EDS no centro da pista, (b-c) ER no centro da pista. ....	117
Figura 67: Perfis médios das pistas de desgaste dos ensaios interrompidos: (a) D1704, (b) D1804, (c) DGC .....	119
Figura 68: As marcas de desgaste contra-corpo dos testes contínuos à esquerda e interrompidos à direita: (a-b) D1704, (c-d) D1804 e (e-f) DCG. ....	120

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Parâmetros de Sinterização Utilizados na Fabricação das Amostras .....	52
Quadro 2: Propriedades Físico-Químicas do Óleo Mineral .....	63
Quadro 3: Parâmetros Operacionais dos Experimentos Tribológicos.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificação das ligas preparadas.....	50
Tabela 2: Valor da posição das bandas D, G, D' e G' das amostras sinterizadas .....	72
Tabela 3: Valor médio da FWHM das bandas D, G, D' e G' das amostras sinterizadas .....	72
Tabela 4: Desempenho mássico do procedimento de extração química da GT com HCl.....	81
Tabela 5: Razão ID/IG e FWHM das amostras sinterizadas versus pós extraídos.....	89
Tabela 6: Desempenho mássico do procedimento de extração química da GT com HF .....	94
Tabela 7: Valores das posições médias das bandas D, G, D' e G' dos pós P1704, P1804, Grafite e Grafeno .....	98
Tabela 8: Características relativas a intensidade da banda G dos diferentes materiais analisados .....	98
Tabela 9: Valor da FWHM das bandas D, G, D' e G' dos pós P1704, P1804, Grafita Comercial e Grafeno .....	101



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- °C – Graus Célsius
- 2D – Bidimensional
- 2D' – Banda 2D' da grafita no espectro Raman em 3248 cm<sup>-1</sup>
- 3D – Tridimensional
- AISI – American Iron and Steel Institute
- Al – Alumínio
- COF – Coeficiente de Atrito (*coefficient of friction*)
- CVD – Deposição química de vapor (*chemical vapor deposition*)
- D – Banda D da grafita no espectro Raman em 1350 cm<sup>-1</sup>
- D – Dispersão Lubrificante
- D' – Banda D da grafita no espectro Raman em 1620 cm<sup>-1</sup>
- D+G – Banda D+G da grafita no espectro Raman em 2950 cm<sup>-1</sup>
- DGC – Dispersão de grafita comercial
- DGT – Dispersão de grafita turbostrática
- DLC – *Diamond-like carbon*
- DRX – Difractometria de Raios X
- E<sub>D</sub> – Intensidade energética da banda D no espectro Raman
- EDS – Energia dispersiva de raios X (*energy dispersion spectroscopy*)
- EL – Energia do Laser
- ER – Espectroscopia Raman
- Fe – Ferro
- Fr – Amostra Sinterizada e Fratura
- FWHM - *Full width at half maximum*
- G – Banda G da grafita no espectro Raman em 1575 cm<sup>-1</sup>
- GC – Grafita comercial
- GT – Grafita turbostrática
- g – grama a
- G' – Banda G' da grafita no espectro Raman em 2700 cm<sup>-1</sup>
- GT – Grafita Turbostrática
- hkl – índices de Miller
- Hz – Hertz

ICSD – *Inorganic crystal structure database*

K, K' – Pontos de Dirac da primeira zona de Brillouin

kV – quilo Volts =  $10^3$  V

L – Liga Primária

l – litro

La – Tamanho do cristalito

m – metro

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MIM – Moldagem por injeção de metal

MO – Microscopia Ótica

MoDTC – Ditiocarbamato de Molibdênio

MP – Matéria-prima

MPa – Mega Pascal =  $10^6$  Pa

N – Newton

P – Pó Extraído

pH – potencial hidrogeniônico

PVD – Deposição física de vapor (*physical vapor deposition*)

rpm – Rotações por minuto

S – Banda S da grafita no espectro Raman em  $2450\text{ cm}^{-1}$

SAED – Difração de elétrons em área selecionada (*selected area electron diffraction*)

sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> – hibridização dos subníveis de energia atômicos 's' e 'p'.

T – Temperatura

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Ti – Titânio

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

V – Vanádio

ZZDP – Dialquiditiofosfato de Zinco

$\Delta G$  – Variação de energia livre de Gibbs

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>24</b>
2.1 LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA VERSUS LUBRIFICAÇÃO HIDRODINÂMICA.....	24
2.2 MATERIAIS À BASE DE CARBONO .....	29
2.3 CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS SOBRE METALURGIA DO PÓ .....	33
2.4 A ESPECTROSCOPIA RAMAN E OS COMPOSTOS DE CARBONO .....	37
2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO APLICA NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	44
<b>3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS.....</b>	<b>47</b>
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	48
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	51
3.3 EXTRAÇÃO QUÍMICA.....	53
<b>3.3.1 Extração Química com Ácido Clorídrico .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3.2 Extração Química com Ácido Fluorídrico .....</b>	<b>57</b>
3.4 CARACTERIZAÇÃO.....	59
<b>3.4.1 Equipamentos de Caracterização .....</b>	<b>59</b>
3.4.1.1 Difractometria de Raios X.....	59
3.4.1.2 Espectroscopia Raman.....	59
3.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
3.4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	60
3.4.1.5 Interferometria de Luz Branca.....	60
<b>3.4.2 Procedimento de Preparação das Amostras .....</b>	<b>61</b>
3.5 EXPERIMENTOS TRIBOLÓGICOS .....	62
<b>3.5.1 Preparação da Dispersão de Grafita Turbostrática em Óleo Mineral.....</b>	<b>62</b>
<b>3.5.2 Ensaio de Durabilidade de Superfície e de Taxa de Desgaste .....</b>	<b>64</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	65
<b>4.1.1 Difractometria de Raios X das amostras sinterizadas .....</b>	<b>65</b>
<b>4.1.2 Espectroscopia Raman das amostras sinterizadas .....</b>	<b>68</b>
<b>4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>76</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS EXTRAÍDOS.....	80
<b>4.2.1 Extração química com ácido clorídrico .....</b>	<b>80</b>
4.2.1.1 Difractometria de Raios X.....	81
4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do Pó Extraído.....	83
4.2.1.2 Espectroscopia Raman.....	87
4.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	91
4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	92
<b>4.2.2 Extração Química com Ácido Fluorídrico .....</b>	<b>93</b>
4.2.2.1 Difractometria de Raios X.....	95
4.2.2.2 Espectroscopia Raman.....	95
4.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	101
4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	103
4.3 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS .....	107
<b>5 SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....</b>	<b>121</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>123</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>124</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por soluções tecnológicas visando aumento do desempenho de sistemas mecânicos referentes à redução do consumo de energia, aumento da vida útil e preservação ambiental, impulsionam a ciência e engenharia de materiais no desenvolvimento de novos materiais que satisfaçam essas exigências cada vez mais rigorosas. A redução do consumo de energia em sistemas mecânicos geralmente está associada à redução do coeficiente de atrito entre os componentes com movimento relativo. O aumento do tempo de vida, por sua vez, exige materiais com maior resistência ao desgaste quando colocados em contato em movimento relativo. Materiais que cumpram esses requisitos de desenvolvimento são ambientalmente aceitos devido ao uso mais racional de recursos ambientais, redução da poluição devido à emissão de gases poluentes ou descartes prematuros, por exemplo. De acordo com Binder (BINDER, 2009) pesquisas na área de ciência e engenharia de materiais desempenham papel relevante nesse cenário na medida em que contribuem para o desenvolvimento de novos materiais para aplicações específicas e no aumento do desempenho de materiais de uso mais frequente nas engenharias.

Desgaste e atrito são reduzidos pela interposição de uma camada de lubrificante entre as superfícies em movimento relativo dos componentes de sistemas mecânicos. Esta interposição separa as superfícies evitando contato entre elas e pode ser realizada por meio de uma fina película fluida, na forma de filmes depositados ou gerados nas superfícies ou incorporados no volume do material como precipitados de segunda fase.

A lubrificação hidrodinâmica atualmente é a forma mais utilizada na redução de atrito e desgaste. Essa técnica é caracterizada pela formação de um filme ou película de fluido lubrificante para separar as superfícies em movimento relativo. Entretanto, o uso de lubrificantes fluidos encontra dificuldades em aplicações com pressão e temperaturas extremas ou naquelas nas quais o lubrificante pode reagir quimicamente ou ainda agir como contaminante. Outros problemas enfrentados pela lubrificação hidrodinâmica estão relacionados ao regime de lubrificação limite devido a paradas de ciclos, não conformidade das superfícies ou impossibilidade de formação de filme lubrificante. Nessas situações ocorre contato entre as superfícies das partes do conjunto mecânico e conseqüentemente desgaste. Esses problemas são minimizados pela adição de aditivos aos óleos lubrificantes para melhorar o seu desempenho em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito. Os aditivos mais promissores são a base de zinco, fosforo, enxofre e molibdênio,

conhecidos comercialmente por dialquilditiofosfato de zinco (ZZDP) e ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC). De acordo com (SPIKES, 2008), esses aditivos reduzem a eficiência dos catalisadores e filtros de bloqueio de gás do sistema de escape do motor e, portanto, os veículos não cumprem as normas de emissão de gases poluentes. Neville *et al* (NEVILLE *et al.*, 2007) comentam sobre os efeitos prejudiciais à saúde humana e poluição ambiental desses aditivos devido à presença de enxofre e fósforo em sua formulação. Estas, entre outras razões, promovem grande interesse na identificação e/ou desenvolvimento de aditivos substitutos ao ZZDP e ao MoDTC e que contenham baixos níveis de enxofre, fósforo e zinco.

A lubrificação sólida é uma alternativa vantajosa nas situações onde a lubrificação hidrodinâmica é deficitária e sua atuação é semelhante a lubrificação hidrodinâmica formando uma camada de lubrificante que impede o contato entre as superfícies dos componentes do sistema mecânico. Lubrificantes sólidos têm sido utilizados em temperaturas extremas, sob cargas elevadas, em ambientes quimicamente reativos, operações sob vácuo, ou seja, nas situações onde a lubrificação hidrodinâmica apresenta limitações. Lubrificantes sólidos também podem ser utilizados como aditivos aos óleos lubrificantes e, numa perspectiva futura, seja possível desenvolver um lubrificante sólido com possibilidade de substituir os aditivos ZZDP e MoDTC. Nesse contexto, a Tribologia tem papel fundamental no enfrentamento desses desafios tecnológicos porque é a ciência que trata de superfícies interagindo em movimento relativo e práticas associadas, ou seja, do atrito, do desgaste e da lubrificação (JOST, 1990).

Em face ao exposto, o tema do presente trabalho faz parte da linha de pesquisa da área tribológica do Laboratório de Materiais (LabMat) do da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) que visa o desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais para lubrificação sólida. Pesquisas mais recentes no LabMat tiveram enfoque em desenvolver materiais compósitos autolubrificantes com alta resistência mecânica, entre as quais destaca-se aqui as Teses de (BINDER, 2009), (HAMMES, 2011) e (KNEWITZ, 2014). Binder (BINDER, 2009) ao desenvolver com sucesso um material auto lubrificante com elevada resistência mecânica observou nódulos de grafita gerados pela dissociação do carbetto de silício (SiC) com características turbostráticas. Consoni (CONSONI, 2014) partindo dos resultados de BINDER, desenvolveu pesquisa na qual estudou a morfologia e a estrutura desses nódulos e os caracterizou solidamente como grafita turbostrática.

Este tipo particular de estrutura é caracterizada pela desordem na sequência de empilhamento das folhas de grafeno que compõe a grafita. Tuinstra e Koenig (TUINSTR; KOENIG, 1970) observaram que o valor da distância interplanar nas estruturas turbostráticas (ou bidimensional) varia de 3,354 Å a 3,7 Å, enquanto o valor na da grafita cristalina (ou

tridimensional) é de 3,354 Å. Esta desordem no espaçamento interplanar favorece a separação das folhas de grafeno por cisalhamento ou por dispersão físico-química em suspensões, em especial aquelas à base de óleo lubrificante, potencializando as propriedades de lubrificação a seco ou como aditivo na lubrificação hidrodinâmica.

Todos os trabalhos citados anteriormente tiveram como objetivo o desenvolvimento de materiais autolubrificantes cujo ineditismo baseou-se em gerar partículas de lubrificante sólido no interior do material por reação entre os componentes da liga durante tratamento térmico de sinterização. Os resultados promissores desses trabalhos foram atribuídos ao projeto da microestrutura do material autolubrificante formada por uma matriz com elevada resistência mecânica contendo nódulos de grafita turbostrática devidamente espaçados e capazes repor de maneira contínua o filme de lubrificante interposto entre as superfícies dos componentes do sistema mecânico. A resistência mecânica da matriz teve grande importância na preservação dos nódulos. Todavia, ainda segundo os autores, a característica turbostrática foi mandatória na obtenção de um baixo coeficiente de atrito, alta durabilidade das superfícies e alta resistência ao desgaste. Assim, diante do desempenho promissor da grafita turbostrática como lubrificante sólido incorporada ao volume do material, foi aventada a possibilidade de estudos complementares prevendo a utilização da grafita turbostrática, na qualidade de lubrificante sólido, isolada da matriz que lhe deu origem.

Com base no exposto, o objetivo geral deste trabalho visa desenvolver uma rota de extração e caracterização da grafita gerada *in situ* pela dissociação do SiC numa matriz de ferro puro durante reação de homogeneização de pós ativada por tratamento térmico de sinterização.

A extração aqui pretendida utilizará uma rota química na qual as amostras sinterizadas serão submetidas ao ataque com ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF), ao final desta etapa, o pó residual será caracterizado de modo a comprovar a obtenção da grafita turbostrática por meio desse processo.

A caracterização do pó residual foi realizada por meio das seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman (ER), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de elétrons em área selecionada (SAED<sup>1</sup>), e medição da distribuição de tamanho de partículas. Já o desempenho das qualidades e propriedades de lubrificação do pó extraído foi avaliado por meios de ensaios tribológicos de durabilidade (*scuffing resistance*) e de taxa de desgaste (*wear rate*).

Para atingir o objetivo geral, será necessário cumprir os seguintes objetivos específicos:

---

<sup>1</sup> A abreviatura em inglês foi preferida em função do seu uso corrente: selected area electron diffraction (SAED).

- ✓ Estudar a variação dos teores do precursor SiC adicionados à liga para obter o maior rendimento possível de grafita turbostrática.
- ✓ Estudar a variação da temperatura de sinterização para obter o maior rendimento possível de grafita turbostrática.
- ✓ Estudar a relação entre diferentes misturas de distribuição de tamanho de partículas de pós elementares para obter o maior rendimento possível de grafita turbostrática.
- ✓ Realizar ensaios tribológicos com o pó extraído para observar o desempenho em relação à redução do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste e aumento da durabilidade das superfícies tribológicas.

Para atingir os objetivos citados, o presente trabalho foi dividido em quatro capítulos, iniciando pela revisão bibliográfica a respeito do estado da arte da lubrificação sólida e da utilização de materiais a base de carbono, na sequência trata-se da importância dos conceitos da termodinâmica na metalurgia do pó e finaliza-se este capítulo comentando sobre as principais técnicas de caracterização de materiais a base de carbono utilizadas no presente trabalho. O segundo capítulo será dedicado aos materiais e métodos empregados na condução dos experimentos laboratoriais. No terceiro capítulo serão discutidos os resultados das caracterizações e dos experimentos tribológicos. A tese encerra-se com as conclusões gerais a respeito dos resultados obtidos com os experimentos e recomendações para trabalhos futuros.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA VERSUS LUBRIFICAÇÃO HIDRODINÂMICA**

Aplicações tribológicas são caracterizadas pela interação entre duas superfícies em movimento relativo gerando atrito e desgaste. De acordo com Hutchings (HUTCHINGS, 1992), atrito é a resistência encontrada por um corpo em movimento sobre outro e desgaste é a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido ao contato e movimento relativo contra corpos sólidos, líquidos ou gasosos. Enquanto o atrito está associado a perdas energéticas, notadamente pela dissipação de calor, o desgaste compromete a precisão dimensional de sistemas mecânicos acelerando os mecanismos de falhas. A forma de reduzir atrito e desgaste é manter as superfícies dos corpos separadas intercalando uma camada de lubrificante que possua menor resistência ao cisalhamento do que as próprias superfícies. Em certos casos o lubrificante separa completamente as superfícies e nenhum contato entre suas rugosidades é formado. Em outros, o lubrificante não impede completamente o contato entre as



rugosidades da superfície, mas reduz significativamente de contato entre elas. Em cada caso há um regime de lubrificação que prevalece e governa o processo de lubrificação na aplicação tribológica. A literatura tipifica quatro<sup>2</sup> regimes de lubrificação a saber: lubrificação hidrodinâmica, lubrificação elastohidrodinâmica, lubrificação mista e lubrificação limite. Considerando '**R**' como a rugosidade média da superfície e '**h**' a espessura média do filme lubrificante entre as duas superfícies, pode-se, de maneira didática, associar estes dois parâmetros com os regimes de lubrificação do seguinte modo:

- (a) quando **h** é muito maior que **R** o regime é de lubrificação hidrodinâmica;
- (b) quanto **h** é pouco maior que **R** o regime é elastohidrodinâmico;
- (c) quanto **h** é da mesma ordem de grandeza de **R** o regime é misto;
- (d) quando **h** tende a zero o regime é de lubrificação limite.

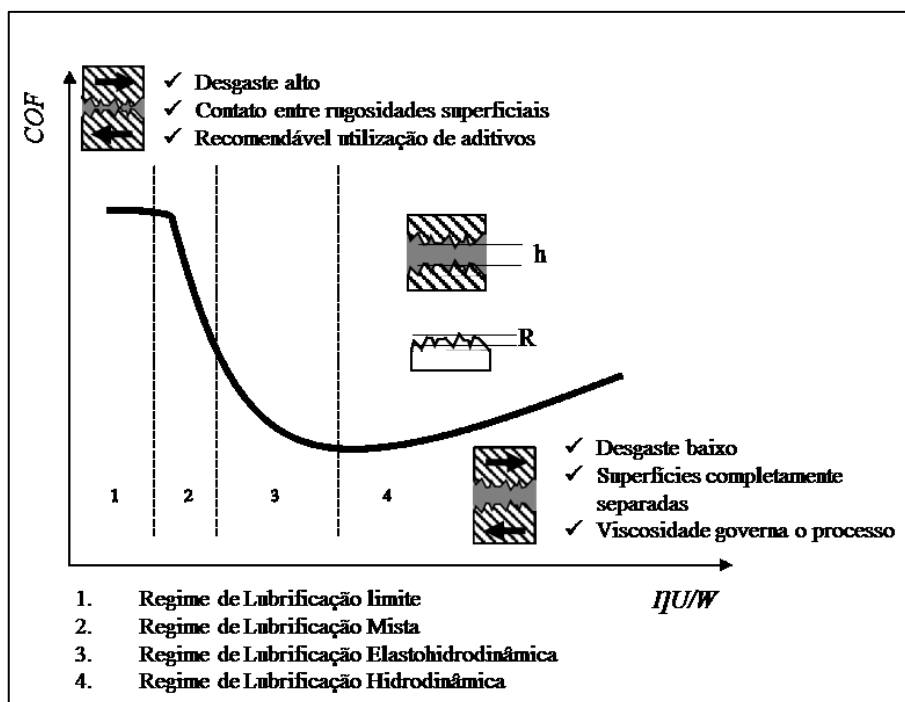
Em outras palavras, na lubrificação hidrodinâmica as duas superfícies estão completamente separadas pelo filme lubrificante. Na lubrificação elastohidrodinâmica e na mista o filme lubrificante não é capaz de separar completamente as superfícies e ocorre eventualmente contato entre os picos de rugosidade superficial. Na lubrificação limite o filme lubrificante é substituído por um filme molecular adsorvido nas superfícies responsável pela separação, todavia, contato entre os picos de rugosidade são mais frequentes podendo ocorrer a formação de junções. Os regimes de lubrificação influenciam significativamente o atrito e desgaste, no regime de lubrificação limite predomina um alto valor do coeficiente de atrito (COF<sup>3</sup>) e de desgaste, enquanto no regime de lubrificação hidrodinâmica esses valores são relativamente mais baixos. A curva de Stribeck apresentada na Figura 1 ilustra bem as características de cada regime. Conhecer o regime de lubrificação no qual um sistema mecânico irá operar é de fundamental importância tanto na escolha do lubrificante como no processo de lubrificação.

---

<sup>2</sup> (HUTCHINGS 1992) inclui o regime misto no regime elastohidrodinâmico.

<sup>3</sup> A abreviatura em inglês foi preferida em função do seu uso corrente: *coefficient of friction* (COF).

Figura 1: Curva de Stribeck



Fonte: adaptado pelo autor de (HUTCHINS, 1992)

Quando o lubrificante é líquido, a principal propriedade que governa o processo de lubrificação é a viscosidade. Trata-se de uma propriedade de estado que fornece a medida da resistência do fluido ao fluxo por cisalhamento (escoamento), ou seja, da sua capacidade de lubrificação. Considerado a interposição de um líquido entre duas superfícies em movimento relativo, a sua viscosidade também fornece a medida da capacidade do líquido em manter as superfícies separadas sob um dado carregamento e velocidade. Adicionalmente, lubrificantes contribuem na transferência de calor, remoção de contaminantes, melhora a eficiência e a vida útil de sistemas mecânicos. Portanto, a escolha do lubrificante adequado pressupõe conhecimentos dos parâmetros de operação do sistema mecânico, como por exemplo, temperatura, carga normal, tipo de movimento, velocidade relativa dos componentes, fontes de radiação, tolerâncias dimensionais, para citar alguns. A viscosidade depende da temperatura, da carga exercida sobre o fluido, da taxa de cisalhamento e da pressão de trabalho, todavia, ela também será influenciada pela origem do lubrificante. De maneira geral, os lubrificantes líquidos são de origem mineral<sup>4</sup> contendo muitas espécies ou cadeias diferentes de hidrocarbonetos, estas cadeias moleculares são responsáveis pelas propriedades e características do lubrificante líquido. Assim, além da viscosidade, lubrificantes possuem outras

<sup>4</sup> Embora haja uma vasta gama de lubrificantes sintéticos.

propriedades e características como por exemplo, inflamabilidade, volatilidade, toxicidade, condutividade térmica. A lista não se esgota com os exemplos citados e pode incluir até questões econômicas como custo de obtenção. Estas observações têm a finalidade de chamar a atenção a respeito das propriedade e características dos lubrificantes líquidos adequadas e vantajosas a determinados sistemas mecânicos, mas, em contrapartida, podem ser consideradas problemáticas em outros. Então, nas situações nas quais os lubrificantes líquidos são deficitários ou problemáticos a alternativa, e em muitos casos a única alternativa, no controle do atrito e desgaste são os lubrificantes sólidos.

Erdemir (ERDEMIR, 2001) comenta sobre a recente introdução de novos lubrificantes e conceitos modernos de lubrificação sólida para alcançar maior lubricidade e vida útil em aplicações tribológicas rigorosas. Lubrificantes sólidos têm sido utilizados com sucesso em uma variedade de aplicações de engenharia. Citando diversas pesquisas na área de lubrificação sólida, Erdemir (ERDEMIR, 2001) destaca aplicações de filmes carbonáceos produzidos por craqueamento catalítico contendo gás de carbono; tecnologias e deposição de revestimentos autolubrificantes via deposição física de vapor (PVD<sup>5</sup>) e deposição química de vapor (CVD<sup>6</sup>); filmes multifuncionais nanocompósitos produzidos por pulverização catódica; tratamentos de superfícies duplex/multiplex e revestimentos multicamadas com capacidades autolubrificantes; por fim, recente introdução de revestimentos chamados de adaptativos, eficazes em uma ampla gama de temperatura e pressão. Recentemente no Brasil De Mello *et al* (DE MELLO et al., 2011) e (DE MELLO et al., 2013) apresentaram uma rota de processamento para obter uma dispersão de partículas discretas de lubrificante sólido no volume de aços sinterizados de elevada resistência mecânica produzidos via moldagem por injeção de metal (MIM). Esta nova rota foi obtida pela formação *in situ* de nódulos de grafita turbostrática por meio da dissociação do precursor SiC misturado ao pó da matriz metálica durante a preparação da matéria-prima. Em suma, todos esses recentes desenvolvimentos em atendimento a demandas por desempenhos cada vez mais elevados em aplicações severas coloca em evidência o estado da arte em pesquisas científicas sobre a lubrificação sólida.

Lubrificantes sólidos podem ser utilizados em temperaturas extremas, sob altas cargas, sob vácuo, em ambientes quimicamente ou fisicamente reativos e/ou radioativos, processos nos quais o lubrificante líquido possa ser considerado contaminante. Nesses exemplos de ambientes ou condições de aplicações os lubrificantes sólidos podem ser a única escolha para controlar o

---

<sup>5</sup> Physical Vapor Deposition (PVD)

<sup>6</sup> Chemical Vapor Deposition (CVD)

atrito e o desgaste. Lubrificantes sólidos quando interpostos entre superfícies deslizantes funcionam de maneira semelhante aos líquidos devido à baixa resistência ao cisalhamento da estrutura constituinte do material lubrificante. Outra semelhança é a sensibilidade às variações das condições físico-químicas do ambiente de aplicação. De toda sorte, há uma ampla variedade de tipos e formas de aplicações disponíveis de lubrificantes sólidos. Os tipos mais tradicionais são sólidos lamelares (grafita, dissulfeto de molibdênio, ácido bórico, nitreto de boro hexagonal) e metais moles (chumbo, estanho, ouro, prata, etc). Todavia, há revestimentos de materiais poliméricos autolubrificantes (politetrafluoretileno, poliamidas, polietileno) utilizados na forma como produzidos ou filme finos. A tecnologia de fabricação destes filmes finos inclui pulverização sobre a superfície e posterior consolidação em altas temperaturas. Por fim, revestimentos e estruturas compósitas autolubrificantes (DLC<sup>7</sup>; carbetos e nitretos de Ti, Al e V; filmes finos de MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub>; etc) são utilizados em aplicações onde se exige filmes muito duros, muito resistentes ao desgaste e com baixo COF. As técnicas de aplicações destes últimos incluem tecnologias como PVD, CVD e pulverização catódica. De forma muito sucinta é possível perceber a grande variedade de tipos, formas de aplicação e utilização, processos de produção e do todo avanço tecnológico envolvido no desenvolvimento da lubrificação sólida. Portanto, há um vasto e riquíssimo campo de exploração concernente ao aperfeiçoamento futuro de soluções para aplicações tribológicas desafiadoras. Dentre elas, a lubrificação sólida por meio de materiais com estrutura lamelar ainda continua sendo uma alternativa promissora pertencente a este campo exploratório como será visto a seguir.

Lubrificantes sólidos lamelares são a classe mais estudada por cientistas e amplamente utilizada pela indústria, os exemplos mais comuns são materiais inorgânicos como grafita, dissulfeto de molibdênio, nitreto de boro hexagonal, sulfetos, selenetos e teluretos de (molibdênio, tungstênio, nióbio, tântalo e titânio) e ácido bórico (ERDEMIR, 2001). (ERDEMIR, 2001) *apud* (SINGER 1992) descreve três modelos pelos quais duas superfícies podem deslizar uma sobre a outra: (a) deslizamento interfilmes; (b) fluxo intrafilmes e (c) deslizamento interface. No primeiro caso o lubrificante está aderido às duas superfícies, no segundo o lubrificante está interposto entre as superfícies e no terceiro apenas uma superfície está revestida. Apesar destes três modos pela qual o deslizamento possa ocorrer, o mecanismo de lubrificação envolverá o cisalhamento entre as lamelas constitutivas da estrutura do material. Estruturas lamelares dotadas de fortes ligações atômicas (covalentes ou iônicas) entre os átomos que compõe as lamelas e de fracas ligações (van der Waals ) interlamelares apresentam

---

<sup>7</sup> Diamond-Like Carbon (DLC)

características lubrificantes promissoras. Quando materiais lubrificantes com estas características são interpostos entre superfícies deslizantes ocorre as quebras das ligações fracas esfoliando as lamelas na direção paralela ao deslizamento. Esta esfoliação é responsável pela redução do atrito pois promove o deslizamento de uma lamela sobre a outra evitando o contato entre as superfícies dos pares tribológicos. As fortes ligações interatômicas em cada lamela conferem a esses sólidos uma resistência no plano muito alta, esta característica confere maior vida útil da lamela esfoliada e menor desgaste superficial durante o deslizamento. Sob certas operações, as lamelas esfoliadas são misturadas às partículas de desgaste (*debris*) e incorporadas via deformação plástica e/ou reações físico-químicas às superfícies dos pares tribológicos formando uma tribocamada de resistência mais elevada em relação à superfície original. A combinação da formação da tribocamada como a reposição do lubrificante sólido também contribui tanto para o baixo COF quanto para a redução do desgaste (ERDEMIR, 2001), (MIYOSHI, 1996), (MIYOSHI, 2000), (MIYOSHI, 2001).

Nos trabalhos de DE MELLO *et al* (DE MELLO et al., 2013) e (DE MELLO et al., 2011) foi observado coeficiente de atrito com valor de 0,04 em ensaios lubrificados a seco durante o desenvolvimento de um material autolubrificante. O lubrificante sólido testado foi a grafita gerada *in situ* na matriz metálica por meio da dissociação do SiC. Esse valor de coeficiente de atrito pode ser atribuído a regime de superlubricidade conforme explica BERMAN *et al* (BERMAN et al., 2015).

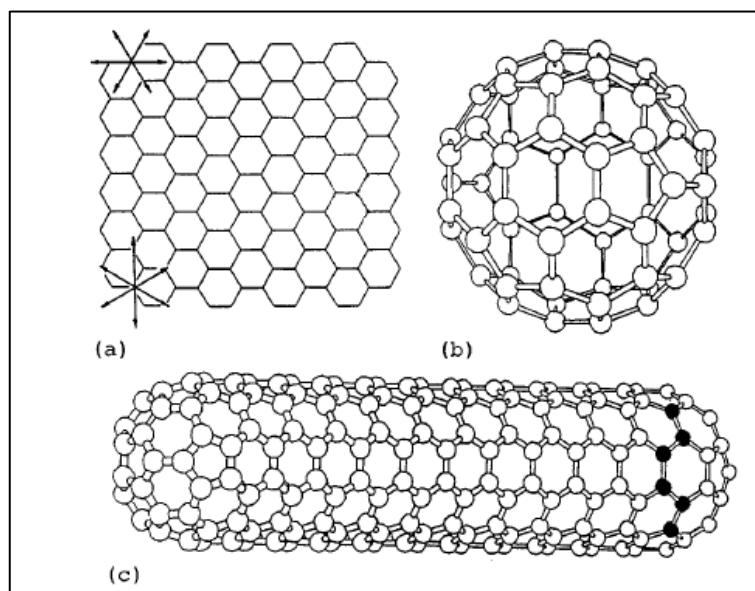
Em consonância ao objetivo geral do presente trabalho, será dada maior relevância às propriedades e características da grafita na qualidade de lubrificante sólido no próximo capítulo. Antes, porém, é oportuno tecer algumas observações com relação as desvantagens dos lubrificantes sólidos. Em geral são maus condutores de calor; dependendo do ambiente e das condições de contato os valores do COF podem ser altos ou flutuar significativamente; e a reposição é mais difícil em relação aos lubrificantes líquidos. Oxidação e degradação relacionadas ao envelhecimento podem ocorrer com dicalcogênios de metais de transição. Quando sujeitos a ambientes com temperaturas elevadas ou oxidativas podem sofrer mudanças estruturais ou químicas irreversíveis gerando subprodutos abrasivos.

## 2.2 MATERIAIS À BASE DE CARBONO

Dressalhaus (DRESSELHAUS, 1997) comenta sobre a atratividade no estudo e no desenvolvimento em pesquisas sobre o carbono, muito embora este elemento já venha sendo

estudado há muito tempo. Segundo ela, nas décadas recentes ocorreram grandes avanços em pesquisas sobre novas estruturas e propriedades do carbono, destacando o interesse pela estrutura da grafita e exemplificando tais avanços por meio da descoberta e a notoriedade dos nanotubos e fullerenos conforme ilustrados na Figura 2. Embora, com todo esse avanço, a autora encoraja esforços contínuos pela síntese, desenvolvimento e aplicações de materiais à base de grafita por meio de métodos de caracterização mais sensíveis e pela utilização da simulação computacional.

Figura 2: Formas alotrópicas do carbono. (a) estrutura hexagonal do carbono (honeycomb); (b) fullereno; (c) nanotubo de carbono



Fonte: (DRESSELHAUS 1997, p. 4)

O carbono desperta grande interesse devido à possibilidade de se unir atômica e molecularmente de várias formas, conhecida por alotropismo ou poliformismo, derivada de sua capacidade de hibridização  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Grafita, diamante, grafeno, fullereno, nanotubos de carbono, entre outras, são todas estruturas compostas inteiramente por carbono e apresentam propriedades físicas e químicas diferentes. O diamante é extremamente duro e com baixa condutividade elétrica enquanto que a grafita é mole e apresenta alta condutividade elétrica em direções cristalográficas preferenciais, a diferença entre ambos está apenas na organização da estrutura cristalina. Enquanto no diamante os átomos de carbono apresentam somente ligações covalentes numa estrutura tetraédrica. A grafita é formada por uma estrutura tridimensional de lamelas (planos, camadas, folhas, etc) empilhadas uma sobre as outras numa sequência ABAB conforme ilustra a Figura 3 (a). Cada lamela é disposta em uma rede hexagonal de átomos de

carbono, semelhante a um favo de mel (*honeycomb*), ligados covalentemente (DRESSELHAUS, 1997). As ligações interlamelares são do tipo Van der Waals, considerada uma ligação fraca que decai com o aumento da distância interlamelar. Segundo Tuinstra e Koenig (TUINSTRÁ; KOENIG, 1970), em grafitas cristalinas (grafita tridimensional ou 3D) a menor distância interatômicas dos átomos que compõe as lamelas é de 1,42 Å enquanto a distância entre planos consecutivos é de 3,354 Å. Ainda segundo os autores, há um outro tipo de grafita no qual a distância entre as ligações covalentes é preservada em 1,42 Å, enquanto a distância entre as lamelas varia aleatoriamente entre 3,354 a 3,700 Å. Essa variação causa redução na densidade de empacotamento das lamelas alterando a estrutura cristalina tridimensional para bidimensional definida como turbostrática (grafita bidimensional ou bicamada ou ainda 2D) conforme ilustrada na Figura 3 (b).

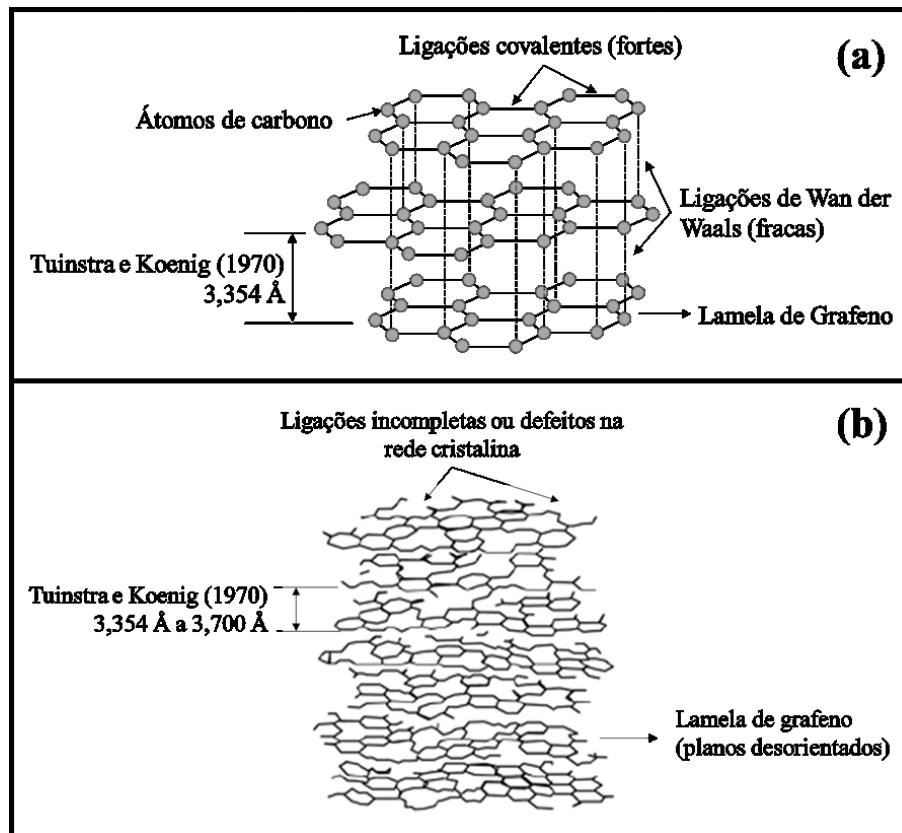
Segundo Erdemir (ERDEMIR, 2001), grafita é um exemplo de sólido lamelar com propriedades lubrificantes que provê baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste. É um material inorgânico, natural<sup>8</sup>, mole, abundante na natureza, de baixo custo e amplamente usado em muitas aplicações industriais. Savage (SAVAGE, 1948) desenvolveu método experimental para avaliar a capacidade de lubrificação da grafita. Segundo o autor, a estrutura lamelar é essencial, mas não suficiente, para explicar a característica lubrificante da grafita. De fato, as ligações de Van der Waals conferem baixa resistência ao cisalhamento das lamelas, entretanto, a resistência ao cisalhamento é dependente da atmosfera na qual a grafita é testada.

Experimentos em diferentes atmosferas comprovaram que a característica lubrificante não é intrínseca à grafita, mas dependente de filme molecular adsorvido nas lamelas, em especial filme de vapor d'água. O vapor d'água adsorvido nas lamelas é o responsável pela redução da resistência ao cisalhamento, portanto, pela capacidade de lubrificação. Esta dependência inviabiliza a utilização da grafita em aplicações sob vácuo ou em ambientes com temperaturas entre 200 a 300 °C mesmo sob pressão atmosférica. Em ambos os casos, a progressiva redução da capacidade de lubrificação é devida da perda de água adsorvida entre as lamelas (SEMENOV, 2007). Contudo, grafita é um material que oferece boa resistência química na presença de ácidos e bases. Além de tudo, é muito versátil quanto as formas de utilização, as mais comuns são em pó, corpo sólido, filme fino, fase componente em materiais compósitos, dispersão coloidal em aerossóis, óleos e graxas.

---

<sup>8</sup> A grafita também pode ser sintetizada industrialmente por meio de tratamento térmico do coque de petróleo (SEMENOV, 2007).

Figura 3: Ilustração esquemática das estruturas cristalinas; (a) grafita cristalina ou 3D e (b) grafita turbostrática ou 2D



Fonte: adaptado pelo autor de (ERDERMIR, 2001) e (DRESSELHAUS, 1997)

A grafita, entre tantas aplicações, é um lubrificante sólido e, portanto, apresenta vantagens e desvantagens já apresentadas em relação aos lubrificantes líquidos. Pesquisas recentes no LabMat foram capazes de caracterizar e testar a grafita turbostrática em materiais autolubrificantes na forma de partícula de segunda fase no volume do material desenvolvido. Binder (BINDER, 2009) obteve sucesso ao desenvolver uma liga ferrosa com nódulos de grafita derivados do precursor SiC. Estes nódulos são formados no seio da matriz metálica na forma de partículas ou precipitados de segunda fase durante reação de homogeneização ativada durante ciclo térmico de sinterização. Naquela oportunidade, (BINDER, 2009) estava interessado na obtenção de um material autolubrificante com elevada resistência mecânica. Os trabalhos de (DE MELLO et al., 2011), (DE MELLO et al., 2013) e (BINDER et al., 2010) comprovaram a performance elevada do material autolubrificante desenvolvido no LabMat. O projeto microestrutural desse material autolubrificante é constituído de uma matriz metálica de elevada resistência mecânica com reservatórios (nódulos) de lubrificante dispersos no volume do material. A reposição do lubrificante é realizada pela esfoliação das lamelas da grafita contida nos nódulos. A menor a resistência ao cisalhamento das lamelas favorece esfoliação e



consequentemente o reabastecimento do lubrificante. Nas análises de caracterização via espectroscopia Raman, das pistas de desgaste obtidas nos experimentos dos trabalhos citados, foi identificada a grafita turbostrática. De fato, a maior distância interlamelar da grafita turbostrática reduz a força da ligação de Van de Waals que as mantêm unidas em relação a estrutura da grafita 3D. Essa maior distância facilita a adsorção de filmes moleculares entre as lamelas de grafeno. A combinação da redução da força de ligação interlamelar e filmes moleculares adsorvidos reduz a resistência ao cisalhamento entre as lamelas conferindo à grafita turbostrática melhor capacidade de lubrificação em relação a grafita 3D. BINDER (BINDER, 2009) obteve valor de coeficiente de atrito em materiais auto lubrificantes a seco igual a 0,05. Este desempenho tribológico foi atribuído às características turbostráticas dos nódulos de grafita gerados in situ na matriz ferrosa do material atotolubrificante. KUMAR et al (KUMAR et al., 2011) conseguiram observar valor igual 0,002 para coeficiente de atrito durante ensaios tribológicos utilizando grafita turbostrática sob atmosfera controlada. A caracterização definitiva destes nódulos como turbostráticos foi realizada posteriormente por (CONSONI, 2014). O conjunto destes e outros trabalhos de pesquisa no LabMat oportunizaram avanços em pesquisas e desenvolvimento de rotas de processamento para a extração da grafita turbostrática com o intuito de utilizá-la como lubrificante sólido e/ou como aditivo disperso em lubrificantes líquidos.

### 2.3 CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS SOBRE METALURGIA DO PÓ

A Metalurgia do Pó desempenha papel fundamental no atual estado do desenvolvimento tecnológico de materiais e componentes mecânicos com o mais alto desempenho. (KLEIN et al., 2015) relacionam o alto desempenho esperado por um material ou componente à sua microestrutura e, segundo os autores, aplicações específicas requerem materiais com microestruturas específicas. Neste sentido, a metalurgia do pó apresenta a vantagem de poder projetar, controlar e adaptar microestruturas em função das exigências requeridas numa dada aplicação e, para exemplificar, os autores discutem rotas de obtenção de materiais autolubrificantes com elevada resistência mecânica. Este tipo de material requer uma microestrutura muito específica composta de pelo menos duas fases, a matriz com elevada resistência mecânica, e o lubrificante sólido com baixa resistência ao cisalhamento.

Este papel fundamental da metalurgia do pó nos dias atuais foi previsto, de certa forma, por (GERMAN, 1994) quando notabilizou o futuro promissor da metalurgia do pó. Naquela

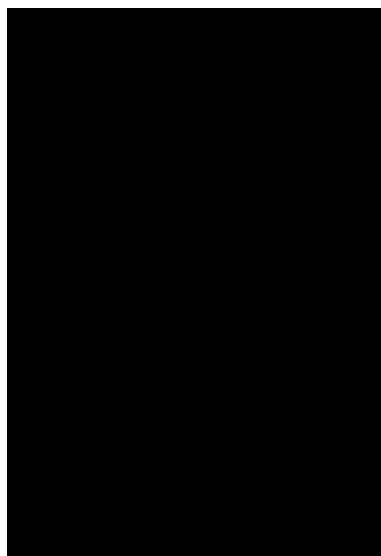
época o autor fez referências às novas oportunidades de pesquisa na área da metalurgia do pó colocando em destaque o desenvolvimento de: (a) ligas magnéticas de solidificação rápida; (b) novas ligas aeronáuticas; (c) melhoramento de materiais compósitos e estruturas de ultra-elevada resistência com microestruturas em escala cada vez menores.

A metalurgia do pó tradicionalmente pode ser dividida em quatro etapas como mostrado na Figura 03:

- a) Preparação da matéria-prima;
- b) Compactação;
- c) Sinterização;
- d) Calibração ou ajuste dimensional.

Resumidamente, a preparação da matéria-prima envolve a mistura de pós com forma, tamanho e distribuição de tamanho de partículas. A natureza do pó pode ser metálica, cerâmica ou polimérica e pode ainda encontrar-se no estado puro ou ligado. A segunda etapa é a compactação, nela é dada forma à peça geralmente chamada de compactado verde. Já na etapa de sinterização ocorrerão as reações físico-químicas responsáveis pelas transformações micro e macroestrutural no compactado verde. Ao final do processo de sinterização pode se obter uma peça ou componente poroso ou completamente denso de materiais cerâmicos, metálicos ou compósitos, corroborando ainda mais a versatilidade da metalurgia do pó. A última etapa é a de calibração ou ajuste dimensional, embora as peças obtidas pela metalurgia do pó apresentem dimensões próximas às requisitadas no projeto das peças, ajustes são necessários para garantir a qualidade da precisão dimensional (GERMAN, 1994).

Figura 4: Esquema das principais etapas do processo de metalurgia do pó



As transformações microestruturais são governadas pela termodinâmica na medida em que componentes e elementos presentes na mistura do pó da matéria-prima reagem quimicamente na direção do equilíbrio termodinâmico em função dos parâmetros do processo. Portanto, dada uma condição inicial e parâmetros de processo é possível prever termodinamicamente: (a) o momento de interrupção do processo em função da microestrutura (propriedades) desejadas; (b) as possíveis reações químicas do material com a atmosfera e a câmara do forno; (c) a evolução microestrutural que o material irá experimentar ao longo do tempo. Assim, o aumento do desempenho dos materiais por meio do projeto de sua microestrutura e até mesmo a descoberta de novas aplicações e/ou materiais requer domínio dos conceitos da termodinâmica (KLEIN et al., 2015)

As variáveis ou parâmetros de processo que mais contribuem com as reações químicas envolvidas durante tratamento térmico de sinterização segundo (THUMMELER, F.; OBERACKER, 1993) são:

- a) Temperatura da câmara de sinterização;
- b) Tempo na temperatura de sinterização;
- c) Forma, tamanho e distribuição de tamanho das partículas do pó das matérias-primas;
- d) Composição química do pó elementar;
- e) Atmosfera de sinterização.

De acordo com Klein *et al* (KLEIN et al., 2015) as reações químicas mais comuns durante tratamento térmico de sinterização podem ser resumidas como segue:

- Dissolução de elementos de ligas na matriz formando soluções sólidas;
- Dissociação de compostos e dissolução de elementos químicos liberados pela dissociação;
- Formação de novas fases ou compostos devido a reações entre pós de partícula de distintos componentes;
- Reações entre o compactado verde e espécies químicas presentes na atmosfera de sinterização;
- Sublimação, evaporação e condensação resultando em contaminação de amostras e da zona quente do forno.

Com base no exposto acima, neste trabalho interessa abordar a dissociação de compostos e dissolução de elementos químicos liberados pela dissociação. Seja um composto

AB no qual pelo menos um dos elementos forma solução sólida com uma matriz metálica M. O sistema inicial é formado por duas fases, pó do composto AB misturado ao pó da matriz M. O sistema está em equilíbrio quando não são observadas reações entre o soluto, composto AB, e o solvente, matriz M, para uma dada condição de temperatura, pressão e atmosfera. Para efeitos de simplificação, será considerada pressão constante e atmosfera inerte, assim a reação é ativada apenas pela variação de temperatura. A energia livre do estado inicial,  $\Delta G_0$ , é formada pela soma das energias livres do composto AB mais a energia da matriz M.

O sistema é então submetido a uma temperatura  $T_1$  maior do que a inicial  $T_0$ . Considerando  $\Delta G_1$  como a soma das energias livres dos elementos A e B e da matriz M na temperatura  $T_1$ , a reação de dissociação ocorrerá espontaneamente, havendo tempo suficiente, se  $\Delta G_1$  for menor que  $\Delta G_0$ . Dito de outra forma, a reação de dissociação ocorre na direção da redução da energia livre por meio da transformação do sistema. Neste exemplo, a transformação ocorrida foi a dissociação do composto AB nos elementos A e B. Pode haver diversos resultados durante a dissociação, os mais comuns são: elementos A e B dispersos na matriz M ou um elemento disperso na matriz e o outro dissolvido na matriz (KLEIN et al., 2015).

O artigo de (KLEIN et al., 2015) (2014) e as Teses de (BINDER, 2009) e (KNEWITZ, 2014) analisam a dissociação do SiC numa matriz ferrosa a fim de se obter um material autolubrificante com elevada resistência mecânica. A fase lubrificante é formada pela grafita dissociada na forma de nódulos, enquanto a resistência mecânica é melhorada pelo silício em solução sólida na matriz ferrosa. O estudo das transformações termodinâmicas nestes trabalhos foi fundamental na definição das condições ótimas de temperatura, tempo, teor do precursor SiC, teor de elementos de liga adicionais e na composição da atmosfera do forno. A combinação dessas condições proporcionou produzir um material autolubrificante com microestrutura otimizada visando melhor desempenho tribológico e mecânico.

Nesta tese em particular, há o interesse em isolar uma fase formada por meio de reação química de homogeneização ativada termicamente entre dois componentes. Nesse sentido, a Termodinâmica teve um papel relevante no seu desenvolvimento pois ajudou no estudo e no entendimento das relações entre a composição química da liga, temperatura e tempo de sinterização e distribuição de tamanho de partículas com vistas a combinar esses fatores na obtenção do maior rendimento de produção da fase desejada.

## 2.4 A ESPECTROSCOPIA RAMAN E OS COMPOSTOS DE CARBONO

A espectroscopia Raman é uma técnica muito útil na caracterização de materiais à base de carbono, pois é capaz de identificar tipos de ligações e, conseqüentemente, revelar as diferenças polifórmicas do carbono e fornece informações sobre o grau de desordem da estrutura cristalina. A caracterização Raman de materiais carbonosos teve início com (TUINSTRÁ; KOENIG, 1970), quando publicaram o espectro Raman de um monocristal de grafita exibindo alinhamento único característico em  $1.575 \text{ cm}^{-1}$ . Em grafita policristalina os autores observaram outra banda em  $1.355 \text{ cm}^{-1}$ , cuja existência estaria associada ao aumento da desordem da estrutura cristalina ou a diminuição do tamanho do cristalito da grafita. Desde de então, muitos esforços têm sido dispensados na caracterização de materiais grafiticos via espectroscopia Raman. Neste sentido, julga-se importante abordar de forma sintética aspectos gerais da espectroscopia Raman como técnica analítica de caracterização dos modos normais de vibração da rede cristalina da grafita. Para uma visão mais completa do fenômeno físico e da importância desta técnica na caracterização de materiais a base de grafita, recomenda-se iniciar os estudos a partir dos seguintes artigos: (TUINSTRÁ; KOENIG, 1970), (VIDANO et al., 1981), (CHIEU; DRESSELHAUS; ENDO, 1982), (BARANOV, A. V., BEKHTEREV, A.N., BOBOVICH, Y. S., PETROV, 1987), (DORIA; ITALIA, 1997) (THOMSEN; REICH, 2000), (SAITO et al., 2002).

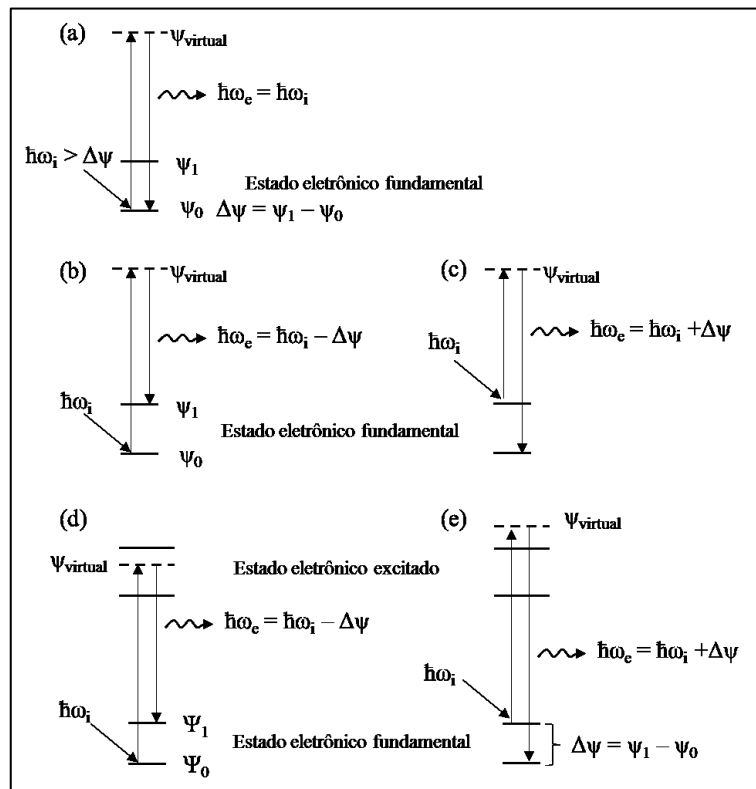
A espectroscopia Raman mede modos normais de vibração de uma rede cristalina a partir do espalhamento de uma luz monocromática (fóton) incidente sobre a estrutura do material. A energia da luz espalhada difere da energia da luz incidente numa fração proporcional à energia de vibração da rede cristalina. Em outras palavras, a frequência da luz espalhada difere da frequência da luz incidente na proporção da frequência do modo normal de vibração da rede cristalina. O processo que governa esse fenômeno é definido como espalhamento Raman.

Há duas naturezas de espalhamento de elétrons, o elástico e o inelástico. No espalhamento elástico ou Rayleigh, ilustrado na Figura 5 (a), o módulo das energias incidente e espalhada são iguais, ou seja, não ocorre alteração entre a energia incidente e espalhada devido à interação com modos normais de vibração da rede cristalina do material. O espalhamento Raman é definido como inelástico quando o fóton incidente interage com movimento vibratório da rede cristalina (fônons) espalhando ou excitando um elétron que ganha ou perde um *quantum* de energia equivalente ao modo normal de vibração da rede cristalina do material. Dito de outra

forma, a diferença das energias incidente e espalhada está associada com a criação (processo Stokes) ou aniquilação (processo anti-Stokes) de modos vibracionais ou fônons de um material como apresentado na Figura 5 (b) e (c) respectivamente.

A Figura 5 (d) e (e) mostra o espalhamento considerado ressoante, ou seja, quando o elétron excitado pelo fóton incidente é espalhado para um nível real (ou eletrônico) do sistema. No espalhamento não ressoante o elétron é espalhado para um nível intermediário do sistema como indicado na Figura 5 (b) e (c).

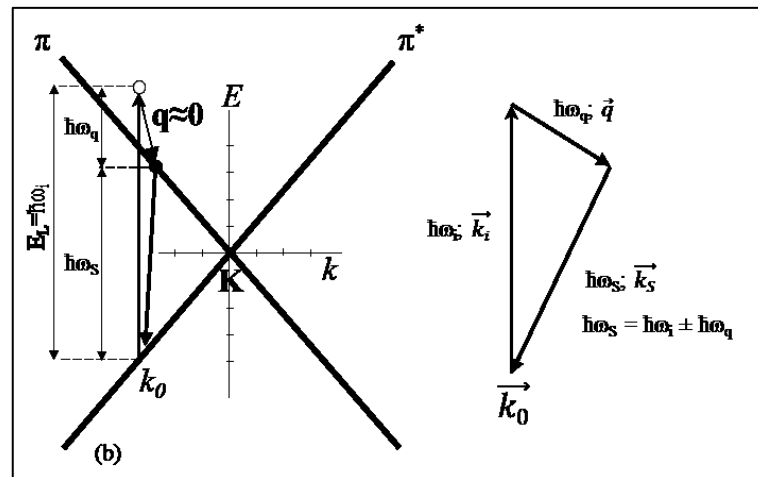
Figura 5: (a) Espalhamento elástico ou Rayleigh não ressoante, (b) Espalhamento inelástico Stokes não ressoante, (c) Espalhamento inelástico anti-Stokes não ressoante, (d) Espalhamento inelástico Stokes ressoante, (e) Espalhamento inelástico anti-Stokes ressoante



Fonte: adaptado pelo autor de (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003)

Espalhamento Raman ressoante de primeira ordem apresentado na Figura 6 ocorre quando um fóton de radiação incidente ( $E_L$ ) é absorvido por um elétron em um nível de energia  $\psi_0$  e então excitado para um nível de energia  $\psi_1$  criando um par elétron-buraco. Em seguida o elétron é espalhado por fônons com vetor de onda ( $\vec{q}$ ) nulo. Durante esse processo um fônon pode ser criado (Stokes) ou destruído (anti-Stokes). Por fim o par elétron-buraco se recombina e o elétron retorna para o nível de energia inicial  $\psi_0$  emitindo um fóton espalhado ( $\hbar\omega_S$ ) acrescentado da energia do fônon criado ou destruído.

Figura 6: Espalhamento Raman ressoante de 1ª ordem: Stokes  $\hbar\omega_S = \hbar\omega_i - \hbar\omega_q$ ; AntiStokes  $\hbar\omega_S = \hbar\omega_i + \hbar\omega_q$



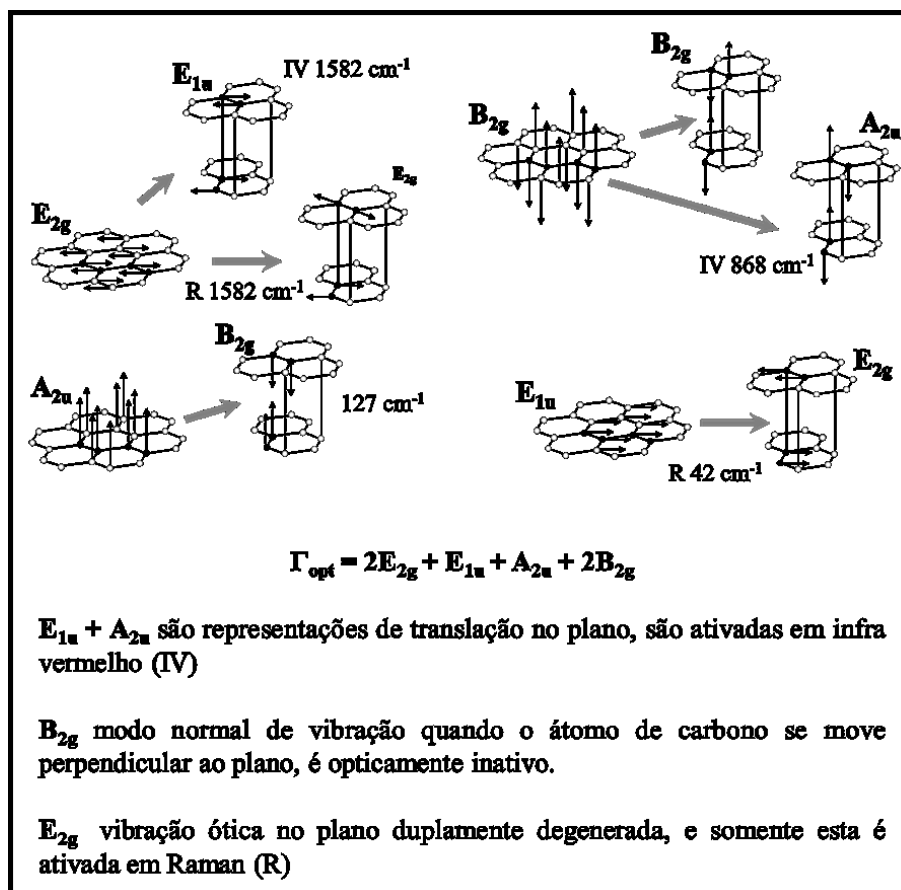
Fonte: Adaptado pelo autor de (THOMSEN; REICH, 2000)

Em monocristais perfeitos de grafita todas as células unitárias da rede cristalina vibram com a mesma fase, ou seja, de modo totalmente simétrico com a estrutura de vibração do cristal. A Figura 7 ilustra como os modos<sup>9</sup> normais de vibração da rede podem ser decompostos em quatro componentes de fônons óticos, contudo, somente o modo  $E_{2g}$  é ativado em Raman. Quando um fóton incide sobre a rede cristalina do monocristal ele sofre um espalhamento considerado ressoante de primeira ordem tal como mostrado na Figura 6. O fóton é, então, espalhado com a frequência dos fônons da estrutura vibracional do cristal. Quando o elétron excitado ocupa um estado eletrônico real da banda de condução, a intensidade da energia espalhada aumenta várias ordens de grandeza. Como o modo de vibração  $E_{2g}$  está associado a deslocamentos intraplanares, o espalhamento ressoante dá origem a uma banda de alta intensidade centrada em  $1575\text{ cm}^{-1}$ , denominada de banda G e considerada a assinatura no espectro Raman de materiais grafiticos. Além disso, (TUINSTRA; KOENIG, 1970) observaram, em outros materiais grafiticos, uma banda centrada em  $1350\text{ cm}^{-1}$  além da onipresente banda em  $1575\text{ cm}^{-1}$ . Como não se tratavam de monocristais perfeitos, os autores atribuíram o surgimento dessa banda a defeitos na rede cristalina ou a efeito de bordas em materiais policristalinos, ambos os casos configuram certo tipo de desordem estrutural, uma vez que a espectroscopia Raman é sensível à simetria e à vibração da estrutura cristalina (ou molecular). Os autores atribuíram a origem dessa banda a um novo tipo de modo de vibração,  $A_{1g}$ , ativado em Raman. A explicação foi baseada na sensibilidade da espectroscopia Raman à

<sup>9</sup> Esses modos de vibração são dedutíveis através da Teoria de Grupos. No caso do grafita o grupo espacial é o  $P6_3mmm (D^4_{6h})$ .

quebra de simetria vibracional devido a mudanças estruturais. Entretanto, trabalhos posteriores detectaram caráter dispersivo<sup>10</sup> na banda D, ou seja, suas posições dependem da energia do laser incidente. Diante desse comportamento a explicação dada por KOENIG e TUINSTRA para a origem da banda D não foi suficientemente robusta, então, um novo modelo de espalhamento Raman deveria ser considerado para explicar o surgimento da banda D.

Figura 7: Modos normais de vibração da grafita. R refere-se a ativo em Raman e IR ativo em infra-vermelho.



Fonte: adaptado pelo autor de (REICH, S; THOMSEN, 2004)

BARANOV *et al* (1987) propõe o modelo de espalhamento Raman com dupla ressonância para explicar o surgimento da banda D. Nos anos de 1998 e 1999 (POCSIK *et al.*, 1998) e (MATTHEWS; PIMENTA, 1999) complementam o trabalho de BARANOV *et al* ao relacionar a banda D a um ramo ótico específico associado ao modo  $E_{2g}$ . Por fim, o modelo Raman com dupla ressonância para explicar o surgimento da banda D foi completado com os trabalhos de (THOMSEN; REICH, 2000), (PIMENTA *et al.*, 2007) e (SAITO *et al.*, 2002). O modelo da dupla ressonância segundo THOMSEM e REICH ocorre em quatro etapas. No início

<sup>10</sup> Este efeito dispersivo não ocorre com a banda G.



um elétron ocupando a banda de valência ( $\pi$ ) na posição  $\vec{k}_0$  da primeira zona de Brillouin é excitado por um fóton com energia  $\hbar\omega_i$  para a banda de condução ( $\pi^*$ ) criando um par elétron-buraco. O processo é ressoante porque o elétron ocupa dois estados eletrônicos reais do sistema. Na sequência o elétron cria na rede um fônon com energia  $\hbar\omega_q$  e vetor de onda  $\vec{q}$  e pelo princípio da conservação do *momentum* o elétron é espalhado inelasticamente para a posição  $\vec{k}_1$  ( $\vec{k}_0 - \vec{q}$ ) ainda na banda de condução, esse espalhamento também é ressoante. O elétron é, então, espalhado elasticamente de volta para a posição  $\vec{k}_0$  por um defeito (seta tracejada) ocupando um estado virtual do sistema, este espalhamento é não ressoante. Por fim, o elétron se recombina com o buraco retornando para banda de valência emitindo um fóton com energia  $\hbar\omega_s$ . Essa energia deriva dos vetores de onda variáveis dentro da primeira zona de Brillouin nos sólidos e conduz para um forte sinal Raman que aumenta com o aumento da desordem e é representado pela banda D ( $E_D = \hbar\omega(D) + \hbar\omega_s$ ) conforme esquematizado na Figura 8 (b).

O processo descrito é caracterizado com intervalo, pois, conecta níveis de energia nos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin. Há, no entanto, processos de espalhamento de dupla ressonância apresentados na Figura 8 (a) que ocorrem no mesmo ponto de Dirac (K ou K') e são caracterizados como intravale dando origem a banda D'. Há ainda, um processo de dupla ressonância mostrado na Figura 8 (c) no qual o elétron é espalhado inelasticamente por dois fônons com *momentum* opostos dando origem a banda G'. A banda G' tem algumas características importantes que merece um tratamento reservado.

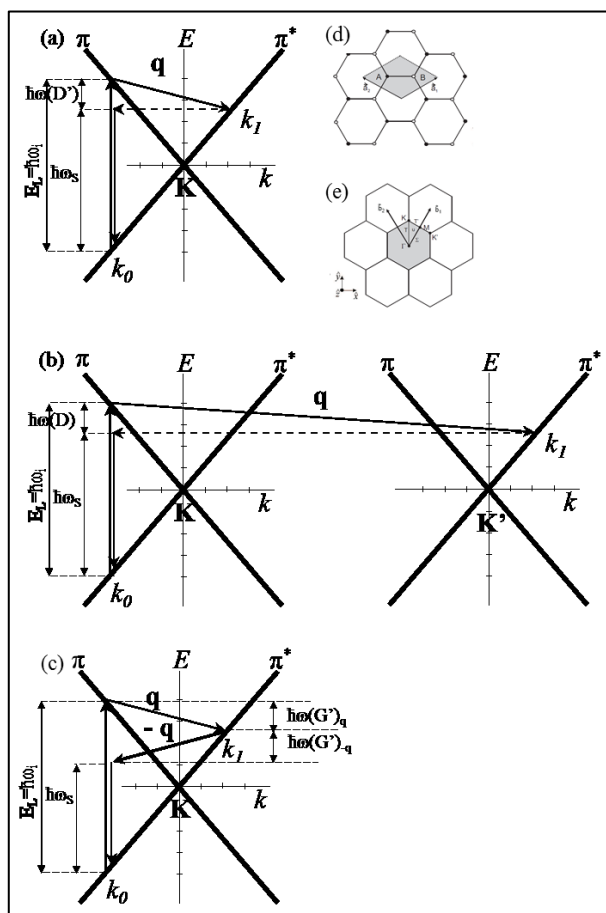
A origem da banda G'<sup>11</sup> está associada ao processo de dupla ressonância por fônons, isto significa dizer que a ocorrência da banda G' não necessita de defeitos. Assim, a banda G' sempre ocorrerá em materiais gráfiticos policristalinos. Além disto, a forma e a largura a meia altura da banda G' tem grande importância na determinação do alinhamento e do número de camadas que formam a grafita tridimensional, a grafita turbostrática e o grafeno. No caso da grafita cristalina a banda G' pode ser formada por até quatro componentes enquanto que o grafeno monocamada contém apenas uma. A grafita cristalina contém múltiplas camadas perfeitamente alinhadas com empilhamento ABAB e sua banda G' apresenta um formato com ombro devido ao ajuste de suas componentes na formação da banda resultante. Por fim, a banda G' da grafita turbostrática é ajustada com apenas uma componente, semelhante a do grafeno monocamada. Entretanto, o fator diferenciador das duas estruturas bidimensionais, grafeno e grafita turbostrática, é a largura a meia altura da banda G'. Enquanto na grafita turbostrática a

---

<sup>11</sup> Também tratada em algumas literaturas como 2D.

largura a meia altura da banda é superior a  $50 \text{ cm}^{-1}$ , no grafeno o valor é em torno de 20 a  $40 \text{ cm}^{-1}$  (FERRARI et al., 2006).

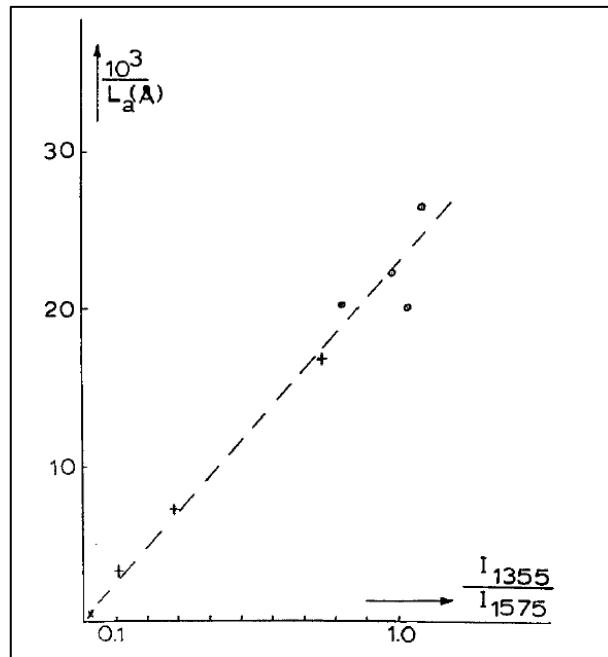
Figura 8: (a) ER com dupla ressonância intravale; (b) ER com dupla ressonância intervale; (c) ER com dupla ressonância por fônons intravale; (d) estrutura hexagonal da grafita com destaque para célula unitária; (e) rede recíproca da estrutura hexagonal da grafita com destaque para primeira zona de Brillouin.



Fonte: adaptado pelo autor de (PIMENTA et al., 2007)

Além das características individuais de cada banda, combinações entre as intensidades revelam informações importantíssimas. (FERRARI et al., 2006) correlaciona a razão entre as intensidades das bandas D e G ( $R = I_D/I_G$ ) ao grau de desordem da estrutura em análise. Quanto mais próximo R for de zero mais ordenada é a estrutura e à medida que R aumenta o número de defeitos e a desordem estrutural configurando uma estrutura do tipo turbostrática. (TUINSTRÁ; KOENIG, 1970) ainda correlacionaram a razão R ao tamanho do cristalito pela equação  $L_a = 44.R^{-1} [\text{Å}]$  como indica a dependência do tamanho do cristalito  $L_a$  em relação a razão R mostrada na Figura 9.

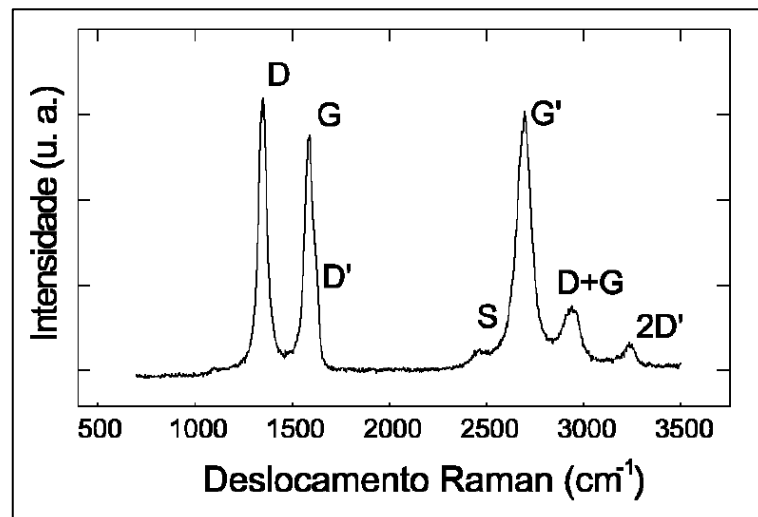
Figura 9: Relação de dependência entre o tamanho do cristalito ( $L_a$ ) com a razão entre as intensidades das bandas D e G.



Fonte: (TUINSTRA; KOENIG, 1970).

Em suma, a posição no espectro Raman das possíveis bandas da grafita estão representadas na Figura 10, (CHIEU; DRESSELHAUS; ENDO, 1982)

Figura 10: Exemplos de bandas de espectro Raman da grafita.



Fonte: (CHIEU; DRESSELHAUS; ENDO, 1982)

- ✓ D ( $1360 \text{ cm}^{-1}$ ) relacionada ao alto grau de desordem da estrutura cristalina;
- ✓ G ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) característica de todos os materiais com ligações  $\text{sp}^2$  e ao grau de ordenamento da estrutura do cristal;

- ✓ D' (1620 cm<sup>-1</sup>) relacionada aos diferentes tipos de defeitos estruturais;
- ✓ S (2450 cm<sup>-1</sup>) descrita como sobretom da banda em 1220 cm<sup>-1</sup>;
- ✓ G' ou 2D (2700 cm<sup>-1</sup>) associada aos diferentes tipos de grafeno em termos do número de camadas e da organização do empilhamento dessas camadas.
- ✓ D+G (2950 cm<sup>-1</sup>) combinação dos modos D e G;
- ✓ 2D' (3248 cm<sup>-1</sup>) sobretom da banda D' presente e carbonos desordenados.

## 2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO APLICADA NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

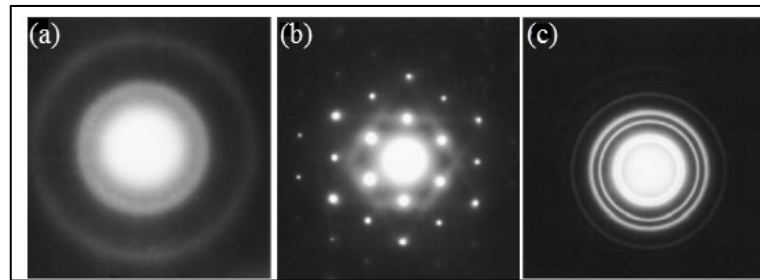
A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica muito promissora na caracterização de materiais, e em particular, na caracterização da grafita com algum grau de desordem estrutural (CONSONI, 2014). Um exame detalhado sobre os fundamentos desta importantíssima técnica de caracterização ultrapassa os anseios do presente trabalho. Diante disso, a opção foi a de destacar de forma modesta as principais razões pela sua escolha na caracterização microestrutural de materiais grafiticos. Para uma visão mais completa dos fundamentos da MET, recomenda-se três importantes bibliografias, (WILLIAMS, DAVID B, CARTER, 2009), (REIMER; KOHL, 2008), (FULTZ; HOWE, 2007), (ANDREWS, K. W., DYSON, D. J., KEOWN, 1971).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um canhão de feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas colimadoras contidas em uma coluna mantida sob vácuo na ordem de 10<sup>-6</sup> torr. As lentes colimadoras focalizam paralelamente o feixe de elétrons com intensidade suficiente para incidir na superfície da amostra muito fina (50 a 500 nm). As imagens são formadas devido a mudança de amplitude e fase do feixe incidente ao interagir com a rede cristalina do material transmitindo ou difratando a luz incidente. Assim como a espectroscopia Raman, a MET é muito sensível a defeitos presentes na rede cristalina pois estes interferem tanto na transmissão quanto na difração do feixe incidente podendo assim ser caracterizados. Portanto, além da observação direta de estruturas através da formação de imagens em níveis atômicos, a MET fornece padrão de difração de elétrons próprio da estrutura do material em observação.

Os padrões de difração obtidos via *selected area electron diffraction* (SAED) representam pontos no espaço recíproco que satisfazem um plano (*hkl*) no espaço real que foram difratados pelo feixe de elétrons. A Figura 11 apresenta três tipos de padrão de difração, em (a) a amostra é amorfa, em (b) é monocristal e em (c) é policristalina. Apenas os planos da estrutura

cristalina paralelos ao feixe de elétrons incidente na amostra contribuem para o padrão de difração. No caso de uma estrutura amorfa a inexistência de ordenamento estrutural em grandes distâncias atômicas implica numa difração em todas as direções e o resultado é um padrão difuso. Em monocristais a rede cristalina é simétrica, isto implica que a difração ocorrerá na mesma direção do alinhamento dos planos da rede e o resultado são pontos discretos. Por fim, em materiais policristalinos a rede cristalina pode ser considerada assimétrica devido a diferenças de orientação dos cristalitos que a compõem, a difração ocorrerá em direções preferenciais e o resultado são anéis concêntricos com ou sem pontos discretos ao longo do perímetro.

Figura 11: Exemplos de padrão de difração de elétrons - (a) carbono amorfo, (b) monocristal de alumínio, (c) ouro policristalino



Fonte: (WILLIAMS, DAVID B, CARTER, 2009) p. 35

De maneira análoga ao difratograma de raios X, o padrão de difração de elétrons pode ser considerado com a “impressão digital” do material. O padrão de difração fornecido pela SAED pode ser tratado com auxílio de softwares específicos, como o Digital Micrograph, permitindo calcular as distâncias interplanares com a finalidade de compará-las com valores de cartas padrão de materiais indexados. Além disso, a imagem do padrão de elétrons fornece informações valiosas sobre o grau de desordem da estrutura do material. Assim, é possível observar, por exemplo, características turbostráticas por meio da análise dos padrões de difração. No caso particular da grafita turbostrática, duas características são de fundamental importância nesta caracterização, a primeira é a distância interplanar  $d_{002} > 3,345 \text{ \AA}$  e a segunda são padrões de difração com anéis elípticos (ROUX, 1985), (KOVALEVSKI; BUSECK; COWLEY, 2001) e (MATASSA et al., 2014).

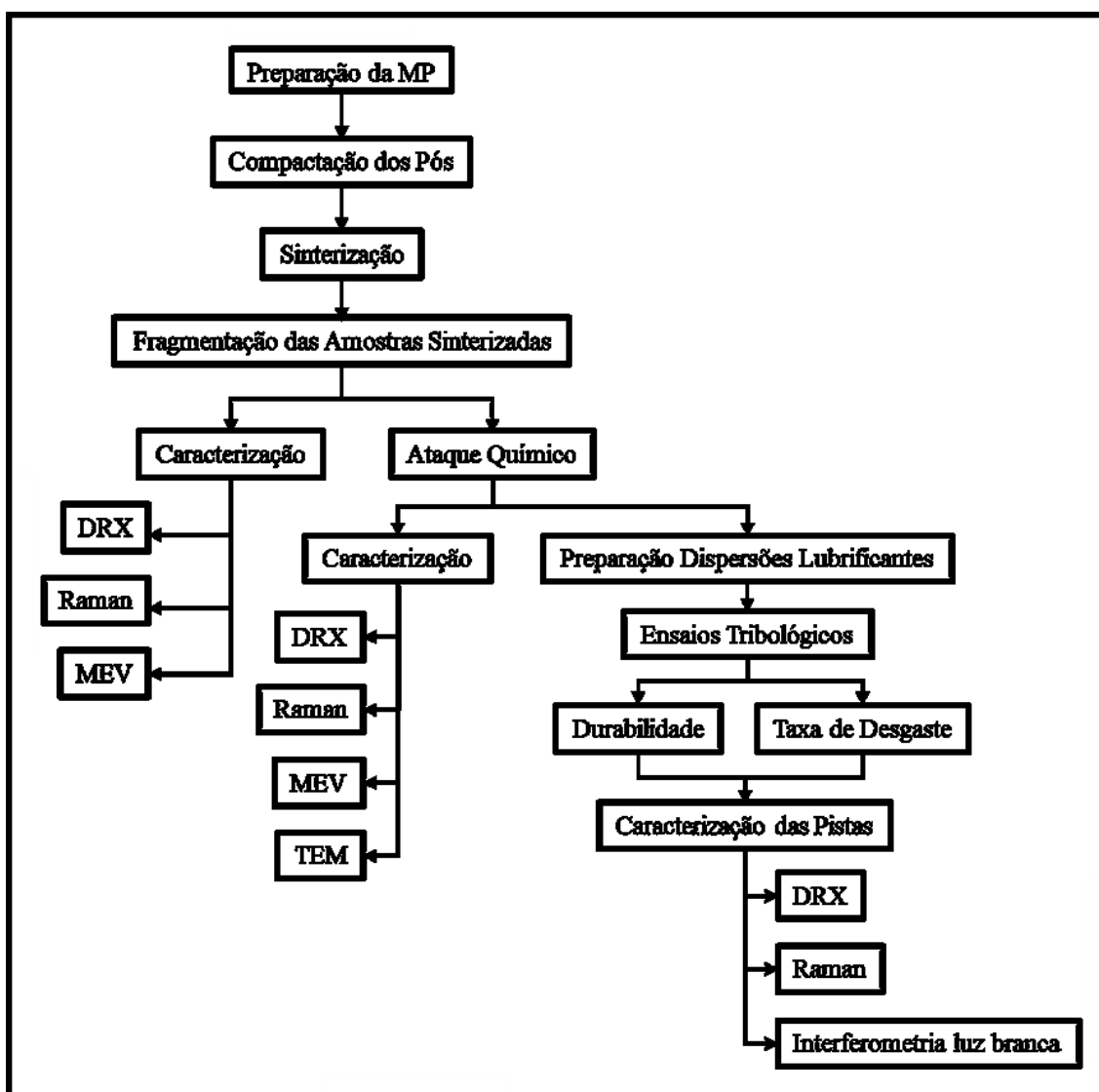
Conclui-se esta etapa com a convicção de que a caracterização de um material é realizada com sucesso quando os resultados das técnicas empregadas convergirem para mesmo tipo de característica estrutural. Todas as técnicas são capazes de caracterizar o material como grafita, todavia, a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de transmissão possibilitam,

ainda, identificar características turbostráticas e com esses resultados será possível vencer uma etapa no cumprimento do objetivo geral do presente trabalho.

### 3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo serão detalhadas as características das matérias-primas utilizadas, os procedimentos de processamento e as técnicas de caracterização utilizados no presente trabalho. Para facilitar o entendimento da metodologia adotada o capítulo foi dividido em cinco partes como ilustrado no fluxograma da Figura 12: 1ª) apresentação das especificações e do processo de preparação das matérias-primas; 2ª) processo de compactação e sinterização das amostras; 3ª) procedimentos de extração química da grafita turbostrática; 4ª) técnicas de caracterização; 5ª) ensaios tribológicos.

Figura 12: Fluxograma da etapa de Materiais e Procedimentos



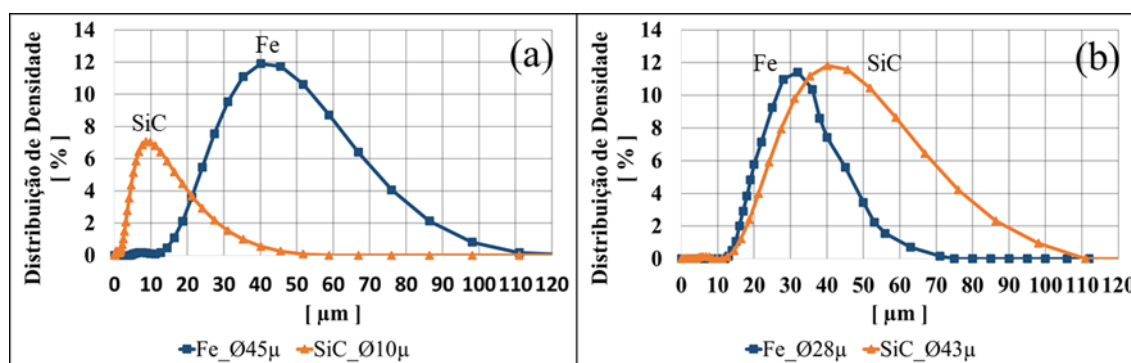
Fonte: Autor (2018)

### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas (MP) ou pós elementares utilizados neste trabalho foram: pó de ferro puro AHC 100.29 da Höganäs do Brasil Ltda e pó de SiC hexagonal da empresa Micro Service do Brasil. O pó fornecido pela Höganäs possui uma distribuição de tamanho de partículas na faixa de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , com tamanho médio de 100  $\mu\text{m}$ , teor máximo de oxigênio e carbono de 0,12% e 0,01% respectivamente. O pó fornecido pela Micro Service possui uma distribuição de tamanho de partículas na faixa de 7 a 165  $\mu\text{m}$ , com tamanho médio de 56  $\mu\text{m}$ .

A Figura 13 apresenta os dois arranjos dos pós elementares para a preparação posterior das amostras. Esses dois arranjos foram misturados com a finalidade de avaliar o efeito da distribuição do tamanho de partícula no processo de dissociação do SiC. O método utilizado na obtenção de cada distribuição de tamanho de partículas foi por peneiramento em estação vibratória. A medição da distribuição de tamanho de partículas foi realizada em um granulômetro laser da marca CILAS modelo 1190L. O arranjo mostrado na imagem (a) da Figura 13 foi utilizado para formar uma mistura na qual as partículas de SiC, por serem menores, envolvem as partículas de Fe. Enquanto que o arranjo da mostrado na imagem (b) da Figura 13 foi utilizado para formar uma mistura na qual as partículas de SiC serão parcialmente envolvidas pelas de Fe.

Figura 13: Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas; (a) Distribuição média de tamanho de partículas igual a 10  $\mu\text{m}$  e 45  $\mu\text{m}$  para pó de SiC e Fe respectivamente. (b) Distribuição média de tamanho de partículas igual a 43  $\mu\text{m}$  e 28  $\mu\text{m}$  para pó de SiC e Fe respectivamente.



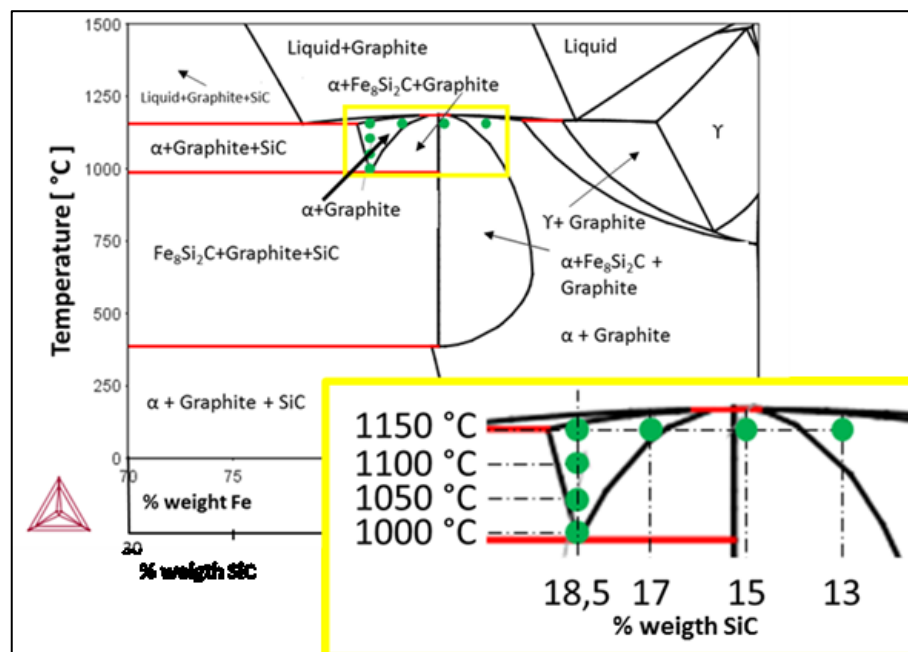
Fonte: Autor (2018)

Os teores de SiC e Fe para compor as misturas dos pós elementares e a temperatura de sinterização foram definidos com o propósito de se obter a maior quantidade possível de grafita turbostrática (GT). Estas definições foram realizadas com o auxílio do diagrama de fases Fe-SiC gerado pelo *software* Thermo-Calc. As faixas dos teores e das temperaturas estão indicadas



na Figura 14 e, de acordo com o diagrama de fases, a região mais propícia para obter grafita pura pela dissociação do SiC é delimitada pelo intervalo de temperatura entre 1000 °C e 1150 °C e pelo de teor de SiC igual a 18,5%. Para teores superiores a 18,5%, mesmo em altas temperaturas, o diagrama indica partículas de SiC não dissociadas, ou seja, percentual de MP que não produzirá grafita. Por essa razão esses teores de SiC não serão estudados. Para teores inferiores a 18,5% a totalidade das partículas de SiC são dissociadas levando-se em conta a condição de equilíbrio em temperaturas superiores a 1000 °C. Assim, decidiu-se estudar teores de SiC iguais a 13%, 15% e 17%, além do 18,5%, com a intenção de avaliar possíveis diferenças quanto ao rendimento e/ou a características da grafita produzida na temperatura de 1150 °C. A temperatura também pode influenciar no rendimento quanto as características da grafita produzida. Assim, para medir a influência da temperatura, foi selecionada o teor de 18,5% de SiC no intervalo de temperatura entre 1000 °C e 1150 °C. Como comentado acima, o teor de 18,5% no intervalo de temperatura mencionado é o mais propício à formação de grafita pura e, portanto, o mais propício para avaliar o efeito da temperatura tanto no rendimento quanto nas características da grafita.

Figura 14: Diagrama de fases gerado pelo software Thermo-Calc evidenciando os teores das composições químicas das misturas de pós elementares



Fonte: Autor (2018)

Assim, combinando as composições químicas com os arranjos de misturas de pós e temperaturas de sinterização, totaliza oito tipos de misturas disponíveis para serem estudadas

conforme exibidas na Tabela 1. A explicação da codificação utilizada na identificação das misturas e demais amostras será explicada a seguir.

Tabela 1: Especificação das ligas preparadas

Teor de SiC [%]	Arranjo [ $\phi_{SiC}/\phi_{Fe}$ ]	Temperatura de Sinterização [°C]	Código da Mistura
13		1150	M1304
15	10/45	1150	M1504
17		1150	M1704
18,5		1150, 1100, 1050, 1000	M1804
13		1150	M1314
15	28/43	1150	M1514
17		1150	M1714
18,5		1150, 1100, 1050, 1000	M1814

Fonte: Autor (2018)

A preparação de cada mistura foi realizada em um misturador tipo ‘Y’ ao qual foram adicionadas as quantidades específicas de MP de cada liga juntamente com esferas de aço de 3 mm de diâmetro em massa equivalente as das MP adicionadas. A utilização das esferas teve o propósito de melhorar a homogeneização dos pós das MP no interior do misturador. O tempo de mistura foi de 45 minutos com rotação de 35 rpm.

As amostras compactadas, sinterizadas e fragmentadas sofrerão ataque químico com ácido clorídrico e fluorídrico com a finalidade de isolar a grafita turbostrática contidas nas amostras preparadas com as ligas especificadas na tabela 1. Todos esses assuntos serão abordados em detalhes na sequência do trabalho, todavia, julga-se necessário e conveniente neste momento apresentar o sistema de codificação utilizado para identificar simultaneamente: a etapa do processo, a composição química da liga, a relação entre os diâmetros médios de tamanho de partículas dos pós elementares e a temperatura de sinterização. A codificação utilizada é do tipo alfa numérica e será utilizada ao longo de todo o trabalho a partir deste momento.

**Código: LETRA + DECIMAL + 1ª UNIDADE + 2ª UNIDADE**

- ✓ A letra indica a etapa do processo, assim: ‘M’ representa a mistura dos pós elementares; ‘S’ a amostra sinterizada e fragmentada; ‘P’ o pó extraído e ‘D’ a dispersão lubrificante ou óleo aditivado.

- ✓ O decimal indica o teor em massa de SiC: 13%, 15%, 17%, 18% (18,5%).
- ✓ A primeira unidade indica arranjo entre os diâmetros médios de tamanho de partículas das MP. O numerador refere-se ao diâmetro médio das partículas de SiC e o denominador ao das partículas de Fe. Portanto, aos arranjos  $A_0 = 10/45$  e  $A_1 = 43/28$  serão atribuídos os códigos numéricos ‘0’ e ‘1’, respectivamente.
- ✓ A segunda unidade indica a temperatura de sinterização: ‘1’ indica 1000 °C; ‘2’, ‘3’ e ‘4’ indicam sucessivamente 1050 °C; 1100 °C e 1150 °C.

Então, M1804 significa: mistura de pós elementares com teor de SiC de 18,5% e relação entre os diâmetros médios de tamanho de partículas de SiC e Fe de 10/45, preparada para produzir amostras sinterizadas na temperatura de 1150 °C passando a denominação de S1804. Esta amostra por sua vez será atacada quimicamente para extrair pó da grafita turbostrática passando a denominação de P1804. Este pó quando adicionado ao óleo lubrificante constituirá a dispersão lubrificante D1804. O presente raciocínio pode ser estendido às demais ligas.

### 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Os compactados verdes foram preparados na prensa hidráulica Gabrielli L4 Press do LabMat mostrada na Figura 15. Foi utilizado um processo de duplo efeito e com base na região útil de controle da temperatura do forno de sinterização e de seus acessórios foi escolhida uma matriz cilíndrica com 20 mm de diâmetro e fixada a massa das amostras em 5g. Ao todo foram compactadas quatro amostras de cada mistura com pressão de compactação de 600 MPa, o suficiente para manipular manualmente o compactado verde sem risco de fratura.

Os parâmetros dos ciclos de sinterização estão descritos no Quadro 1. A medição da temperatura no interior do forno mostrado na Figura 16 foi realizada por um termopar fixado na região central do tubo de sinterização. A precisão da medida da temperatura cobre uma região aproximadamente de 200 mm de comprimento no interior do tubo, ou seja, 100 mm da dianteira e da retaguarda da ponta do termopar. Embora o tubo do forno tenha aproximadamente 1 m de comprimento, a região útil se reduz a 200 mm em função do controle da temperatura. Essa limitação somada as dimensões dos acessórios impuseram um número máximo de amostras por batelada igual a 16, ou seja, 4 para cada percentual de SiC. Então, foi necessário realizar dois ciclos de sinterização na temperatura de 1150 °C para os arranjos  $A_0$  e  $A_1$ . Já nas

temperaturas de 1000, 1050 e 1100 °C foi possível sinterizar os dois arranjos de distribuição de tamanho de partículas simultaneamente.

Figura 15: Imagem da Prensa Hidráulica Gabrielli



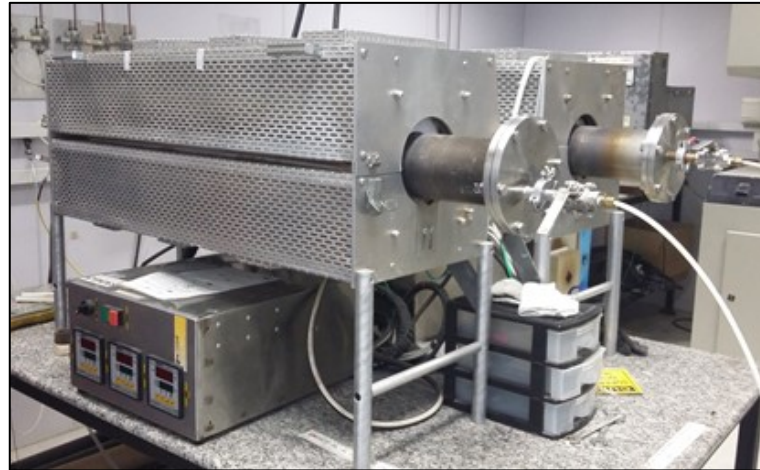
Fonte: Foto tirada pelo autor com autorização do LabMat (2018)

Quadro 1: Parâmetros de Sinterização Utilizados na Fabricação das Amostras

Parâmetro	Descrição
Forno	Forno tubular resistivo
Purga do forno	Realizados 3 ciclos de purga com argônio 99,9% de pureza. Vácuo com 1,0 mbar seguida de pressão positiva com argônio de 0,5 bar.
Atmosfera do Forno	Mistura padrão de 95 de argônio + 5% de hidrogênio com fluxo médio de 4 litros por minuto
Taxa de aquecimento	10 °C/min
Temperatura inicial	Ambiente a 25 °C +- 5°C
Temperatura de Patamar	1150 °C para todas as amostras 1100 °C; 1050 °C; 1000 °C para as amostras com 18,5% SiC
Tempo na temperatura de patamar	1 hora
Desligamento do fluxo de gás padrão	200 °C
Retirada das amostras	Temperatura inferior a 80 °C

Fonte: Autor (2018)

Figura 16: Imagem do Forno Tubular de Sinterização



Fonte: Foto tirada pelo autor com autorização do LabMat (2018)

As amostras sinterizadas ilustradas na Figura 17 foram fragmentadas com auxílio de um **alicate de corte** com a finalidade de aumentar a área superficial exposta ao ataque químico com ácido.

Figura 17: Imagem das amostras sinterizadas e fragmentadas



Fonte: Autor (2018)

### 3.3 EXTRAÇÃO QUÍMICA

Trabalhos relacionados à linha de pesquisa em lubrificação sólida do LabMat desenvolveram rotas de síntese e caracterização da grafita turbostrática com vistas ao desenvolvimento mancais autolubrificante e a caracterização dos nódulos de GT. Nesse sentido, a GT era um elemento constituinte do produto final ou material a ser caracterizado. Este trabalho, por sua vez, tem como objetivo isolar a grafita turbostrática da matriz metálica, caracterizá-la e testar o seu potencial lubrificante. O método escolhido para realizar a extração foi via ataque químico com ácido clorídrico e ácido fluorídrico. Ambos os ácidos reagem com

os elementos metálicos da matriz da amostra sinterizada formando compostos solúveis em água ou com temperatura de evaporação abaixo de zero graus Celsius. Contudo, ambos os ácidos não dissolvem a grafita possibilitando a sua extração ou isolamento. Em linhas gerais, o ataque químico é realizado em três etapas. A primeira etapa consiste em submeter os fragmentos das amostras sinterizadas diretamente ao ataque com ácido. Na segunda etapa, o produto do ataque químico é lavado em água destilada para eliminação dos compostos indesejados. A extração química é encerrada com a secagem do pó. Esse procedimento será abordado em detalhes a seguir.

### 3.3.1 Extração Química com Ácido Clorídrico

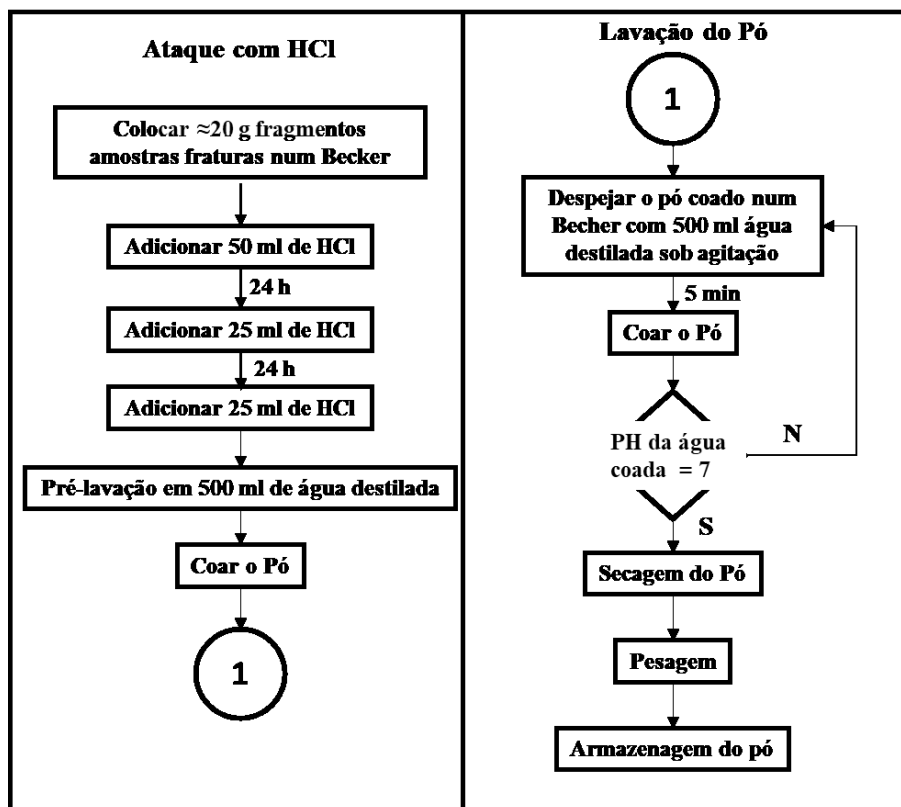
A Figura 18 ilustra o fluxograma do processo de extração química com HCL. O processo é iniciado com a fragmentação das amostras sinterizadas para otimizar o ataque químico, reações (1) e (2). Os fragmentos foram depositados em um becker de 200 ml e adicionados 50 ml de HCl<sup>12</sup>. Após 24 h<sup>13</sup> adicionou-se mais 25 ml de HCl e repetido em 48 h. O tempo total do ataque químico foi de 72 h. Ao término desse tempo o pó remanescente foi submetido a uma pré-lavação com água destilada a fim de diluir resquícios do HCl. A mistura da pré-lavação foi coada e separada para a etapa de lavação. A Figura 19 mostra o esquema do procedimento da extração química.

---

<sup>12</sup> São necessárias 1,96 g de HCl para dissolver 1g de Fe. Em média foram atacadas 15 gramas de amostras sinterizadas, cuja quantidade máxima de Fe ficou próxima de 17,5 g (amostras com teor de 13% SiC). Para dissolver essa quantidade, são necessárias aproximadamente 35 g de HCl ou 30 ml de solução de 36% HCl. Utilizou-se 50 ml de solução de 36% de HCl para que o ataque fosse realizado com segurança prevendo a evaporação do HCl durante o tempo de ataque.

<sup>13</sup> Foram realizados testes preliminares para definir o tempo 24 h de ataque químico com HCl para dissolver completamente os fragmentos das amostras.

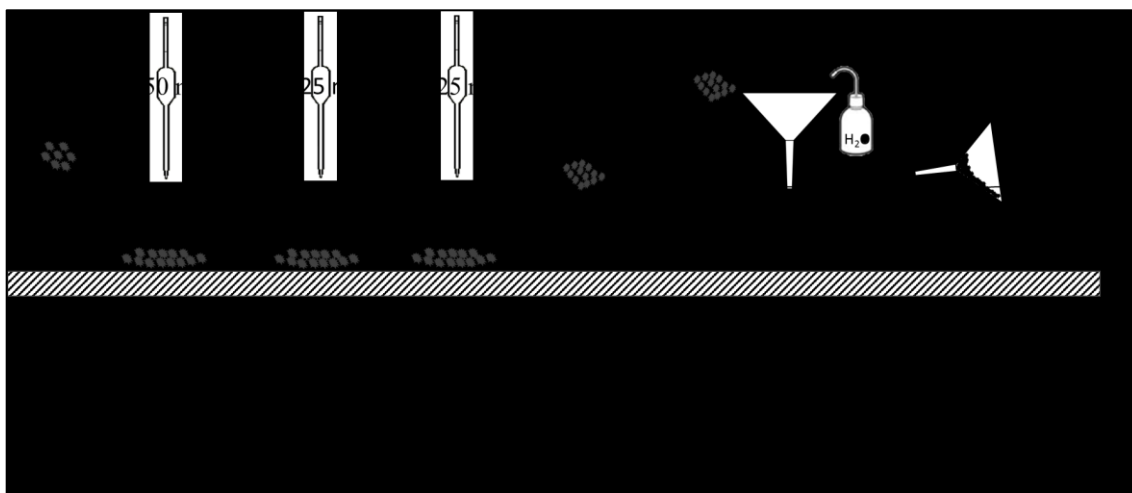
Figura 18: Fluxograma do processo de Extração Química da Grafita Turbostrática com HCl



Fonte: Autor (2018)



Figura 19: Esquema do Procedimento de Extração Química da Grafita Turbostrática por Ácido Clorídrico

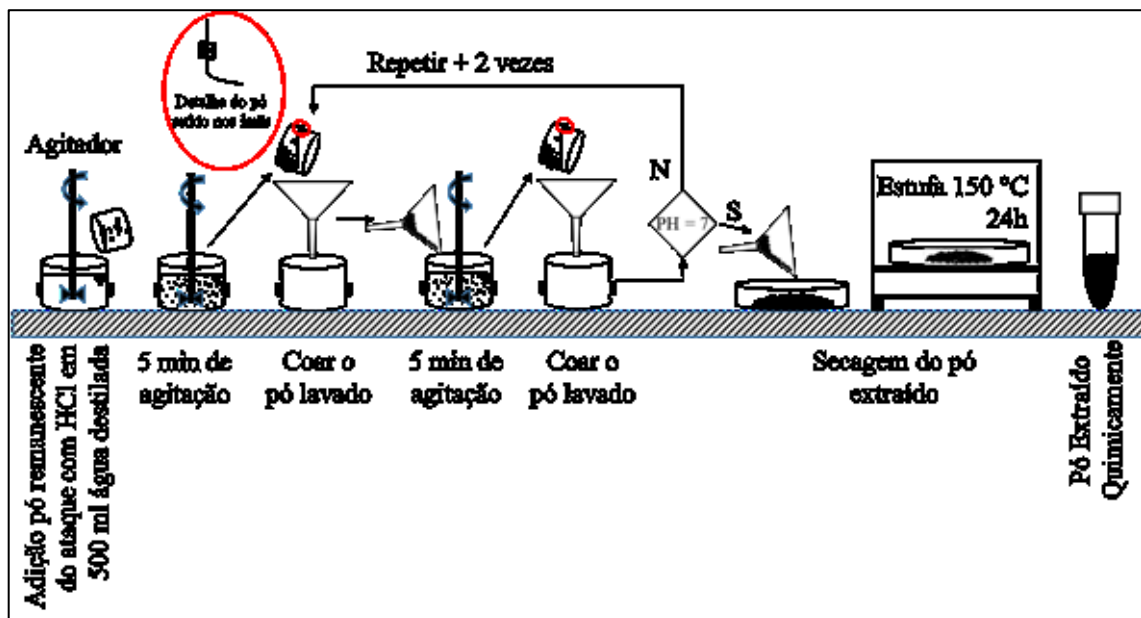


Fonte: Autor (2018)

A etapa de lavação visa eliminar o cloreto de ferro, reação (3), formado pelo ataque do HCl com a matriz ferrosa, eventuais partículas metálicas não dissolvidas durante o ataque químico e equilibrar o pH do pó. O cloreto de ferro foi eliminado por simples agitação do pó em água destilada. As partículas metálicas remanescentes foram eliminadas com auxílio de dois ímãs de neodímio fixados na lateral do becker de 500 ml. Este aparato foi colocado sob um agitador mecânico e por fim adicionado o pó remanescente do ataque químico. A agitação promove a solubilização do cloreto de ferro e simultaneamente lança as partículas metálicas não dissolvidas contra os ímãs. Foram realizados três ciclos de agitação com duração de 5 minutos e ao término de cada ciclo o pó foi coado, as partículas captadas pelos ímãs foram eliminadas. Ao final de cada ciclo foi medido o pH da água de lavação. O procedimento de extração química é encerrado com a secagem do pó em uma estufa a 150 °C por 24 h, obtendo-se assim, o produto doravante denominado de Pó Extraído. O esquema da lavação e secagem está esquematizado na Figura 20.



Figura 20: Esquema do Procedimento de Lavação e Secagem do Pó Extraído de Grafita Turbostrática



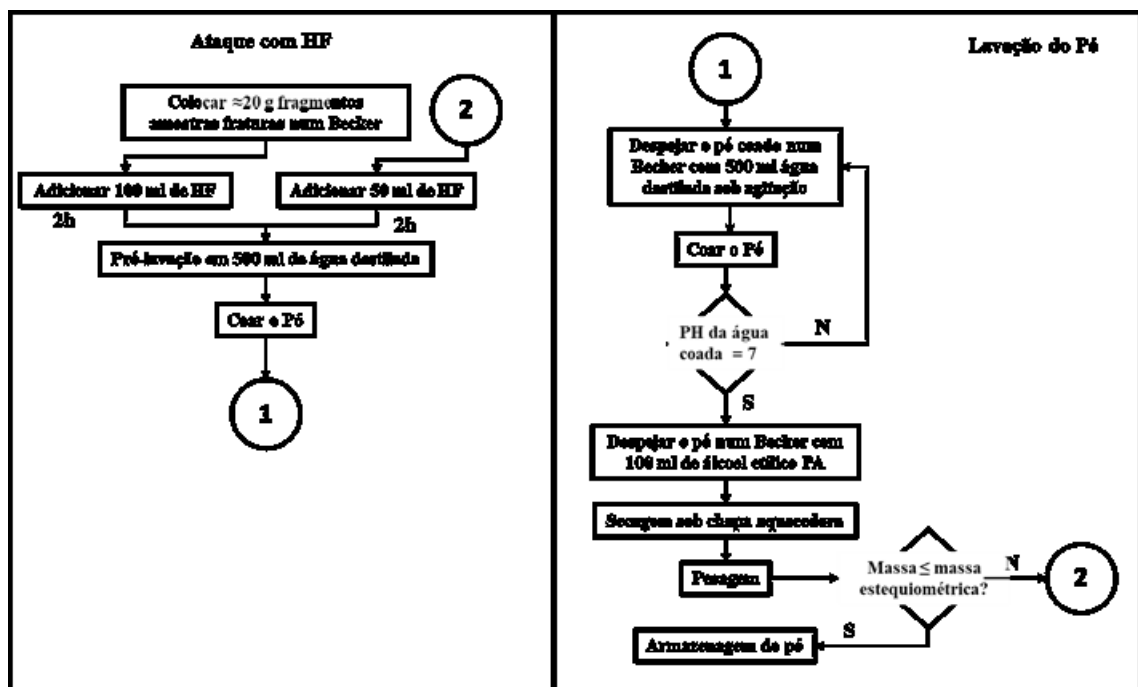
Fonte: Autor (2018)



### 3.3.2 Extração Química com Ácido Fluorídrico

Inicialmente, a extração química com HCl foi preferida basicamente em função da facilidade de obtenção deste reagente, do baixo custo e da formação de compostos solúveis em água. A opção pelo ácido fluorídrico (HF) foi feita em um estágio mais avançado deste trabalho. Em princípio, o HF foi preterido em prol do HCl porque é um reagente controlado pelo Exército Brasileiro dificultando a sua obtenção, tem custo mais elevado e gera tetrafluoreto de silício (SiF<sub>4</sub>) um composto volátil, tóxico e corrosivo. Contudo, devido à formação de uma fase contaminante durante o ataque com HCl, a opção pelo HF se tornou mandatória. No capítulo 4 deste trabalho será abordada essa questão em maiores detalhes. Nesse momento, pretende-se apenas apresentar o procedimento de extração química com HF conforme ilustrado no fluxograma da Figura 21 e nas reações (4) e (5).

Figura 21: Fluxograma do processo de Extração Química da Grafita Turbostrática com HF



Fonte: Autor (2018)

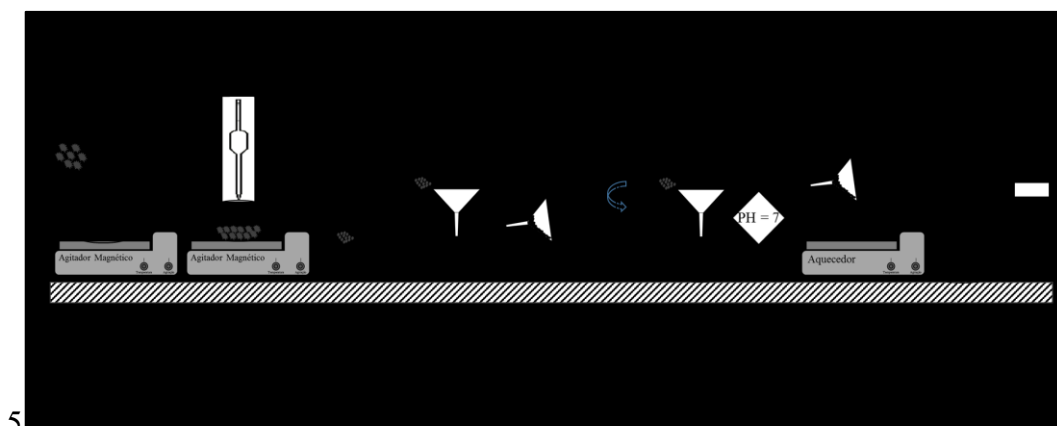


O ataque químico com HF foi realizado em três etapas conforme esquematizado na Figura 22. Na primeira, os fragmentos das amostras sinterizadas foram depositados em um

becker plástico de 200 ml ao qual foram adicionados 100 ml de HF e deixado sob agitação por duas horas. Após esse período de tempo, o pó foi submetido ao ciclo de lavagem. O produto do ataque químico foi despejado em um becker com 500 ml de água destilada com a finalidade de diluir o HF residual e eliminar o fluoreto de ferro, reações (6) e (7). A mistura foi coada e o pó remanescente foi despejado em um becker com 500 ml de água destilada. Após agitação com bastão de vidro a mistura é novamente coada. Ao todo o pó passa por quatro ciclos de lavagem em água destilada. O critério de encerramento da lavagem foi a medição do pH da água após coar o pó. Ao final do terceiro ciclo o pH da água é neutro e isso significa a eliminação do HF, o quarto ciclo foi realizado por segurança. Na sequência do procedimento de lavagem, o pó remanescente foi depositado em um becker com aproximadamente 100 ml de álcool etílico PA. A mistura foi colocada sobre uma chapa aquecedora para evaporar o álcool e obter o pó seco. Encerra-se a primeira etapa de extração química com a medição da massa do pó remanescente. A segunda e terceira etapas seguiram o mesmo procedimento, a única diferença foi a quantidade de HF adicionada, ao invés de 100 ml adicionou-se 50 ml. O critério do número de etapas foi a medida do valor da massa do pó extraído comparado com o valor da massa estequiométrica da grafita dissociada. A massa de pó obtida ao final da segunda etapa foi um pouco abaixo do valor estequiométrico, essa diferença foi atribuída a perdas do processo. Então, por motivos de segurança, foi realizada a terceira etapa cujo valor final da massa de pó extraído foi praticamente o mesmo do registrado na segunda etapa, a pequena diferença foi atribuída a perdas do processo.



Figura 22: Esquema do Procedimento de Extração Química da Grafita Turbostrática por Ácido Fluorídrico



### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização da GT ocorreu em três etapas. A primeira concentrou-se nas amostras sinterizadas e teve por finalidade avaliar as características da GT imediatamente após o processo de dissociação. A segunda foi concentrada nas características do pó extraído. Por fim, foram realizadas caracterizações nas pistas de desgaste após os experimentos tribológicos com o objetivo de avaliar mecanismos de desgaste, formação de tribocamada e o valor da taxa de desgaste. Para melhor sequência de exposição, o presente capítulo foi dividido em duas partes, na primeira serão apresentados os equipamentos utilizados na caracterização e na segunda o procedimento de preparação das amostras.

#### 3.4.1 Equipamentos de Caracterização

##### 3.4.1.1 Difractometria de Raios X

A caracterização das amostras foi conduzida usando difratômetro Philips X'Pert MDP com anodo de cobre e radiação  $K\alpha$  com comprimento de onda de 1,5418 Å, empregando geometria Bragg-Bretano. A aquisição dos dados foi realizada variando ângulo  $2\theta$  de 0° a 120°, com passo igual a 0,05° e tempo de passo igual 2s, operando com potência de 40kV e 30 mA. A identificação das fases a partir das posições dos picos de difração foi realizada com usando softwares *X'Pert High Score Plus* e *OriginPro 9.0* e cartas padrão foram obtidas no bando de dados *Inorganic Cristal Structure Database (ICSD)*. A difratometria de raios X foi realizada nas amostras sinterizadas e nos pós extraídos com a finalidade de identificar e caracterizar materiais gráfiticos.

##### 3.4.1.2 Espectroscopia Raman

A caracterização por espectroscopia Raman foi realizada usando o equipamento Ranishaw modelo 2000, com laser de argônio para excitação de luz monocromática com comprimento de onda de 514,5 nm. Em cada amostra foram selecionadas cinco regiões com auxílio de lentes objetivas com aumentos de 20 e 50 vezes. O laser foi focado com a lente objetiva de 50 vezes e em cada região selecionada foram realizadas cinco aquisições numa faixa de 1000 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro Raman médio de cada amostra foi obtido pela média aritmética

simples das 25 aquisições. Os dados foram tratados utilizando software Wire fornecido pelo fabricante Renishaw, OrgingPro 9.0 e Excel. A espectroscopia Raman foi realizada nas amostras sinterizadas, nos pós extraídos e nas pistas de desgaste com a finalidade de identificar materiais gráfiticos e auxiliar na caracterização das propriedades turbostráticas.

#### 3.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscópio eletrônico modelo TESCAN VEGA 3 LM convencional com filamento de tungstênio, voltagem de aceleração: 200 V a 30 kV. Utilizou-se aceleração de 15 kV para obtenção de imagens de elétrons secundários e retroespalhados. Acoplado ao MEV, tem-se a Espectroscopia por Dispersão em Energia de raios X (EDS), utilizada para aquisição da análise química elementar, permitindo selecionar a região de interesse a ser analisada. A MEV foi utilizada na obtenção de imagens de alta resolução e ampliação das amostras sinterizadas, pós extraídos e pistas de desgastes. A EDS foi utilizada com a finalidade de estudar qualitativamente a composição química das amostras sinterizadas e dos pós extraídos.

#### 3.4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL modelo JEM-1011<sup>14</sup> operando com voltagem de aceleração máxima de 100 kV foi utilizado na caracterização do pó de GT. Imagens de campo claro (BF) e padrões difração de elétrons em área selecionada foram obtidas empregando uma câmara acoplada com dispositivo de carga GATAN. Para interpretar os padrões de difrações de elétrons utilizou-se o *software* Digital Micrograph versão 3.6.1 da GATAN. A TEM é uma técnica muito promissora na indexação e caracterização de materiais e, em particular, possibilita identificar estruturas atômicas desordenadas como a da grafita turbostrática.

#### 3.4.1.5 Interferometria de Luz Branca

As marcas das pistas de desgaste foram analisadas no interferômetro de luz branca da marca Zygo modelo Newview 7300. A ferramenta *stitch* foi utilizada na obtenção de um mapa topográfico por meio da interpolação sequencial de várias aquisições. O tratamento dos dados

---

<sup>14</sup> Equipamento pertencente ao LCME/UFSC.

foi feito no software de análise de topografia, MountainsMap 7.0. A interferometria de luz branca foi utilizada com a finalidade de estudar a topografia das superfícies das pistas de desgastes.

### 3.4.2 Procedimento de Preparação das Amostras

As amostras sinterizadas destinadas à caracterização no MEV e espectroscopia Raman foram simplesmente fraturadas com auxílio de um alicate universal. Procedimentos convencionais de metalografia com lixamento e polimento provocam desgaste abrasivo e conseqüentemente a eliminação das lamelas da grafita dissociada dificultando as análises.

A caracterização do pó extraído via DRX, ER não sofreram preparação antecipada, foi simplesmente utilizado pó seco *in natura* na quantidade exigida pelo porta amostra de cada equipamento.

As amostras do pó extraído para caracterização no MEV foram preparadas da seguinte forma: uma quantidade equivalente a 10 mg de pó foi adicionada num *eppendorf* de 5 ml com acetona PA e colocado em ultrassom por 5 minutos. Após o tempo de ultrassom, com auxílio de uma micropipeta, foi retirada uma quantidade equivalente a 10  $\mu$ l para ser gotejada sobre uma fita de cobre fixada na superfície do porta amostra de alumínio próprio do MEV. A acetona foi evaporada ao ar ambiente deixando o pó dispersado e fixado na superfície da fita de cobre.

As amostras de pó extraído analisadas no TEM foram preparadas seguindo o seguinte procedimento. Uma quantidade de pó extraído equivalente a 5 mg foi acondicionada num *eppendorf* de 2 ml com álcool etílico PA e submetido a 2 minutos de ultrassom. Logo após o ultrassom, gotas desta solução foram gotejadas em um grid próprio do TEM e depois secas em ar ambiente.

As amostras com as pistas de desgaste obtidas nos ensaios tribológicos passaram por dois banhos em ultrassom para eliminar quaisquer resquícios do óleo lubrificante e de partículas de desgaste (*debris*) fixadas à superfícies das pistas. Primeiro foi um banho em ultrassom com tempo de 15 minutos em álcool etílico PA e na sequência um banho de 15 minutos em acetona PA. As amostras foram secas com auxílio de secador de cabelo. Estas amostras foram submetidas a caracterização em MO, MEV, ER e interferometria de luz branca.

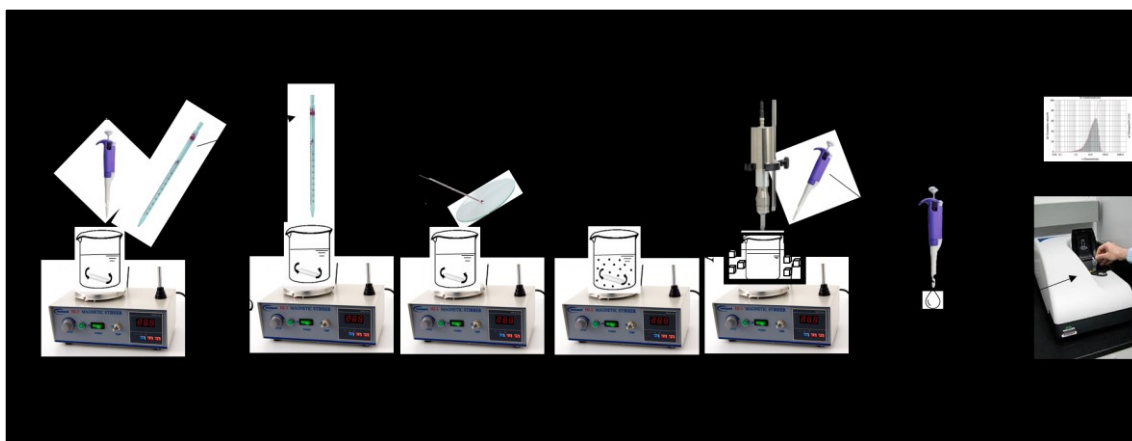
### 3.5 EXPERIMENTOS TRIBOLÓGICOS

#### 3.5.1 Preparação da Dispersão de Grafita Turbostrática em Óleo Mineral

O procedimento de preparação da dispersão lubrificante está esquematizado na Figura 23. A dispersão lubrificante foi preparada com base na quantidade disponível de pó de GT após as caracterizações realizadas. Havia disponível aproximadamente 700 mg dos pós P1704 e P1804, então foi decidido utilizar 300 mg de pó para preparar a dispersão e reservar uma quantidade equivalente para atender a contingências futuras.

Uma dispersão pode ser considerada estável quando não ocorre a aglomeração das partículas sólidas dispersas no líquido cuja consequência pode ser tanto a decantação como a flotação. Há várias formas de impedir o coalescimento de partículas, por exemplo a repulsão eletrostática. Neste trabalho foi optado pela estabilização da dispersão via repulsão estérica utilizando ácido oleico como dispersante. O ácido oleico é um ácido graxo de cadeia longa formada por uma “cabeça” polar e uma “cauda” apolar. A “cabeça” polar é capaz de ser adsorvida na superfície das partículas enquanto a “cauda” apolar funciona como uma barreira física impedindo a aproximação de duas ou mais partículas (BOTELHO, 2005).

Figura 23: Esquema do Procedimento de Preparação da Dispersão Lubrificante



Fonte: Autor (2018)

Com base no trabalho de (JUSTE, 2012) a dispersão foi definida com 1% em massa de pó em relação a quantidade de óleo lubrificante. Tendo disponível 300 mg de pó, foram necessárias 30 g de óleo lubrificante. A quantidade de dispersante (ácido oleico) foi definida como sendo 1% da quantidade de pó adicionado, isto é, 3 mg, percentual baseados no trabalho de (LÓPEZ et al., 2011). Devido a dificuldades em manipular 3 mg de ácido oleico com

precisão, decidiu-se obter essa massa (3 mg) por fracionamento de uma solução preparada com 30 ml de óleo mineral e 10 µl de ácido oleico.

Foram adicionadas a um becker de 50 ml 30 g de óleo mineral puro e 4 ml (equivalente a 3 mg) da solução de óleo mineral funcionalizado com ácido oleico e deixado sob agitação por 10 min. Na sequência, foram adicionadas 300 mg de pó lubrificante e deixado sob agitação durante 24h. Por fim, a dispersão foi submetida a três ciclos de sonicação de 1 min cada em um sonificador de ponteira, da marca Sonics Vibra Cell modelo VC 500, para desaglomerar e reduzir a distribuição de tamanho de partículas. A medição da distribuição de tamanho de partículas foi realizada no instrumento Zetasizer nano series da Malvern Instruments. Após alguns ensaios exploratórios o procedimento de medição foi definido da seguinte forma: em uma cubeta própria do zetasizer foram adicionados 1,5 ml de óleo mineral e pingado 10 µl da dispersão preparada; após homogeneização manual a cubeta foi colocada no instrumento de medição. A distribuição de tamanho de partículas foi obtida pela média de três varreduras de acordo com a programação padrão do instrumento. Sendo considerada a distribuição de tamanho de partículas da dispersão lubrificante aquela obtida ao fim do terceiro ciclo de sonicação.

Para efeitos de comparação dos resultados dos experimentos tribológicos realizados com as dispersões de grafita turbostrática (DGT); foi preparada, por meio do mesmo procedimento, uma dispersão com grafita comercial (DGC) da empresa Nacional Grafita, produto grafita código Micrograf 99501 UJ com 99,95% C e  $d_{50} = 0,83 \mu\text{m}$ . A segunda referência utilizada foi o óleo mineral puro fornecido pela empresa FRAGON do Brasil cujas propriedades físico-químicas estão descritas no Quadro 2.

Quadro 2: Propriedades Físico-Químicas do Óleo Mineral

Propriedades	Dados Óleo Mineral
Solubilidade	Insolúvel em água e álcool
Densidade Relativa a 25 °C	0,8491 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade a 40°C	11,84 cSt
Índice de Refração a 25 °C	1,4655
Acidez	Neutra
Teor de água	10 ppm
Polaridade	Neutro

Fonte: Dados fornecidos pelo fabricante FAGRON do Brasil

### 3.5.2 Ensaio de Durabilidade de Superfície e de Taxa de Desgaste

Os experimentos tribológicos foram realizados segundo testes de durabilidade (*scuffing resistance*) e de taxa de desgaste (*wear rate*), ambos recíprocos com lubrificação escassa (*starving lubrication*), utilizando uma configuração de pino contra disco em um tribômetro universal CETR UMT da empresa BRUKER. O contra corpo não sofreu preparação metalográfica, as esferas de aço apenas passaram por um banho de ultrassom de 10 minutos numa solução de acetona PA. O corpo foi submetido a procedimentos metalográficos convencionais, embutimento em resina tipo baquelite, lixado e polido a fim de obter uma superfície plana e lisa. Durante a realização dos experimentos a resistência de contato e a força de atrito foram gravadas continuamente. Todos os ensaios foram conduzidos sob umidade controlada (50%) e temperatura ( $22 \pm 4$  °C). No Quadro 3 estão descritos os parâmetros operacionais dos experimentos tribológicos com vista a simular condição de alta severidade, lubrificação escassa, alta velocidade do movimento recíproco e elevada pressão de contato nos ensaios de taxa de desgaste.

Quadro 3: Parâmetros Operacionais dos Experimentos Tribológicos

<b>Ensaio de Durabilidade de Superfícies</b>	
<b>Parâmetros</b>	<b>Dados</b>
Corpo	Superfície plana e polida de aço AISI 52100
Contra Corpo	Esfera aço AISI 52100, $\varnothing = 3$ mm
Pré-Carga Normal	50 N durante 10s
Carga Normal Inicial	50 N
Incremento de Carga	25 N
Tempo Aplicação Carga Normal	10 min
Frequência de Trabalho	3 Hz
Comprimento da Pista (Amplitude)	10 mm
Tipo de Lubrificante	D1704; D1804, DGC; óleo puro
Quantidade de Lubrificante	10 $\mu$ l
Limite da Célula Carga Tribômetro	500 N
<b>Ensaio de Taxa de Desgaste</b>	
<b>Parâmetros</b>	<b>Dados</b>
Corpo	Superfície plana e polida de aço AISI 52100
Contra Corpo	Esfera aço AISI 52100, $\varnothing = 3$ mm
Pré-Carga Normal	300 N durante 10s
Carga Normal	300 N



Frequência de Trabalho	3 Hz
Comprimento da Pista (Amplitude)	10 mm
Tipo de Lubrificante	D1704; D1804, DGC; óleo puro
Quantidade de Lubrificante	10 $\mu$ l
Tempo do Ensaio	1 h

Fonte: Autor (2018)

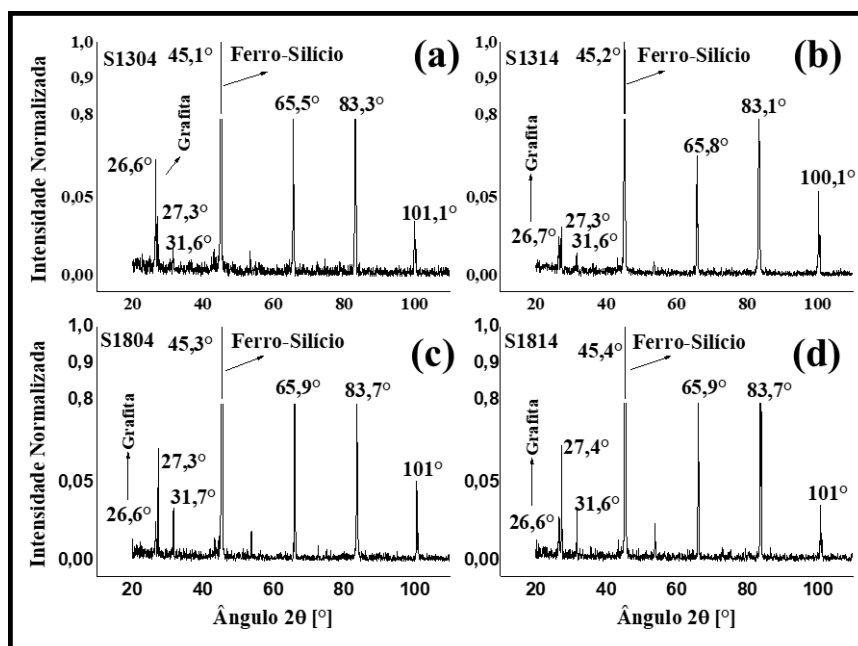
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

#### 4.1.1 Difratometria de Raios X das amostras sinterizadas

A Figura 24 apresenta resultados da difratometria de raios X das amostras sinterizadas a 1150°C na qual não se constata diferenças significativas entre os difratogramas das amostras analisadas. Então, pode-se assumir que, independentemente do teor de SiC e do arranjo entre os tamanhos médios das partículas das MP, todas as amostras são, praticamente, do mesmo tipo de material.

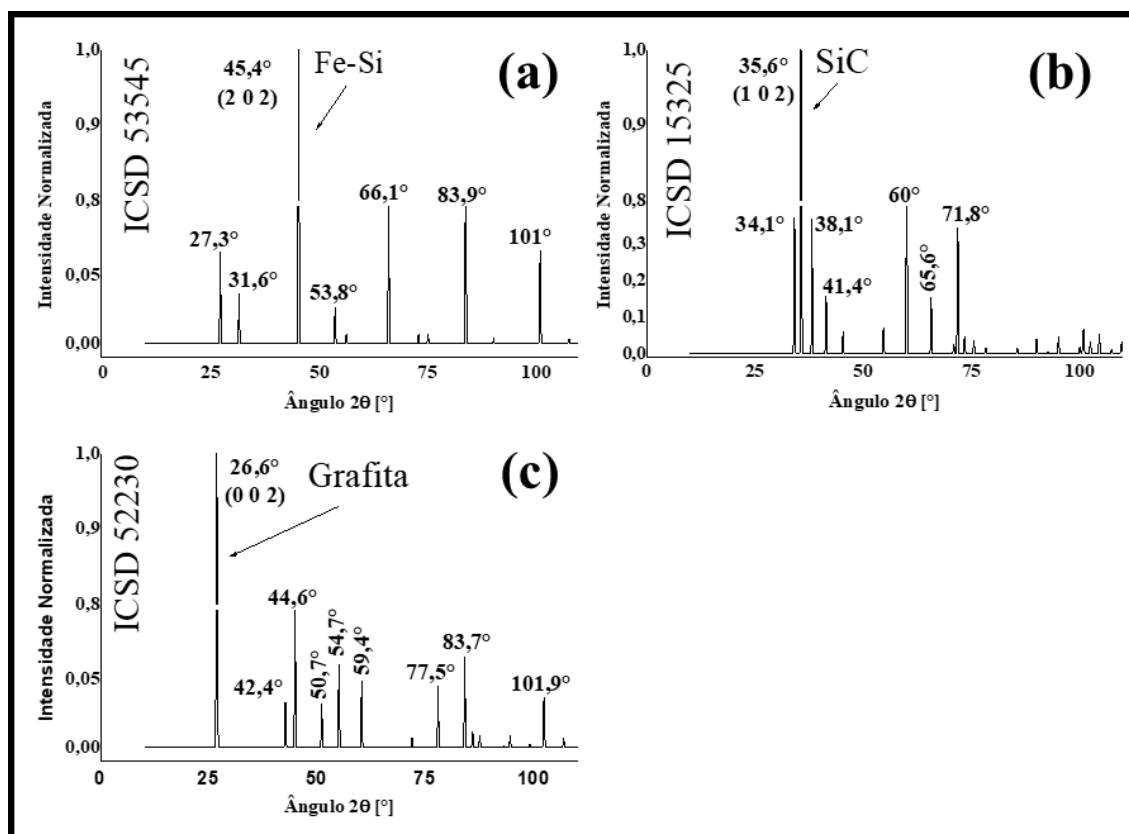
Figura 24: Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas em alta temperatura. Comparativo entre os teores baixo e alto de SiC e os dois tipos de arranjos de misturas de MP. (a) amostra S1304; (b) amostra S1314; (c) amostra S1804; (d) amostra S1814.



Fonte: Autor (2018)

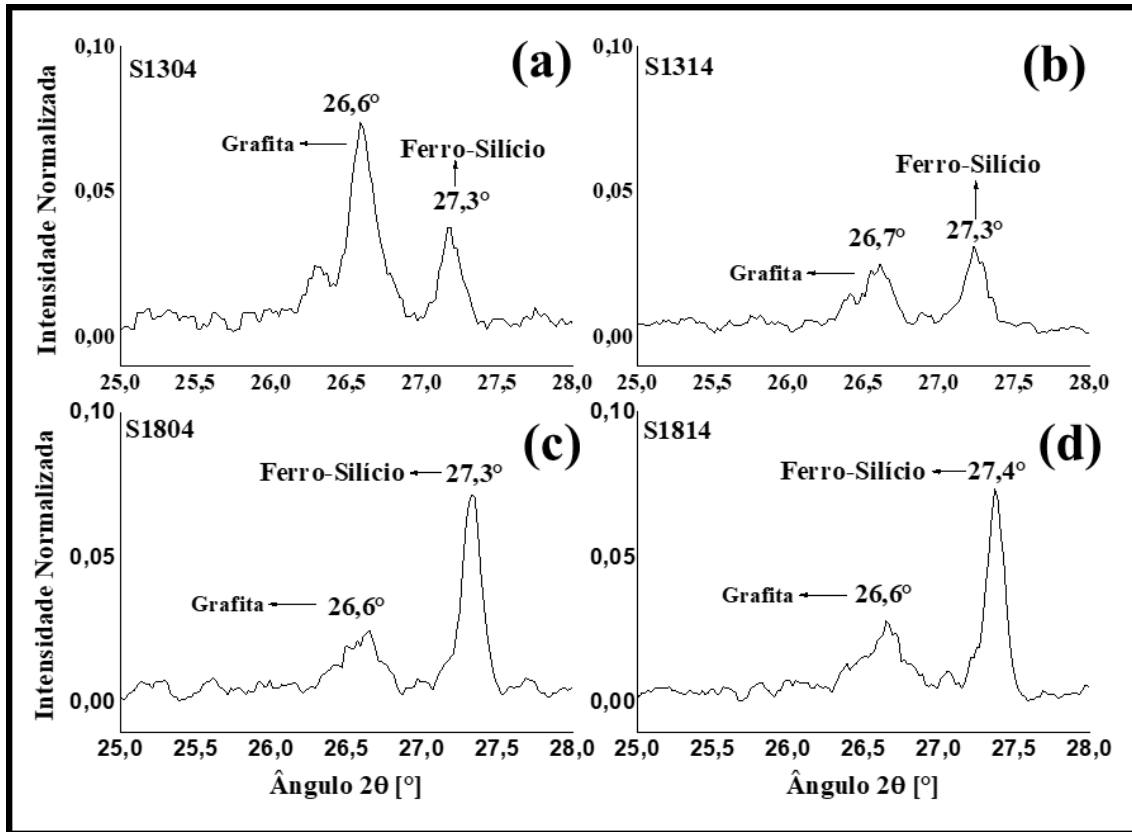
Com o auxílio do software *X'Pert High Score Plus* foi possível identificar duas fases, grafita hexagonal e liga de ferro-silício devido aos picos principais a  $26,6^\circ$  e  $45,4^\circ$  respectivamente. Com base nestas referências foram selecionadas duas cartas padrão na base de dados ICSD de numeração 52230 e 53545 para a grafita e ferro-silício respectivamente. As indexações, ângulos e planos atômicos, destas fases são mostradas nas Figura 25. Diante dos resultados mostrados na Figura 24 e comparando-os com os difratogramas das cargas padrão apresentados na Figura 25 a amostra sinterizada pode ser caracterizada como uma matriz ferro-silício com grafita dispersa. Em função da fase ferro-silício ser majoritária, o pico da fase grafita aparece com baixa intensidade, assim, foi realizada um ajuste na escala da Figura 24 para uma melhorar a visualização desse pico conforme ilustrado na Figura 26.

Figura 25: Difratogramas das cartas padrão ICSD: (a) carta ICSD 53545 liga ferro-silício; carta ICSD 15325 do SiC; (c) ICSD 52230 da grafita.



Fonte: Autor (2018)

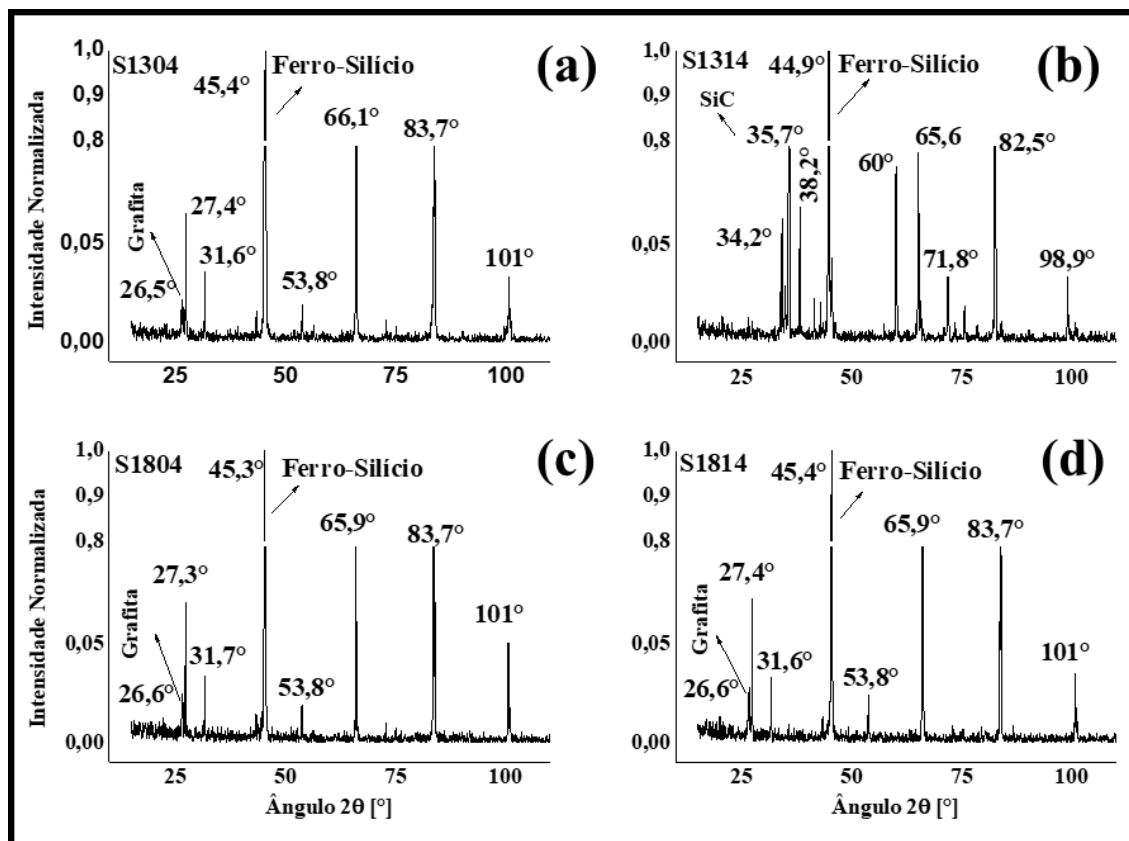
Figura 26: Ajuste da escala da Figura 20 para evidenciar o pico de baixa intensidade em 26,6° relativo a grafita



Fonte: Autor (2018)

A Figura 27 mostra difratogramas evidenciando o efeito da variação da temperatura e do tamanho médio das partículas das MP no processo de dissociação das partículas de SiC em amostras com teor de SiC igual a 18,5% sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1050, 1100 e 1150 °C. A amostra S1801 pode ser caracterizada como composta das mesmas fases das amostras S1804 e S1814 caracterizadas anteriormente. Entretanto, o difratograma da amostra S1811 revelou uma fase extra identificada como SiC hexagonal e mostrada na Figura 27. O resultado da amostra S1811 revela que o tempo de 1h foi insuficiente para dissociar amostras preparadas com partículas grandes de SiC em relação as de ferro na temperatura de sinterização igual a 1000 °C.

Figura 27: Comparativo dos Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em alta e baixa temperatura versus os dois tipos de arranjos de misturas de MP.



Fonte: Autor (2018)

A caracterização via DRX permitiu confirmar a ocorrência do processo de dissociação das partículas de SiC pela identificação das fases grafita e ferro-silício. Quando as amostras são sinterizadas em alta temperaturas a dissociação é completa independente do teor de SiC e da distribuição de tamanho de partículas nas ligas primárias. Contudo em baixa temperatura de sinterização das amostras preparadas com partículas grandes de SiC em relação as de Fe, a dissociação não é completa. Por fim, a DRX permitiu confirmar a presença de grafita dispersa na matriz de ferro-silício, contudo, não foram realizadas análises mais aprofundadas nas características dos picos da grafita para identificar características turbostráticas.

#### 4.1.2 Espectroscopia Raman das amostras sinterizadas

A espectroscopia Raman (ER) foi a técnica utilizada para caracterizar a organização estrutural da grafita formada pela dissociação das partículas de SiC na matriz de ferro puro durante o tratamento térmico de sinterização (TTS). Praticamente todos os materiais a base de carbono exibem picos Raman características na faixa de compreendida entre 1200 a 3400  $\text{cm}^{-1}$

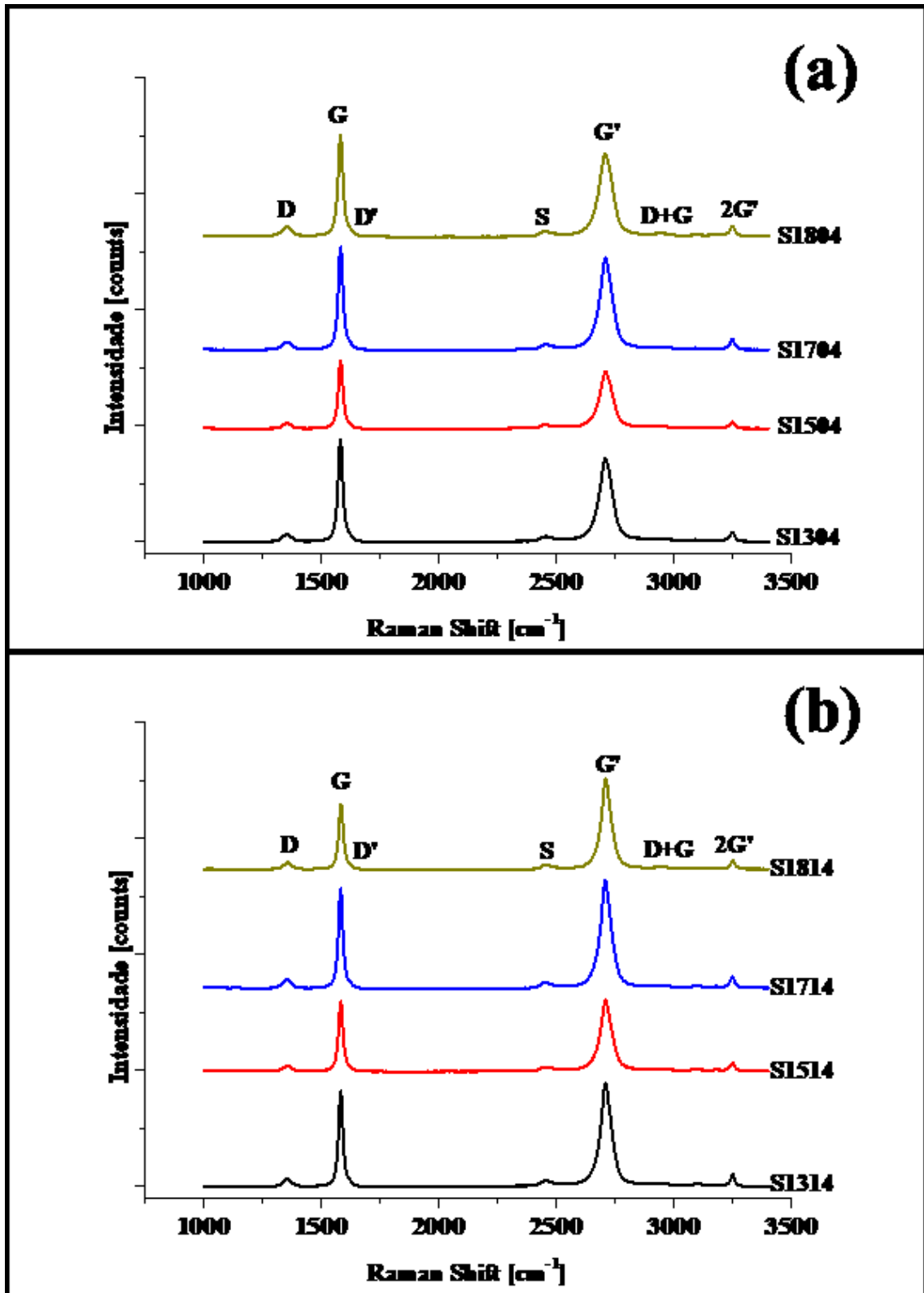
<sup>1</sup>. Para materiais grafiticos segundo (CHIEU; DRESSELHAUS; ENDO, 1982) essa faixa contém sete bandas: D, G, D', G', D+G e 2D'. A banda G está sempre presente em materiais grafiticos e exibe seu pico em  $1575\text{ cm}^{-1}$  em monocristais de grafita conforme notabilizada por (TUINSTRAN; KOENIG, 1970). De acordo com (FERRARI; ROBERTSON, 2000) as bandas D e D' exibem seus picos médio em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$  e surgem devido a defeitos nos planos ou lamelas que formam a grafita. Estas bandas são originadas do processo de dupla ressonância interval e intravale para bandas D e D' respectivamente. A banda em  $2700\text{ cm}^{-1}$  denominada de G' tem sua origem atribuída a processo de dupla ressonância por fônons e não necessita de defeitos para ocorrer. O seu formato e largura à meia altura (FWHM<sup>15</sup>) depende tanto da ordem de empilhamento das lamelas quanto da quantidade de lamelas empilhadas como explica (FERRARI, 2007). As bandas S, G+G e 2D' em  $2450$ ,  $2950$  e  $3250\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a sobretons (*overtones*) ou a combinações de modos de vibração das bandas D, G, D'. Embora presentes em materiais grafiticos, estas bandas não são muito importantes na caracterização da grafita turbostrática em relação às bandas D, G e D'. Por esse motivo será dada maior atenção na análise das características das bandas D, G, D' e G'.

As amostras sinterizadas foram preparadas por simples fratura e a análise via ER foi realizada nas seções expostas em regiões grafiticas selecionadas com auxílio do MO acoplado ao equipamento Raman. O foco do feixe de laser de argônio foi ajustado por meio da objetiva de 50 vezes. A Figura 28 e Figura 29 mostram os espectros Raman médios das amostras sinterizadas. De modo geral, observa-se que todos os espectros conservam os mesmos valores médios das posições das bandas Raman. Embora sejam observadas variações nas intensidades relativas a cada tipo de banda em diferentes amostras, o formato e a largura à meia altura não apresentam variações significativas. Esta análise geral permite deduzir que a grafita formada possui as mesmas características independentemente da temperatura de sinterização, do teor de SiC da liga primária e do arranjo entre os tamanhos médios das partículas das MP. Contudo, para caracterizar a grafita formada como turbostrática é necessário analisar em maiores detalhes as características das bandas para as diferentes condições de processamento.

---

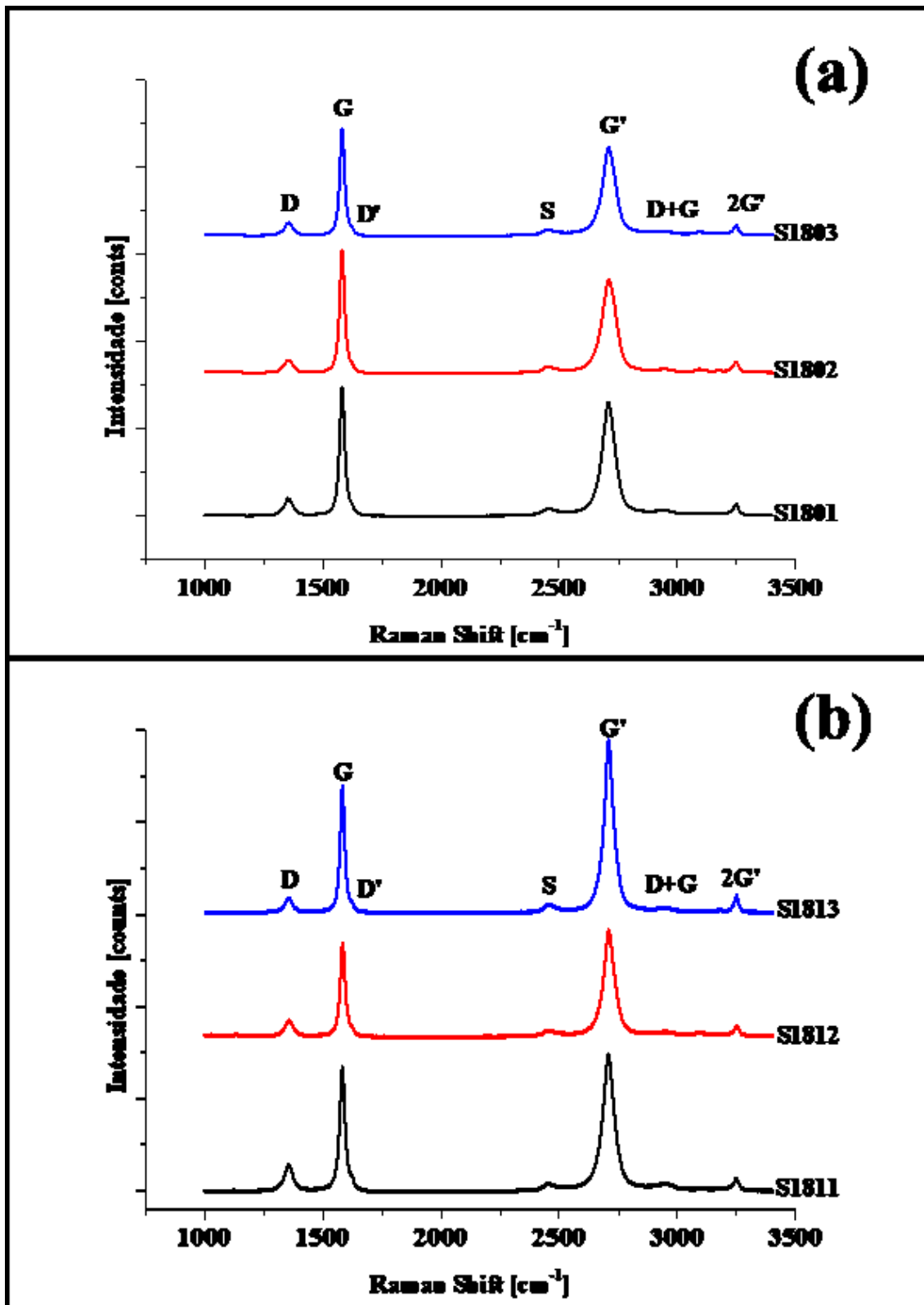
<sup>15</sup> A abreviatura em inglês foi preferida em função do seu uso corrente: *full width high maximum* (FWHM)

Figura 28: Espectros Raman das Amostras Sinterizadas. (a) variação %SiC com arranjo A<sub>0</sub>; (b) Variação %SiC com arranjo de mistura MP A<sub>1</sub>;



Fonte: Autor (2018)

Figura 29: (a) Efeito da temperatura no arranjo de mistura MP A<sub>0</sub>; (b) Efeito da temperatura no arranjo de mistura MP A<sub>1</sub>.



Fonte: Autor (2018)

A Tabela 2 mostra a média das posições no deslocamento Raman e a Tabela 3 a média das FWHM das bandas D, G, D' e G' respectivamente. A presença da banda G confirma o material analisado como grafita, as bandas D e D' sugerem que a grafita formada apresente algum grau de desordem ou de defeitos em sua estrutura. O valor da FWHM da banda G' é característico da grafita turbostrática. Análise de variância nos valores médios apresentados nas Tabela 2 e Tabela 3 indicam que não há evidências de diferenças significativas entre os valores das posições e da FWHM das bandas D, G e G' quando são comparadas as médias entre as diferentes condições de processamento. Por outro lado, foi detectada diferenças significativas tanto na posição quanto na FWHM da banda D' quando são comparados os resultados médios entre os dois arranjos de mistura de MP. Entretanto, dentro de cada grupo não há diferenças significativas. A explicação pode estar associada à influência dos arranjos de distribuição de tamanho das partículas das MP no processo de dissociação do SiC.

Tabela 2: Valor da posição das bandas D, G, D' e G' das amostras sinterizadas

<b>Posição das Bandas Raman [cm<sup>-1</sup>]</b>					
<b>Amostras</b>	<b>D</b>	<b>G</b>	<b>D'</b>	<b>G'</b>	<b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b>
S1304	1355 ±1,23	1582 ±1,15	1599 ±2,53	2710 ±2,21	0,08 ±0,02
S1504	1356 ±0,62	1583 ±0,93	1604 ±2,41	2712 ±1,56	0,08 ±0,05
S1704	1356 ±0,62	1583 ±0,61	1606 ±4,70	2711 ±1,34	0,08 ±0,03
S1804	1355 ±1,05	1582 ±0,85	1604 ±3,57	2710 ±1,26	0,10 ±0,03
S1803	1355 ±1,54	1582 ±2,26	1606 ±4,84	2710 ±3,25	0,12 ±0,05
S1802	1354 ±0,74	1582 ±0,85	1609 ±4,17	2708 ±2,46	0,10 ±0,04
S1801	1355 ±1,66	1582 ±1,90	1609 ±1,89	2708 ±3,89	0,14 ±0,05
S1314	1356 ±1,49	1582 ±0,80	1619 ±9,82	2711 ±2,40	0,08 ±0,02
S1514	1356 ±1,01	1584 ±0,82	1616 ±8,03	2711 ±1,79	0,09 ±0,03
S1714	1356 ±1,29	1583 ±1,11	1620 ±4,64	2711 ±3,08	0,09 ±0,02
S1814	1358 ±2,29	1585 ±1,33	1613 ±11,9	2712 ±2,43	0,11 ±0,04
S1813	1356 ±1,20	1583 ±0,98	1617 ±7,08	2709 ±1,55	0,11 ±0,03
S1812	1357 ±1,50	1583 ±6,27	1620 ±2,98	2711 ±1,88	0,16 ±0,06
S1811	1356 ±2,74	1583 ±2,80	1620 ±3,51	2709 ±4,43	0,21 ±0,05

Fonte: o autor (2018)

Tabela 3: Valor médio da FWHM das bandas D, G, D' e G' das amostras sinterizadas

<b>FWHM das Bandas Raman [cm<sup>-1</sup>]</b>				
<b>Amostras</b>	<b>D</b>	<b>G</b>	<b>D'</b>	<b>G'</b>
S1304	47 ±3,5	23 ±1,4	42 ±3,79	65 ±4,60
S1504	47 ±1,2	23 ±0,5	40 ±3,27	66 ±3,00



S1704	48 ±2,6	23 ±0,6	39 ±4,22	65 ±5,60
S1804	46 ±1,1	24 ±1,3	33 ±7,05	69 ±2,43
S1803	44 ±0,8	23 ±0,8	37 ±5,03	66 ±2,65
S1802	46 ±2,9	24 ±1,1	24 ±9,00	69 ±6,63
S1801	44 ±1,8	25 ±2,1	36 ±2,01	64 ±1,55
S1314	44 ±9,2	22 ±1,4	23 ±4,79	57 ±5,72
S1514	45 ±3,3	23 ±1,5	31 ±10,8	59 ±2,46
S1714	42 ±4,1	22 ±2,2	20 ±6,13	57 ±4,35
S1814	43 ±5,1	23 ±2,2	38 ±3,51	52 ±6,89
S1813	41 ±4,7	23 ±1,9	28 ±6,07	49 ±4,79
S1812	42 ±4,6	25 ±3,0	24 ±13,8	54 ±4,84
S1811	44 ±5,6	28 ±5,7	27 ±5,11	61 ±3,95

Fonte: Autor (2018)

No arranjo **A<sub>0</sub>** as partículas de SiC são pequenas e envolvem as de Fe e no **A<sub>1</sub>** as partículas de SiC são grandes e envolvidas pelas de Fe. Partículas grandes de SiC têm maior quantidade absoluta de Si em relação às partículas pequenas e as distâncias médias percorridas pelos átomos de Si no interior da partícula durante a difusão também são maiores relativamente. Considerando partículas de Fe com tamanho pequeno, a capacidade absoluta de dissolver Si difundido é menor em relação a partículas de tamanhos maiores. Então, no arranjo no qual uma partícula grande de SiC é envolvida por pequenas partículas de Fe a probabilidade das partículas de Fe ficarem saturadas com Si difundido da partícula de SiC é maior em relação ao arranjo no qual a relação entre os tamanhos é invertida. A saturação reduz o potencial químico e consequentemente a velocidade de difusão. Como as distâncias de difusão do Si no interior das partículas grandes de SiC são mais longas em relação às distâncias no interior das partículas pequenas, a dissociação de partículas grandes exigirá tempo maior em relação às pequenas quando submetidas a mesma temperatura e preparadas com o mesmo teor de elementos de liga.

Partindo da premissa de que a velocidade da dissociação no arranjo com partículas grandes de SiC é inferior à velocidade de dissociação do arranjo com partículas pequenas. É razoável supor que as quantidades e os tipos de defeitos gerados na grafita por diferentes velocidades de dissociação possam ser diferentes. Estas diferenças são, então, manifestas nas características das bandas atribuídas a defeitos como intensidade, posição e FWHM. Como os processos dupla ressonância responsáveis pelas bandas D e D' são distintos, intervale para D e intravale para D'. As diferenças nos valores médios da posição e da FWHM observados na banda D' entre os dois arranjos de distribuição de tamanho de partículas pode estar associado

aos diferentes tipos ou quantidade de defeitos oriundos do processo de dissociação das partículas de SiC com velocidades diferentes. Corroborar com esse raciocínio o fato do maior grau de desordem estrutural, expresso pela razão  $I_D/I_G$ , ocorrer nas condições de baixa velocidade relativa de difusão (dissociação), ou seja, em baixas temperaturas de sinterização e nos arranjos com partículas grandes de SiC.

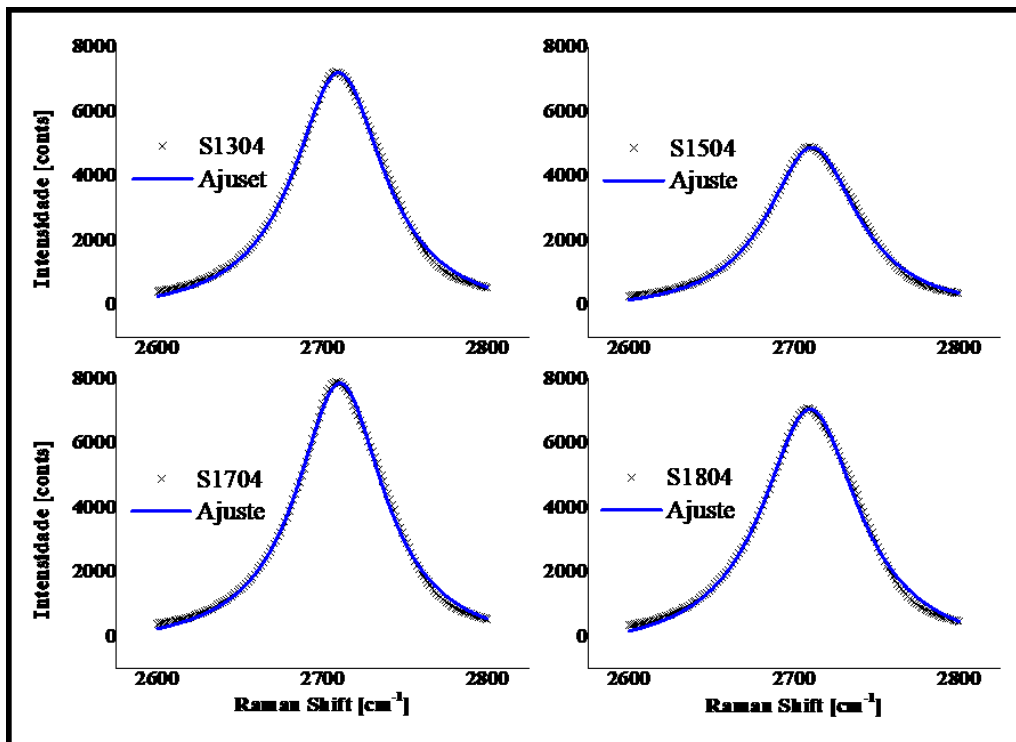
Até o presente momento, há duas características Raman convergentes para caracterizar a grafita dissociada como turbostrática. Primeiro a presença das bandas de desordem D e D' e segundo o valor da FWHM da banda G' maior que  $50 \text{ cm}^{-1}$ . A terceira característica a ser analisada é o formato da banda G'.

A banda G'exibida no espectro Raman é uma banda resultante de até quatro componentes internas sujeitas ao tipo de ordenamento da sequência de empilhamento das lamelas de grafeno bem como da quantidade de lamelas empilhadas (FERRARI et al., 2006). Assim, o formato resultante característico da banda G' dependerá do número de componentes presentes. A banda G' da grafita com múltiplas camadas pode ser composta ou ajustada por até quatro componentes internas. A convolução destas quatro componentes dá origem a uma banda G' resultante com formato característico dotado de um ombro. A banda G' do grafeno, monocamada, é dotada de apenas uma componente, cujo formato resultante é semelhante a um cone. A GT, por sua vez, é caracterizada pela desordem de empilhamento das lamelas de grafeno cujo resultado é uma banda G' com formato cônico<sup>16</sup> semelhante à do grafeno. Segundo (FERRARI et al., 2006) a diferença entre as bandas está no valor da medida da FWHM, no caso do grafeno a medida média é na ordem de 20 a  $40 \text{ cm}^{-1}$  enquanto da GT é maior que  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Diante do exposto, os resultados da análise do formato da banda G' da grafita dissociada convergem para caracterizá-la como turbostrática. As Figura 30, Figura 31 e Figura 32 mostram que todas as bandas foram ajustadas com apenas uma lorentziana, com formato cônico e FWHM maior de  $50 \text{ cm}^{-1}$  vide Tabela 3.

---

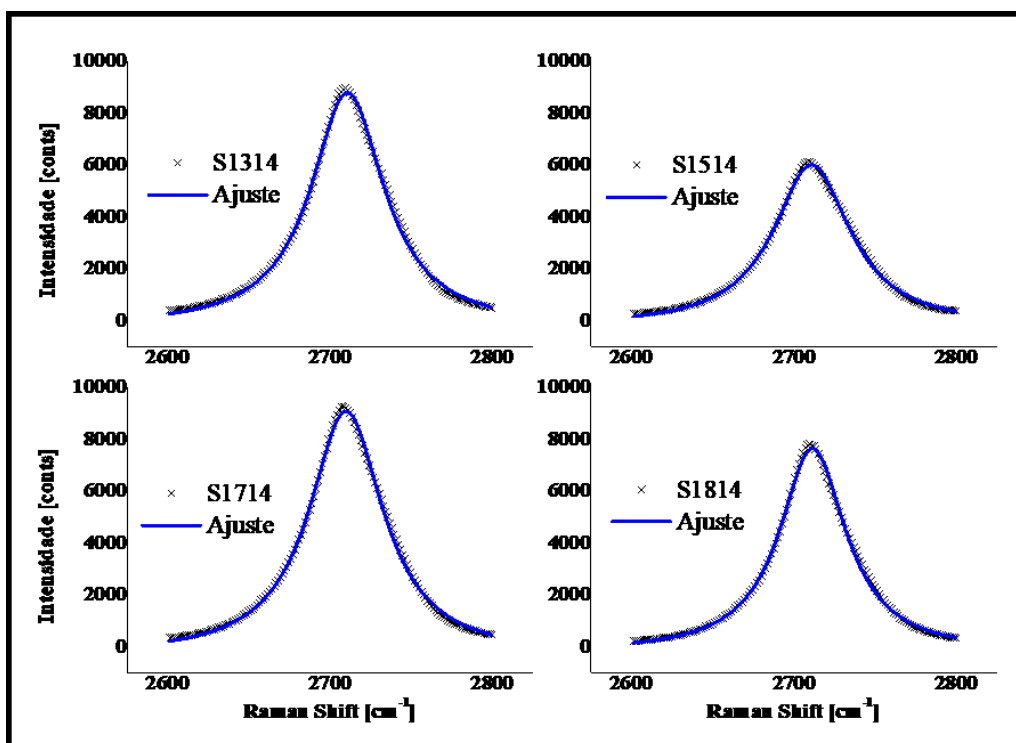
<sup>16</sup> Projeção de um cone no plano.

Figura 30: Ajuste lorentziano da Banda G' das amostras sinterizadas a 1150 °C com diferentes teores de SiC e com arranjo de mistura de MP A<sub>0</sub>



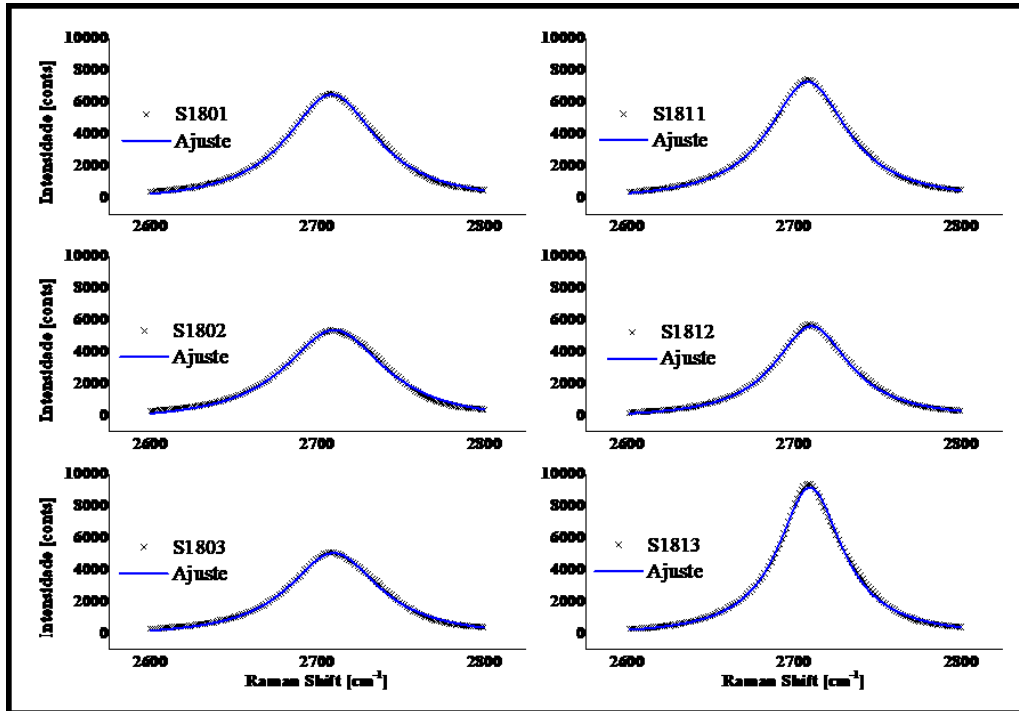
Fonte: Autor (2018)

Figura 31: Ajuste lorentziano da Banda G' das amostras sinterizadas a 1150 °C com diferentes teores de SiC e com arranjo de mistura de MP A<sub>1</sub>



Fonte: Autor (2018)

Figura 32: Ajuste lorentziano da Banda G' das amostras com teor de SiC igual a 18,5% com arranjos de misturas de MP A0 e A1 sinterizadas em diferentes temperaturas



Fonte: Autor (2018)

A espectroscopia Raman revelou que não há diferenças significativas entre as grafitas formadas devido à variação dos parâmetros de processamento como temperatura de sinterização, arranjos de distribuição de tamanho de partículas das MP e percentual de SiC na liga primária. Todas as grafitas das amostras analisadas apresentaram características turbostráticas. Assim, é razoável assumir que, independente dos parâmetros de processamento utilizados neste trabalho para obter grafita turbostrática por dissociação de partícula de SiC numa matriz de Fe puro por meio de tratamento térmico de sinterização, as grafitas formadas possuem praticamente as mesmas características quando são analisadas a posições as larguras a meia altura das bandas. Contudo, pode-se observar diferenças na desordem estrutural nas amostras sinterizadas em temperaturas baixas (1000 °C e 1050 °C) conforme indica maiores valores da razão  $I_D/I_G$  para estas amostras.

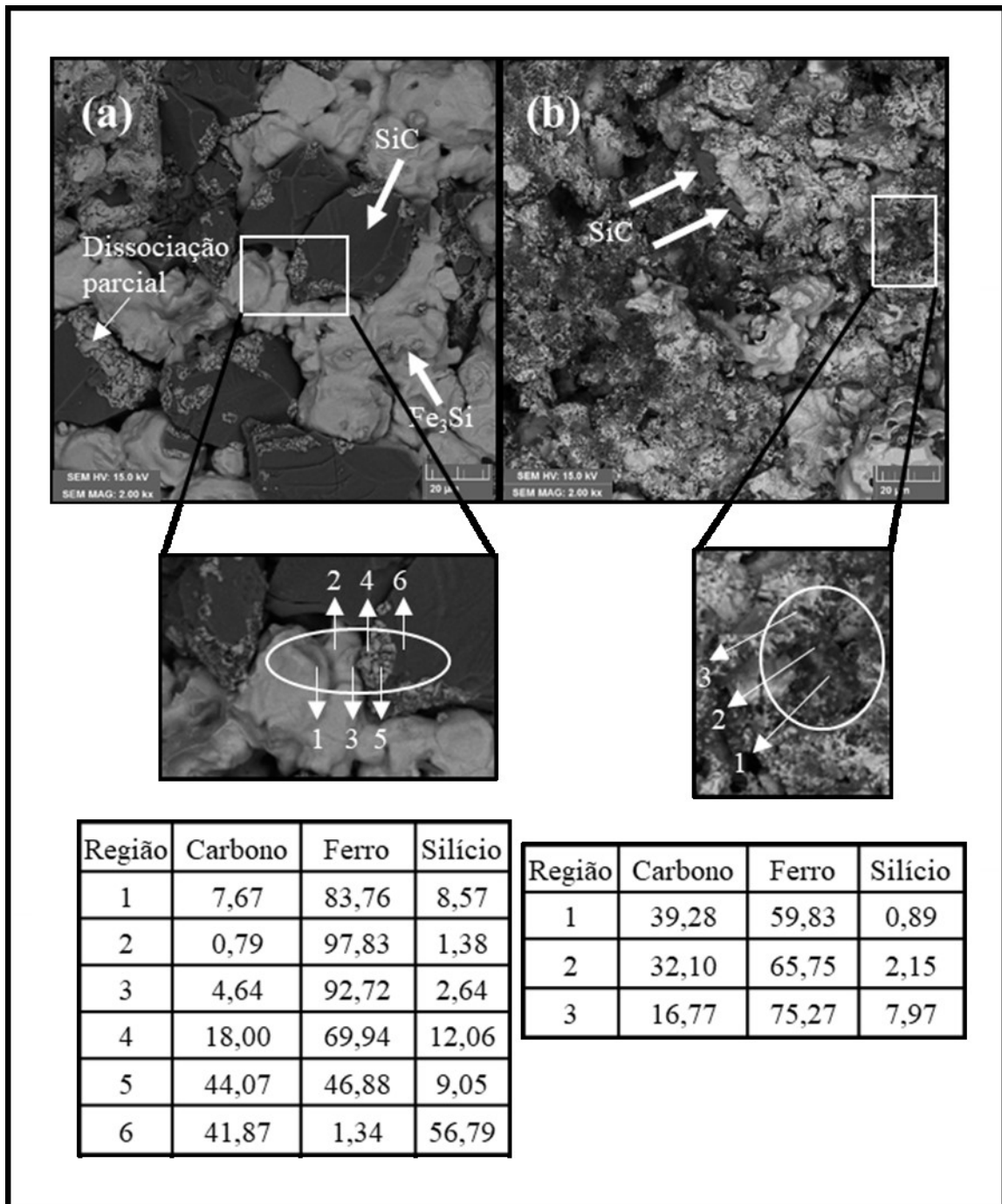
#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise via microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas também foi realizada nas regiões fraturadas para a obtenção de imagens fidedignas do processo de dissociação das partículas de SiC. A Figura 33 compara as imagens (a) e (b) das amostras S1811

e S1801 respectivamente, ambas foram preparadas com o mesmo percentual de SiC, 18,5%, e sinterizadas na mesma temperatura 1000 °C. A única diferença é o arranjo da distribuição de tamanho de partículas. Enquanto a amostra S1811 foi preparada com partículas grandes de SiC, a amostra S1801 foi preparada com partículas pequenas, sempre em relação às partículas de Fe. O resultado da comparação das duas imagens da Figura 33 é muito desigual, uma grande quantidade de partículas de SiC pode ser visualizada em (a) enquanto na imagem (b) apenas duas. A imagem (a) também mostra algumas partículas parcialmente dissociadas envolvidas pela matriz metálica relativamente rica em Si como mostra os resultados da análise de EDS registrados nas tabelas logo abaixo das imagens. Como argumentado anteriormente, o enriquecimento da matriz metálica pelo Si reduz o potencial químico entre a partícula de SiC e a matriz de Fe, conseqüentemente reduz a taxa de difusão. Embora a temperatura de sinterização tenha sido a mais baixa, é razoável supor que a principal razão da grande quantidade de partículas não dissociadas foi o tipo de arranjo de distribuição de tamanho das partículas das MP.

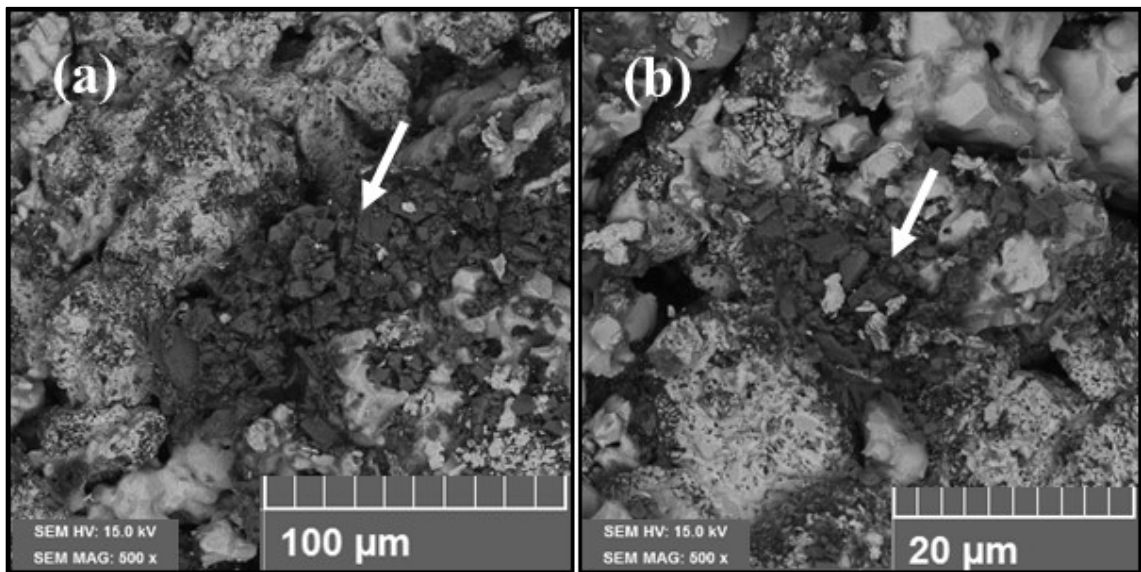
As setas nas imagens (a) e (b) da Figura 34 referentes as amostras S1314 e S1814 indicam partículas de SiC não dissociadas. Então, mesmo em altas temperaturas algumas partículas não completaram o processo de dissociação. Esta constatação é mais uma evidência do baixo desempenho do processo de dissociação quando amostras são preparadas com mistura de partículas de SiC relativamente maiores em relação as de Fe. Enfim, duas observações importantes podem ser consideradas a partir dos resultados apresentados. A primeira diz respeito a não identificação destas partículas na caracterização via DRX, a explicação pode estar relacionada a sensibilidade da técnica na identificação de fases com baixo teor. A segunda diz respeito aos resultados das análises Raman, constatou-se que independente das variáveis de processamento a grafita gerada apresenta as mesmas características. Entretanto, a presença de partículas de SiC não dissociadas reduz o desempenho do processo de produção de grafita turbostrática e, além do mais é uma fonte de contaminação para as etapas posteriores de extração química e ensaios tribológicos.

Figura 33: Imagens MEV amostras sinterizadas indicando partículas de SiC não dissociadas: (a) S1811; (b) S1801



Fonte: Autor (2018)

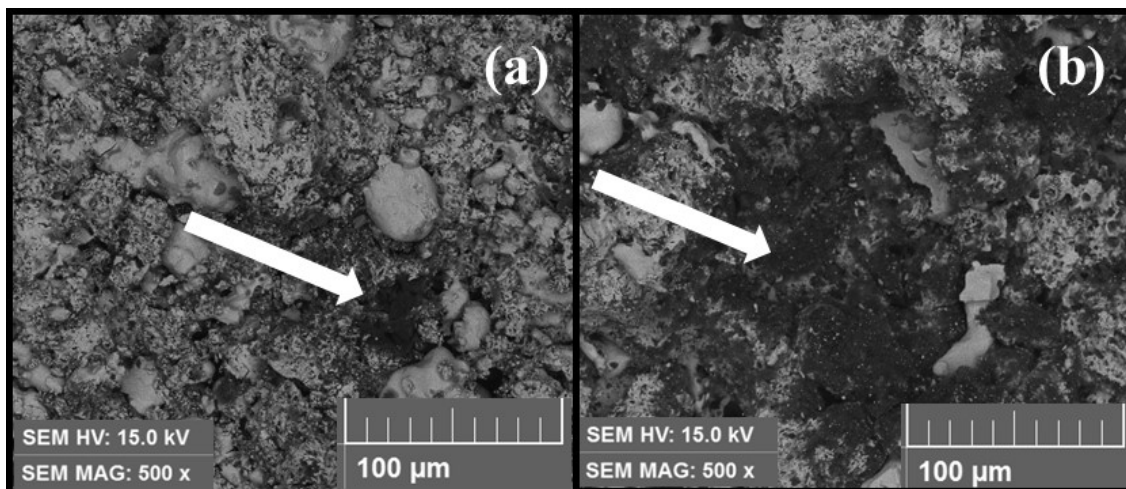
Figura 34: Imagens MEV amostras sinterizadas indicando partículas de SiC não dissociadas: (a) S1314; (b) S1814



Fonte: Autor (2018)

Por fim, a Figura 35 mostra mais uma diferença no resultado do processo de dissociação das partículas de SiC. Na imagem (a) da amostra S1704 a grafita formada está toda dispersa na matriz metálica enquanto que na imagem (b) da amostra S1714 a grafita forma-se em regiões mais densas. Como já demonstrado, as características da grafita formada é independente dos parâmetros de processamento utilizados neste trabalho. Portanto, a grafita estando dispersa ou concentrada não interferirá no processo de extração química que visa dissolver apenas a matriz metálica. Contudo, é admissível considerar que pequenas lamelas dispersas são originadas mais rapidamente que grandes aglomerados quando submetidas as mesmas condições de sinterização (tempo e temperatura). Portanto, sob a perspectiva de aumentar o desempenho de produção de grafita e de evitar possíveis fontes de contaminação por partículas não dissociadas, a mistura dos pós elementares das MP com distribuição de tamanho de partículas de SiC menores que de Fe é considerada mais promissora e será priorizada doravante.

Figura 35: Imagens MEV amostras sinterizadas indicando tipo de formação da grafita: (a) S1704; (b) S1804



Fonte: Autor (2018)

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS EXTRAÍDOS

Os esforços da extração química foram concentrados nas amostras preparadas com arranjos de misturas dos pós elementares com distribuição de tamanho médio de partículas igual 10 e 45  $\mu\text{m}$  para SiC e Fe respectivamente. Esta decisão foi baseada nos resultados da caracterização das amostras sinterizadas. Primeiramente, devido à identificação de partículas de SiC não dissociadas nas amostras preparadas com arranjos do tipo A1. Neste caso partículas de SiC são consideradas fontes de contaminação para as etapas posteriores a de sinterização e também porque reduzem o rendimento de produção de grafita. Em segundo lugar, os ensaios de caracterização não identificaram evidências significativas de diferenças nas características da grafita turbostrática formada pela dissociação das partículas de SiC. Neste sentido, seja qual for a amostra escolhida a grafita apresentará as mesmas características. Portanto, a condução do ataque químico priorizou as amostras sinterizadas livres fontes contaminantes e com maior quantidade relativa de grafita formada, ou seja, nas amostras S1304, S1504, S1704 e S1804.

### 4.2.1 Extração química com ácido clorídrico

O primeiro resultado avaliado ao término do ataque químico foi a medida da massa de pó extraído, a esperava-se obter uma massa próxima à estequiométrica, entretanto o resultado obtido foi muito acima do esperado conforme valores apresentados na Tabela 4.



Tabela 4: Desempenho mássico do procedimento de extração química da GT com HCl

Amostra	Massa Inicial [g]	Massa Estequiométrica de Grafita [g]	Massa Extraída [g]
S1304	19,33	0,754	4,06
S1504	19,34	0,870	4,44
S1704	20,5	1,046	5,69
S1804	19,84	1,101	5,48

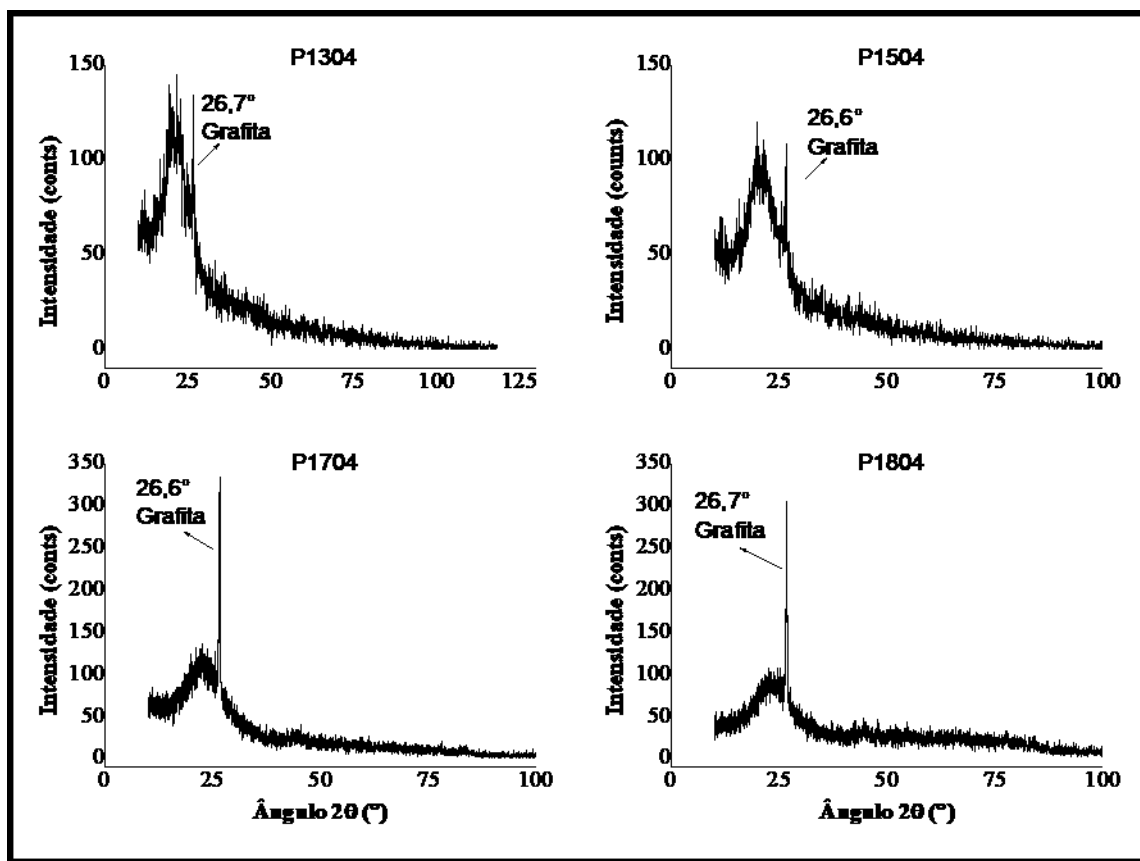
Fonte: Autor (2018)

Estes resultados preliminares suscitaram questionamentos das causas que pudessem contribuir para a diferença de massa tão elevada. Foram realizados testes magnéticos para detectar a presença de ferro, haja vista a retenção de partículas metálicas durante o processo de lavagem. Contudo, não foram identificadas partículas metálicas. A medição da densidade via picnometria em porções aleatórias dos pós não identificou variações significativas nos valores das densidades. O pó também foi submetido à centrifugação numa ultra centrífuga da marca Beckman Coulter Optima e modelo L90k Ultracentrifuge com rotação de 40000 rpm durante ciclo de 1h tanto a seco quanto por via úmida e não foi observada separação de fases. Estes testes exploratórios indicavam natureza homogênea do pó extraído, embora fosse improvável composição monofásica. Diante destes resultados, deu-se início às caracterizações com a finalidade de identificar a composição do pó e determinar meios de isolar a grafita. A solução do problema iniciou com a DRX e seus resultados serão discutidos a seguir.

#### 4.2.1.1 Difractometria de Raios X

Os difratogramas apresentados na Figura 36 apresentam duas características distintas, um halo amorfo e um pico próximo ao ângulo  $2\theta$  igual a  $26,5^\circ$  compatível com o principal ângulo da grafita. Pode-se deduzir a partir dos difratogramas que todos os pós extraídos são do mesmo tipo de material e compostos de pelo menos duas fases, uma amorfa e outra cristalina.

Figura 36: Difratomogramas de Raios X dos pós extraídos

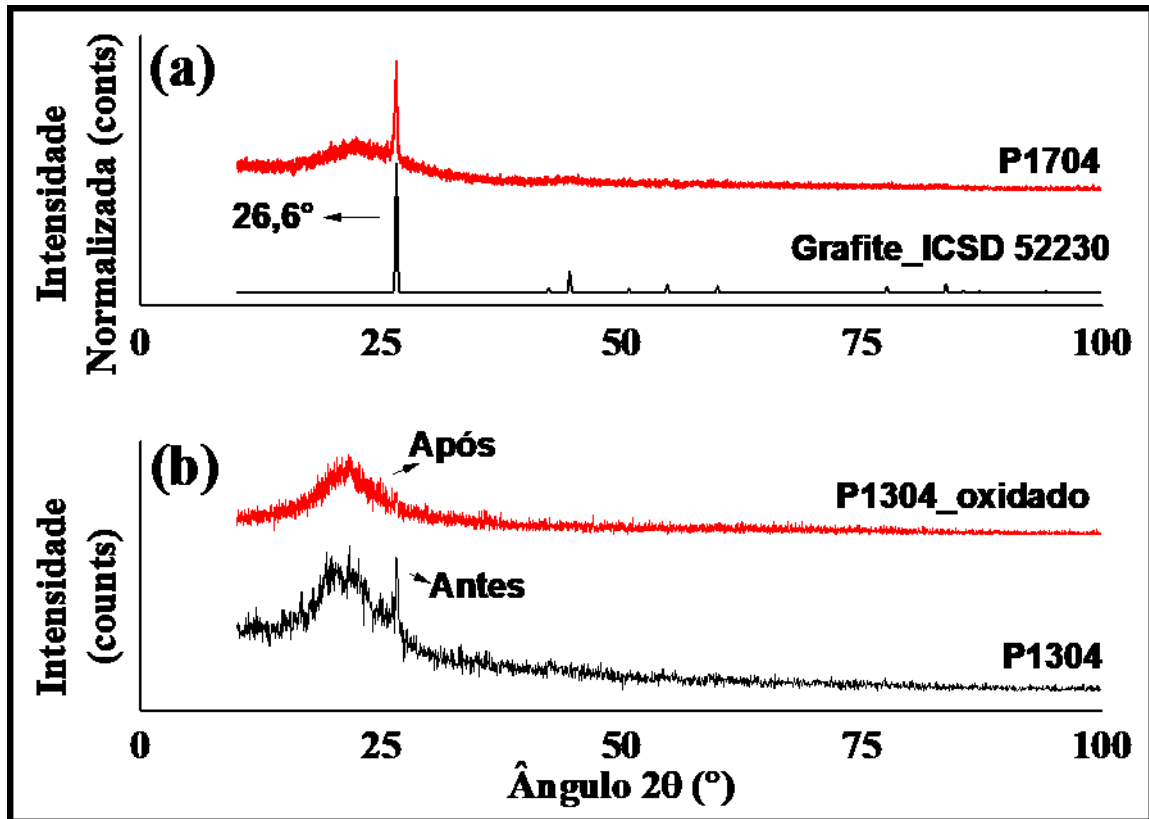


Fonte: Autor (2018)

A fase cristalina pode ser caracterizada como grafita conforme revela a indexação do pó P1704 com a carta padrão da grafita hexagonal ICSD 52230 apresentada na Figura 37 (a).

Para identificar a fase amorfa realizou-se um tratamento térmico de oxidação em forno de mufla com atmosfera ambiente. O objetivo desse tratamento térmico foi promover a oxidação da grafita presente no pó extraído. O ensaio foi realizado com o pó P1304 aquecendo uma quantidade equivalente a 180 mg de pó desde a temperatura ambiente até  $1100^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ao final foi obtido um pó de cor esbranquiçada com perda de massa aproximadamente igual a 24%. Para efeitos comparativos, realizou-se ensaio de DRX com o pó residual do tratamento térmico de oxidação. O resultado da condição antes e depois desse tratamento térmico está apresentado na Figura 37 (b). A manutenção do halo amorfo confirma a eliminação da grafita como era esperado, e fornece indícios da composição do pó extraído ser bifásica, ou seja, composta por grafita e outro material. Além disso, o valor da massa de pó extraído muito superior a estequiométrica descarta a possibilidade do pó extraído ser composto apenas de grafita.

Figura 37: (a) indexação da fase grafite no pó extraído; (b) difratogramas comparativos antes e após o ensaio de tratamento térmico de oxidação do pó extraído P1304.

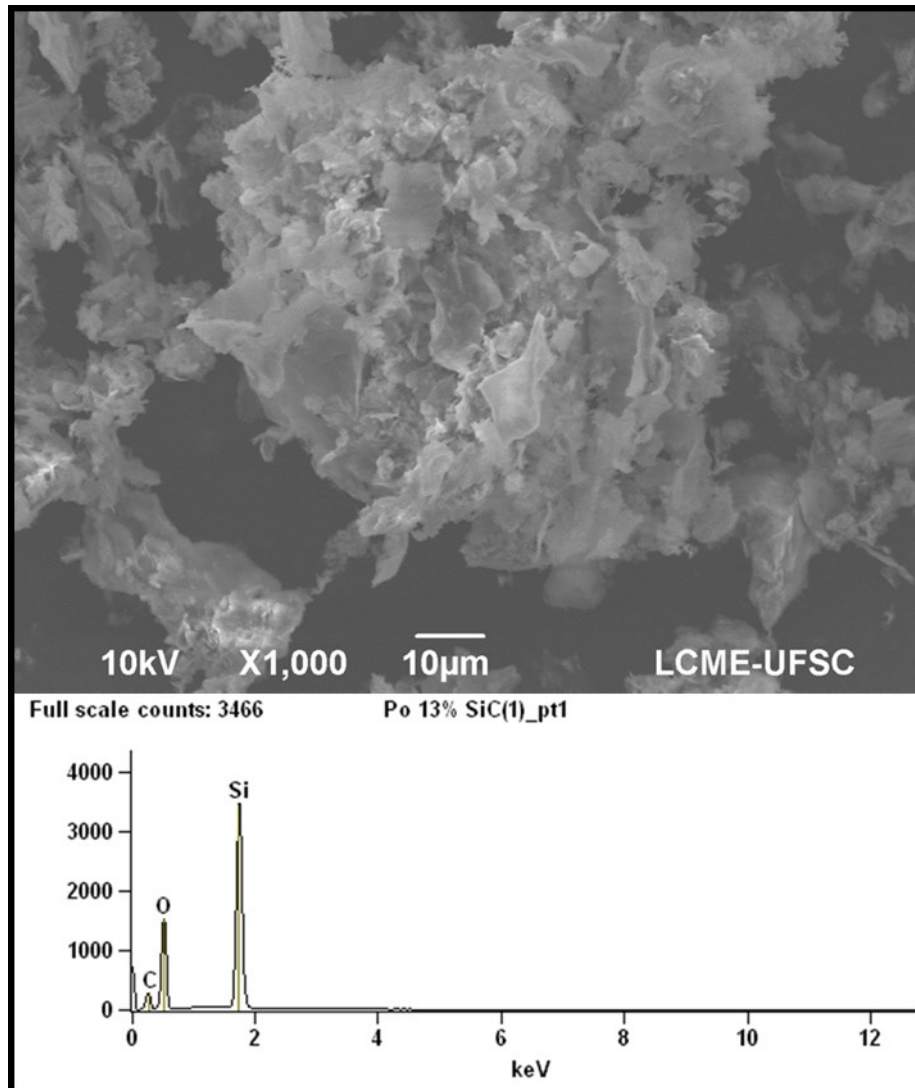


Fonte: Autor (2018)

#### 4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do Pó Extraído

A Figura 38 (a) e (b) mostram, respectivamente, a imagem de MEV e análise de EDS do pó extraído P1304. Pode-se observar na imagem (a) uma partícula composta por aglomerado de folhas, além disso, o pó tem aparência homogênea. Entretanto, a análise de EDS mostrada na imagem (b) mostra uma composição heterogênea devido a presença de C, O e Si. O carbono é a fase esperada e, de acordo com o EDS a segunda fase pode ser identificada como sendo sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A análise de EDS corrobora com a caracterização do DRX no que se refere a um pó composto por duas fases, enquanto a caracterização via DRX indica grafita mais uma fase amorfa a EDS indica grafita mais sílica.

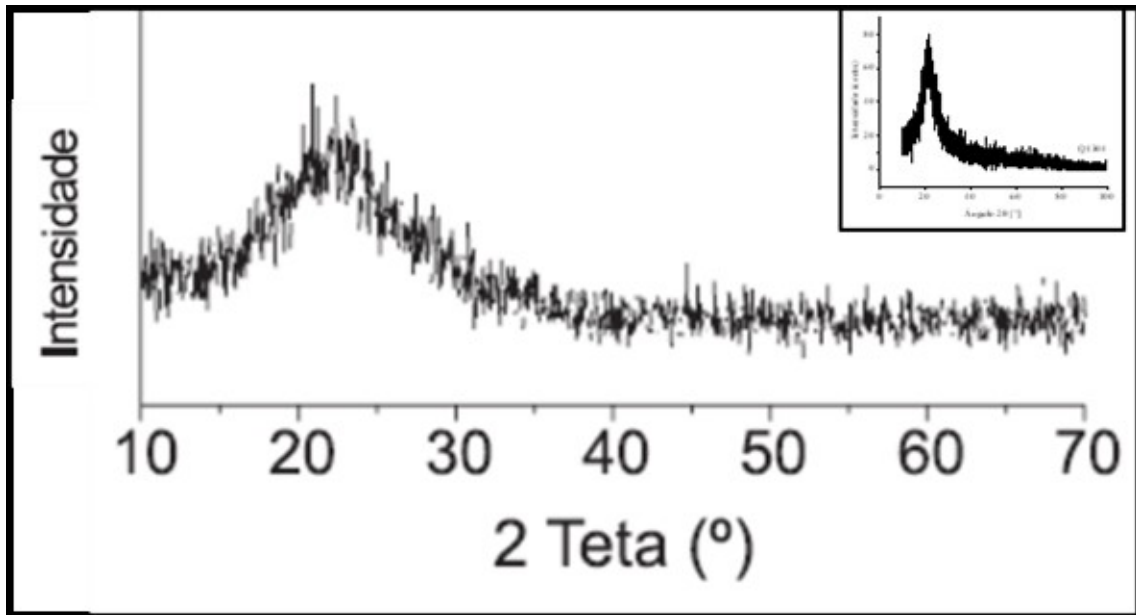
Figura 38: (a) imagem de MEV do pó P1304 mostrando estrutura folheada; (b) EDS da região em destaque na imagem (a)



Fonte: Autor (2018)

Diante desses resultados, pesquisou-se na literatura trabalhos sobre sílica amorfa. De início foi estudado o artigo de (POSSAMAI et al., 2006) no qual os autores se dedicam ao estudo da obtenção de sílica amorfa a partir da lixívia ácida da casca de arroz. O difratograma apresentado na Figura 39 para caracterizar a sílica amorfa a partir da lixívia ácida é muito semelhante ao obtido após o tratamento térmico de oxidação do pó P1304 apresentado na Figura 37 (b) e no detalhe da Figura 39.

Figura 39: Difratograma de raios X da sílica obtida da lixivia casca de arroz, no detalhe difratogramas do pó P1304\_oxidado.



Fonte: adaptado de (POSSAMAI et al., 2006)

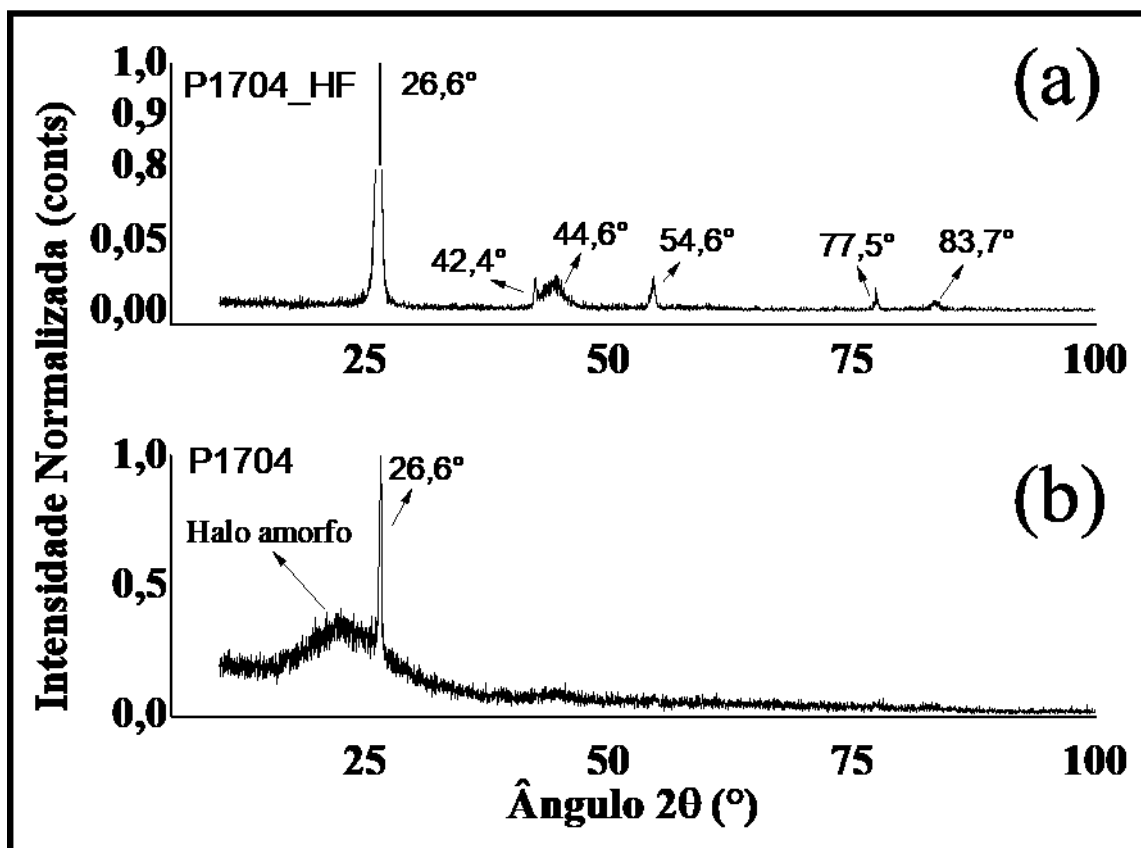
Outro trabalho estudado foi a dissertação de mestrado de Oliveira (OLIVEIRA, 2012) na qual apresenta mais evidências convergentes à caracterização da fase amorfa como sílica pirogênica. Nesse trabalho o autor apresenta duas reações químicas para obtenção de sílica coloidal a partir do tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ), estas reações são apresentadas nas reações (8) e (9) adaptadas para os resultados deste trabalho. As reações são relativamente triviais, o Si ao reagir com HCl forma  $\text{SiCl}_4$  e este ao reagir com a água presente na solução de HCl se decompõe em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) mais HCl. Assim, a extração química com HCl produz um subproduto identificado como sílica amorfa ou pirogênica.



A caracterização da sílica amorfa foi encerrada com um ataque químico com HF ao pó extraído com HCl. Dentre os vários ácidos usuais, o HF é o único capaz de reagir com a sílica. O produto da reação de uma solução aquosa de HF com a sílica é o tetrafluoreto de silício ( $\text{SiF}_4$ ) + água. Como  $\text{SiF}_4$  é volátil na temperatura ambiente, produto final do ataque do pó extraído com HF seria grafita “pura”. A purificação do pó extraído com HF foi realizada e o resultado da DRX mostrado na Figura 40 confirma a eliminação da fase amorfa e a preservação da fase grafita. A fase grafita foi indexada com a mesma carta padrão ICSD 52230 mostrada na Figura

25 (c), nota-se que a eliminação do halo amorfo revela outros picos no difratograma do P1704 referentes à grafita. Para efeitos de distinção do pó obtido pelo ataque com HCl e purificado com HF, será incluído o rótulo ‘\_HF’ após o código do pó extraído para indicar o pó purificado com HF.

Figura 40: Difratogramas de raios X evidenciando o procedimento de purificação do pó extraído P1704 com HF: (b) antes da purificação; (a) após a purificação.



Fonte: Autor (2018)

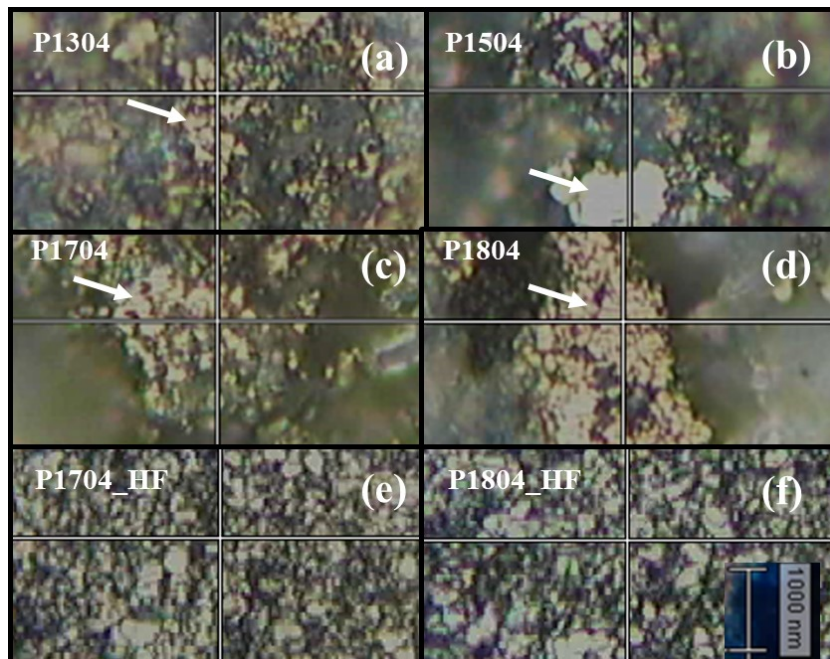
Por fim, todo esse trabalho serviu para comprovar a incapacidade de se obter grafita pura atacando amostras sinterizadas com HCl. O produto deste ataque é um pó bifásico composto de sílica amorfa mais grafita. A sílica por apresentar propriedades abrasivas é considerada uma fase indesejada ou contaminante ao pó de grafita (lubrificante). Embora tenha sido demonstrada a possibilidade de purificação do referido pó pela eliminação da fase indesejada mediante ataque químico com HF, o risco de persistir partículas contaminantes, mesmo com reduzida probabilidade, sempre existirá. Assim, atacar as amostras sinterizadas diretamente com HF pode ser uma opção viável para isolar a grafita. O HF é capaz de dissolver a matriz metálica sem o risco da formação da sílica amorfa. Isto porque ao contrário do  $\text{SiCl}_4$  o

$\text{SiF}_4$  é volátil a temperatura ambiente sendo eliminado por simples evaporação imediatamente a sua formação. O ataque químico com HF será explorado em maiores detalhes no próximo capítulo, antes disso, serão apresentados resultados adicionais da caracterização do pó extraído com HCl e purificado com HF.

#### 4.2.1.2 Espectroscopia Raman

As imagens da Figura 41 foram obtidas por meio do microscópio ótico do equipamento Raman e revelam o aspecto dos pós extraídos com HCl e purificados com HF<sup>17</sup>. As regiões douradas indicadas pelas setas na Figura 41 são a fase grafita e as regiões acinzentadas são a fase de sílica amorfa. A imagem (a) e (b) são referentes aos pós P1304 e P1504 e as imagens (c-e), (d-f) são, respectivamente, dos pós P1704 e P1804 antes e após a purificação com HF. Visualmente o pó purificado ficou com aspecto mais homogêneo relativamente o pó original, ou seja, composto apenas de uma fase.

Figura 41: Imagens de microscopia ótica dos pós extraídos, (a) P1304; (b) P1504; (c) P1704; (d) P1804; (e) P1704\_HF; (f) P1804\_HF.

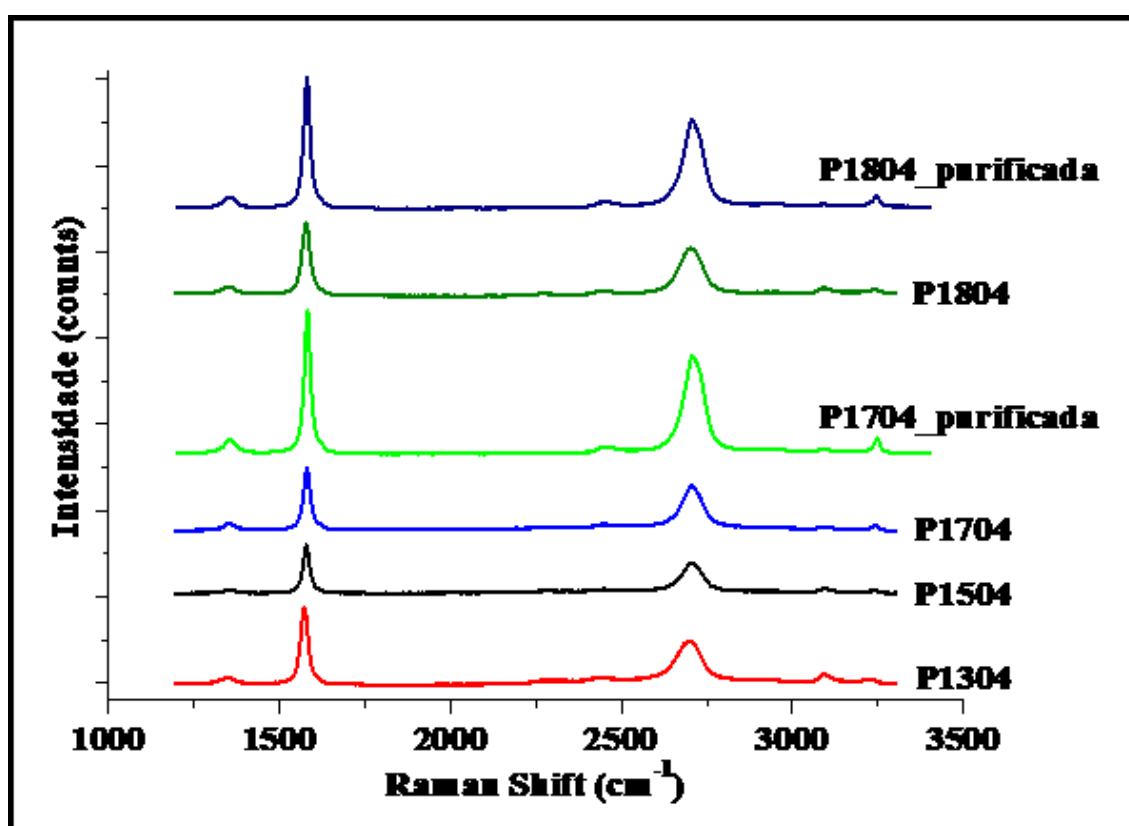


Fonte: Autor (2018)

<sup>17</sup> A purificação ou ataque químico com HF foi realizado nos pós P1704 e P1804 em função da disponibilidade de HF.

Os espectros Raman médios apresentados na Figura 42 confirmam de imediato o material como grafita. É importante ressaltar que a caracterização Raman no pó extraído com HCl foi realizada em áreas selecionadas identificadas como grafita. No purificado a região selecionada foi aleatória, entretanto, delimitou-se uma área aproximadamente de  $2 \mu\text{m}^2$  em torno da primeira medida para obter as cinco aquisições. Com base nestes espectros, a identificação das características turbostráticas foi realizada de maneira análoga à caracterização das amostras sinterizadas.

Figura 42: Espectros Raman dos pós extraídos



Fonte: Autor (2018)

A análise da Figura 42 não revela variações significativas entre os espectros dos pós extraídos com HCl e purificado com HF, então, é possível admitir: (a) não há diferenças entre as grafitas formadas a partir de diferentes teores de SiC; (b) o ataque químico com ambos os ácidos não provocou alterações significativas na estrutura das grafitas. Por outro lado, observou-se aumento significativo na intensidade das bandas das amostras purificadas. A explicação da causa deste aumento não é trivial, mas pode estar relacionada à composição do pó purificado com HF ser praticamente grafita pura, enquanto as não purificadas com HF,



apresentaram a presença de sílica amorfa. Ademais, os valores médios da razão  $I_D/I_G$  e da FWHM indicados na Tabela 5 podem ser considerados estatisticamente iguais<sup>18</sup>.

Tabela 5: Razão ID/IG e FWHM das amostras sinterizadas versus pós extraídos

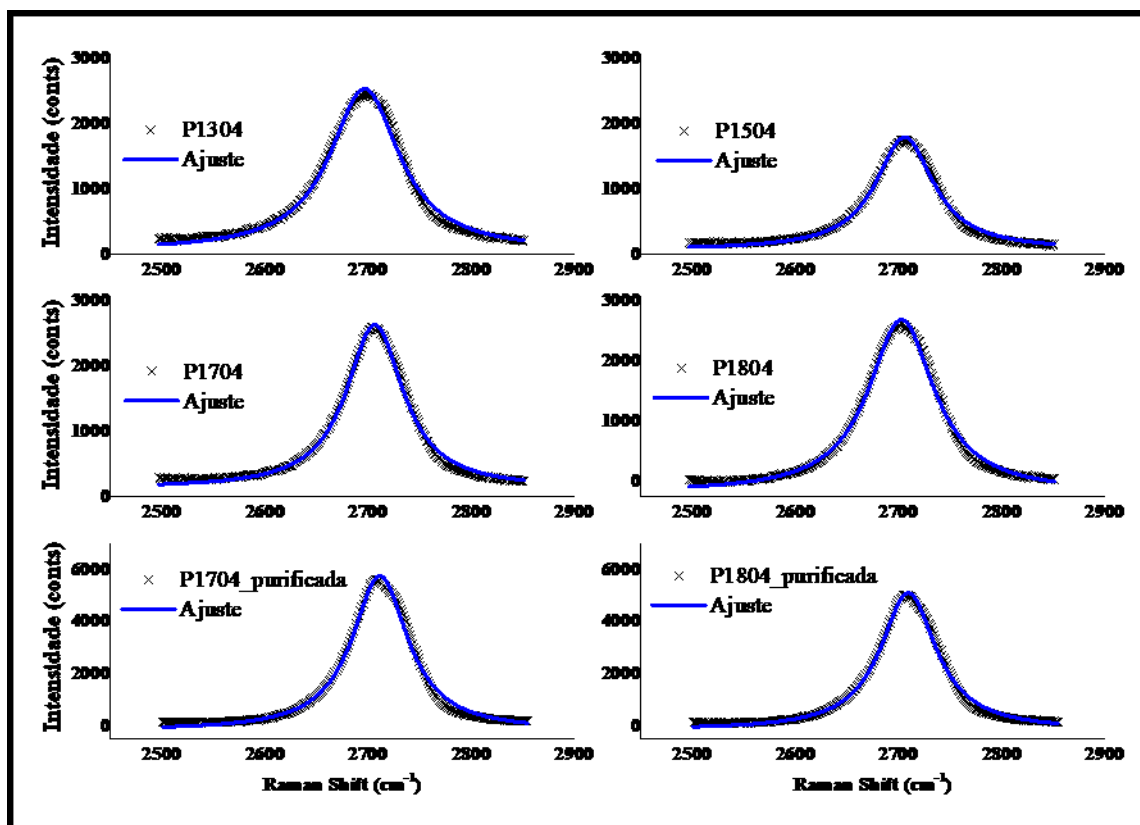
Amostras	$I_D/I_G$	FWHM [ $\text{cm}^{-1}$ ]
S1304	$0,08 \pm 0,02$	$65 \pm 4,60$
<b>P1304</b>	<b><math>0,06 \pm 0,01</math></b>	<b><math>79 \pm 1,37</math></b>
S1504	$0,08 \pm 0,05$	$66 \pm 3,00$
<b>P1504</b>	<b><math>0,06 \pm 0,02</math></b>	<b><math>72 \pm 5,30</math></b>
S1704	$0,08 \pm 0,03$	$65 \pm 5,60$
<b>P1704</b>	<b><math>0,10 \pm 0,01</math></b>	<b><math>69 \pm 3,37</math></b>
<b>P1704_purificada</b>	<b><math>0,09 \pm 0,02</math></b>	<b><math>65 \pm 4,05</math></b>
S1804	$0,10 \pm 0,03$	$69 \pm 2,43$
<b>P1804</b>	<b><math>0,09 \pm 0,03</math></b>	<b><math>74 \pm 5,83</math></b>
<b>P1804_purificada</b>	<b><math>0,07 \pm 0,01</math></b>	<b><math>65 \pm 5,09</math></b>

Fonte: Autor (2018)

A caracterização da grafita turbostrática via espectroscopia Raman é encerrada pela análise do formato da banda  $G'$ . Conforme detalhado na Figura 43 todas as bandas foram ajustadas com apenas uma loretziana. As medidas das FWHM média foram maiores do que  $50 \text{ cm}^{-1}$  e são compatíveis com as observadas na caracterização das amostras sinterizadas. Estas medidas estatísticas são indicativas da manutenção da estrutura desorganizada ou turbostrática da grafita desde a sua origem até seu isolamento mediante o ataque com os ácidos.

<sup>18</sup> A FWHM média das amostras S1304 e P1304 são estatisticamente diferentes.

Figura 43: Ajuste lorentziano da banda G' dos pós extraídos



Fonte: Autor (2018)

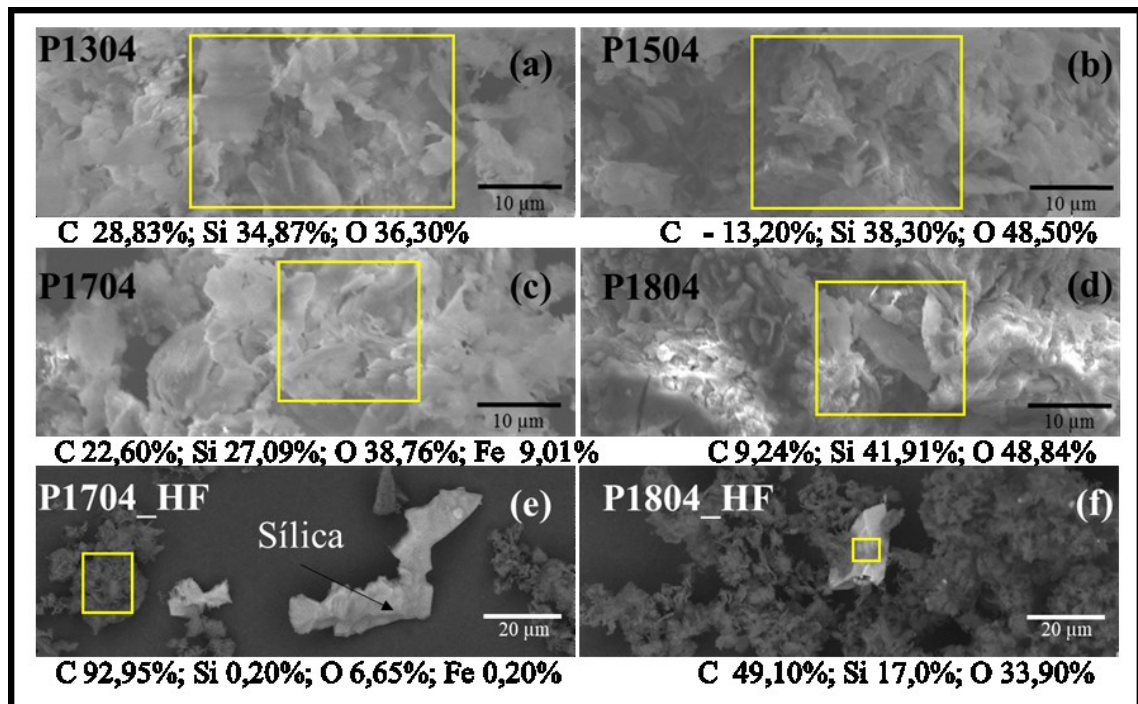
Os resultados discutidos até o presente momento têm grande importância porque demonstram a preservação das características estruturais da grafita pelo ataque químico com ambos os ácidos. Esta constatação foi fundamental na decisão em realizar a extração química da grafita diretamente com HF. O ataque químico com HCl foi considerado inviável devido à formação de uma fase contaminante identificada com sílica amorfa. Embora esta fase possa ser eliminada com um segundo ataque químico, julgou-se incoerente prosseguir com o produto contaminado haja vista a possibilidade de se atingir o mesmo objetivo sem risco de contaminação.

Assim, a partir deste momento foram preparadas novas amostras sinterizadas para serem atacadas com HF. Paralelamente iniciou-se processo de aquisição do HF. Este processo foi relativamente burocrático e demorado em razão da dependência de autorização do Exército Brasileiro. Durante o tempo de espera foram realizadas caracterizações adicionais nos pós extraídos e purificados via MEV e MET com a finalidade de se obter informações adicionais sobre as características dos pós, avaliar o desempenho do ataque químico com HF e explorar estas técnicas na caracterização de pós. Estes resultados serão apresentados e discutidos nos próximos capítulos.

#### 4.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Recortes das imagens de MEV apresentados nas imagens (a-d) da Figura 44 são dos pós P1304, P1504, P1704 e P1804, respectivamente. Estas imagens indicam pós com característica folheada ou lamelar. Abaixo de cada imagem é apresentado o resultado médio da análise de EDS revelando a presença de carbono, oxigênio e silício. Esta análise corrobora com as discussões anteriores sobre a composição do pó extraído ser uma mistura de grafita e sílica amorfa. Por fim, as imagens (e) e (f) são dos pós P1704\_HF e P1804\_HF. Nestas imagens é possível verificar a presença de partículas de sílica amorfa não dissolvida pelo HF. Embora a purificação com HF naquele momento tenha sido conduzida na qualidade de um ensaio exploratório com a finalidade de, simultaneamente, identificar a fase sílica por meio da sua eliminação e verificar o grau de resistência da grafita ao HF. É razoável supor que ataques adicionais eliminariam por completo a sílica misturada ao pó de grafita, mas, também é possível admitir que algumas partículas de sílica possam resistir ao ataque. Esta conclusão reforça ainda mais a decisão da mudança da rota de extração química do HCl para HF.

Figura 44: Imagens MEV dos pós extraídos: (a) P1304; (b) P1504; (c) P1704; (d) P1804; (e) P1704\_HF; (f) P1804\_HF



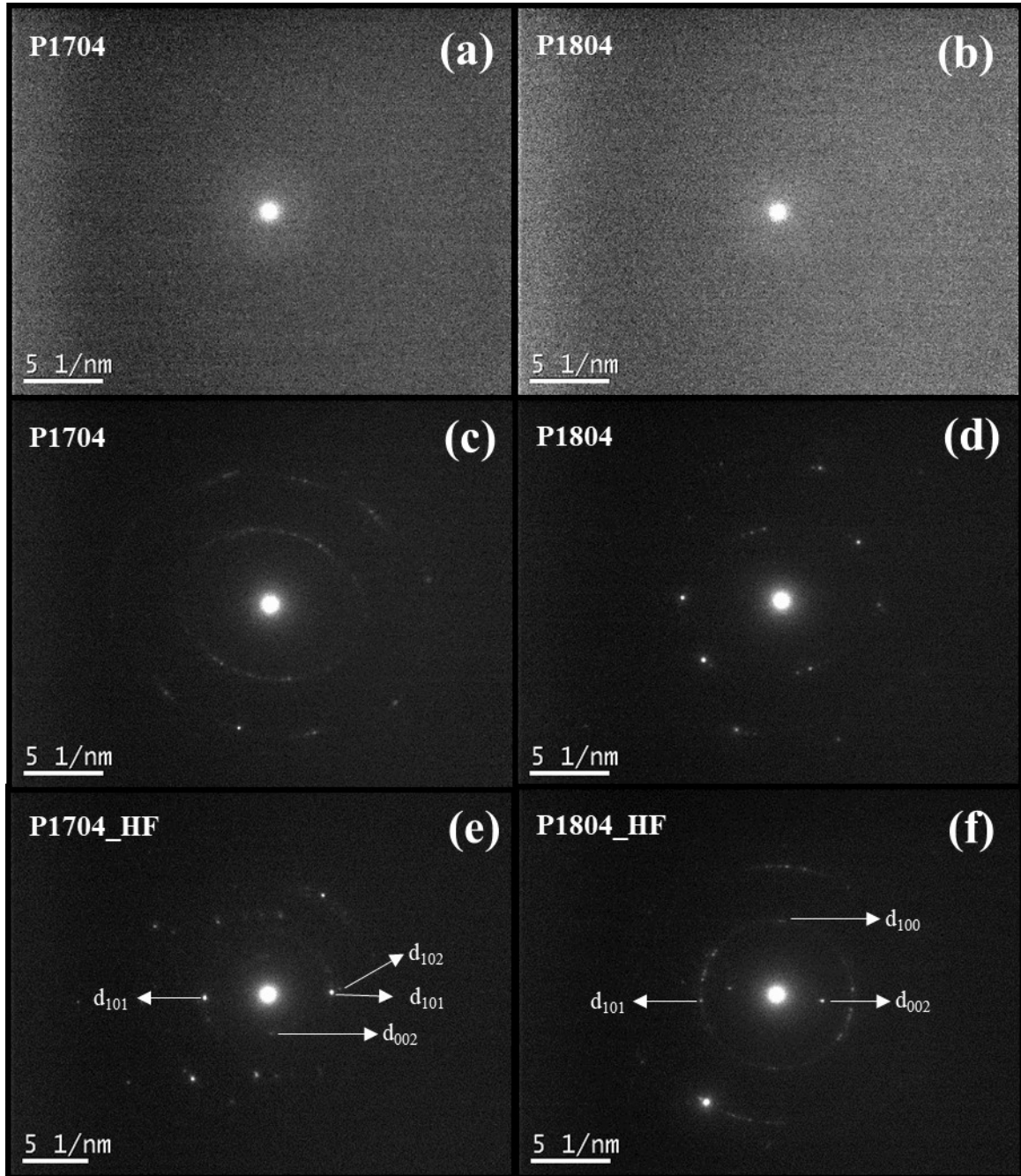
Fonte: Autor (2018)

#### 4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização via TEM pode ser resumida a partir da análise das imagens da Figura 45. As imagens (a) e (b) são padrões de difração difusos típicos de materiais amorfos obtidos respectivamente dos pós P1704 e P1804. As imagens (c) e (d) são padrões de difração com anéis elípticos relativos aos pós P1704 e P1804. Anéis elípticos são padrões de difração próprios de materiais com estrutura desorganizada e nesse caso, da grafita com estrutura turbostrática. Os planos cristalinos (0 0 2), (1 0 0), (1 0 1) e (1 0 2), típicos da grafita, indicados nas imagens (e) e (f) de SAED dos pós P1704\_HF e P1804\_HF foram indexados com base nas distâncias interplanares da carta padrão ICSD 52230. Por fim, a medida da distância interplanar (0 0 2) do plano basal ao longo do eixo  $c$  com valor aproximadamente igual a 3,41 Å é compatível com valor das distâncias interplanares de estruturas turbostráticas.

Como explicado anteriormente, a caracterização de um dado material é realizada quando as diversas técnicas utilizadas convergem para as mesmas características e/o propriedades observadas. Os resultados da TEM corroboram com os resultados anteriores pois confirmaram material composto de uma fase amorfa e outra cristalina. A fase cristalina foi indexada como grafita com estrutura turbostrática condizente com a caracterização por ER.

Figura 45: Imagens MET dos pós extraídos: Identificação da fase amorfa (a) P1704 e (b) P1804; SAED com anéis elípticos (c) P1704 e (d) P1804; Indexação da fase grafita por SAED (e) P1704\_HF e (f) P1804\_HF



Fonte: Autor (2018)

#### 4.2.2 Extração Química com Ácido Fluorídrico

O ataque com HF foi realizado apenas nas amostras S1704 e S1804 porque os resultados das caracterizações das amostras sinterizadas e dos pós extraídos com HCl não demonstraram diferenças significativas entre as grafitas geradas com diferentes teores de SiC.

Assim, o critério de decisão foi a obtenção da maior quantidade possível de grafita e neste caso são aquelas preparadas com o maior teor de SiC.

Tendo em vista o aprendizado obtido no ataque químico com HCl, foi estabelecida uma modificação no procedimento de ataque com HF. Esta modificação baseou-se em submeter as amostras sinterizadas a ataques sucessivos sob agitação e com tempos mais curtos. Assim cada ataque foi realizado num tempo de duas horas e na sequência realizado o procedimento de lavagem do pó. O pó foi considerado lavado quando a medida do pH da água após a filtragem igualou-se a 7 ou neutro. Esta medida foi realizada por meio de papel indicador de pH ao longo das etapas de lavagem até a sua estabilização neutra. Ao final da lavagem misturou-se o pó extraído em aproximadamente 100 ml de álcool PA, a mistura foi aquecida sobre placa aquecedora para evaporar o álcool e obter o pó seco.

Como forma de controle do processo de extração química, ao término de cada etapa do procedimento de extração química registrava-se a medida da massa do pó para compará-la com a massa estequiométrica.

A medição da massa de pó na segunda etapa contabilizou valor inferior ao estequiométrico, atribuiu-se essa pequena diferença a perdas do processo de filtragem e secagem. Por segurança, realizou-se terceiro ataque químico no qual não foi observada variação significativa na massa do pó extraído em relação à obtida no segundo ataque. Os resultados das últimas medições estão apresentados na Tabela 6, sendo considerados a primeira evidência da eficácia do HF em eliminar completamente a matriz metálica e não produzir fase contaminante. A diferença no rendimento em favor da amostra S1704 não está relacionada ao processo de dissociação das partículas de SiC, mas a perdas durante o processo de extração química. Portanto, o valor do rendimento indica que é possível extrair uma massa de pó de grafita muito próxima da estequiométrica como a obtida da amostra S1704. De posse dos novos pós P1704 e P1804, a caracterização foi iniciada pelas análises de DRX.

Tabela 6: Desempenho mássico do procedimento de extração química da GT com HF

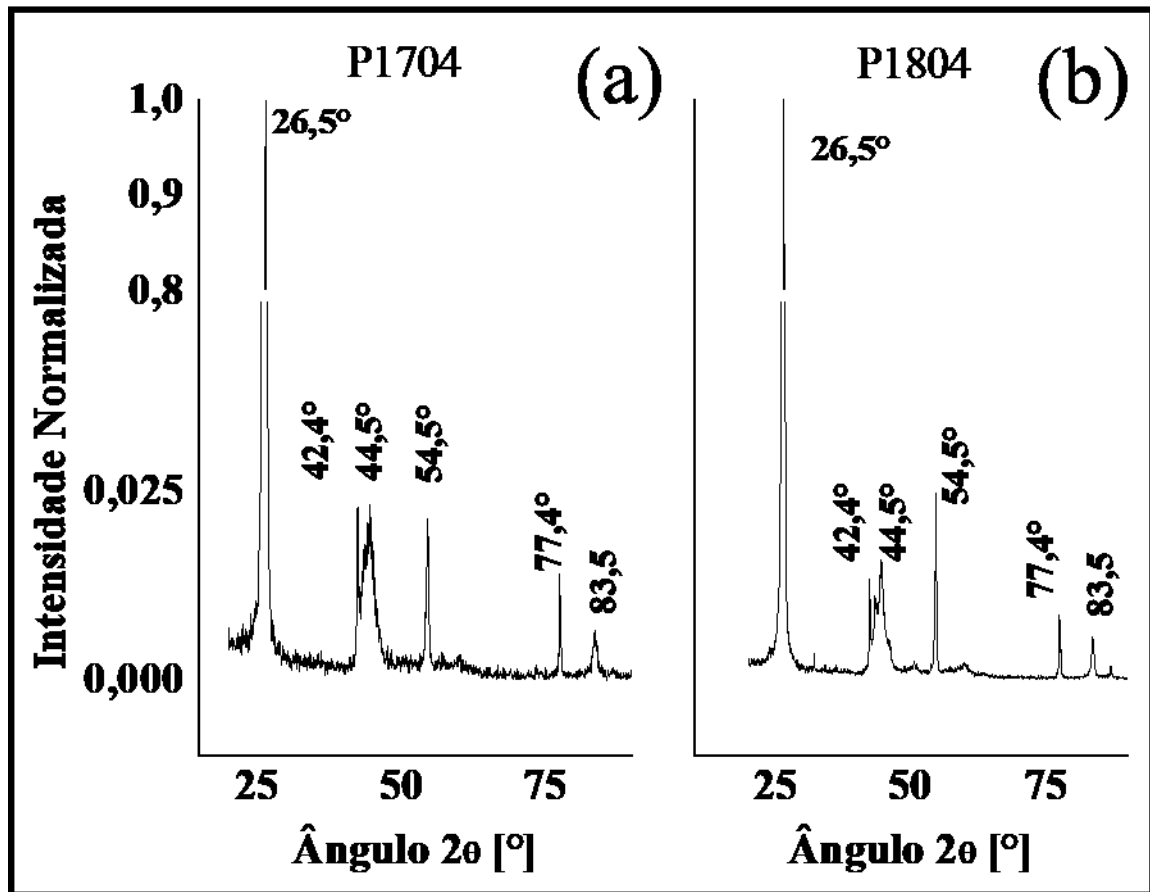
Amostra	Massa Inicial [g]	Massa Estequiométrica de Grafita [g]	Massa Extraída [g]	Rendimento [%]
S1704	25	1,3	1,2	94
S1804	25	1,4	1,1	79

Fonte: Autor (2018)

#### 4.2.2.1 Difractometria de Raios X

A Figura 46 apresenta a indexação de todos os picos do difratograma dos pós extraídos com a carta padrão ICSC 52230 da grafita hexagonal mostrado na Figura 25 (c). Por meio dessa técnica o pó extraído pode ser caracterizado com grafita, não há evidências de outra fase presente pois todos os picos podem ser correlacionados aos picos da carta padrão. Além de tudo, como os dois difratogramas dos pós extraídos são praticamente iguais não foi possível observar diferenças significativas entre os dois pós extraídos com essa técnica.

Figura 46: Difractograma dos pós extraídos com HF indexados com carta padrão ICSD 52230: (a) pó P1704; (b) pó P1804



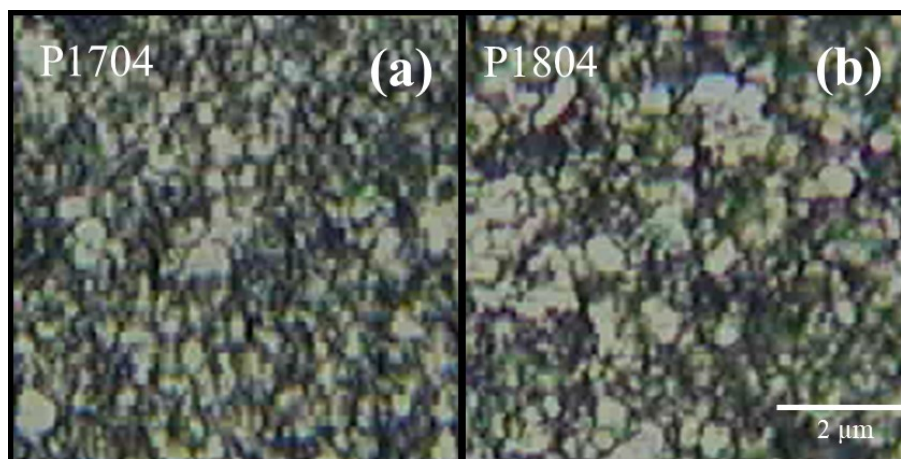
Fonte: Autor (2018)

#### 4.2.2.2 Espectroscopia Raman

O aspecto dos pós extraídos com HF, P1704 e P1804, mostrado na Figura 47 é muito semelhante ao aspecto dos pós purificados com HF mostrados na Figura 41 (e, f). Estas imagens

são evidências da obtenção de um pó homogêneo quando comparadas às imagens dos pós simplesmente atacados com HCl da Figura 41 (a-d). Esta constatação é importante porque a escolha das regiões para a obtenção dos espectros Raman destas amostras pôde ser aleatória ao longo da superfície de análise. Em contrapartida, a obtenção dos espectros Raman nos pós extraídos com HCl foi realizada em regiões gráficas pré-determinadas em função da heterogeneidade do pó. Isto significa que enquanto no pó extraído com HCl a caracterização Raman foi realizada sobre regiões oticamente identificadas como gráficas, a caracterização no pó extraído com HF foi realizada no pó como um todo, ou seja, sem seleção prévia.

Figura 47: Imagem de microscopia ótica dos pós extraídos, (a) P1704 e (b) P1804

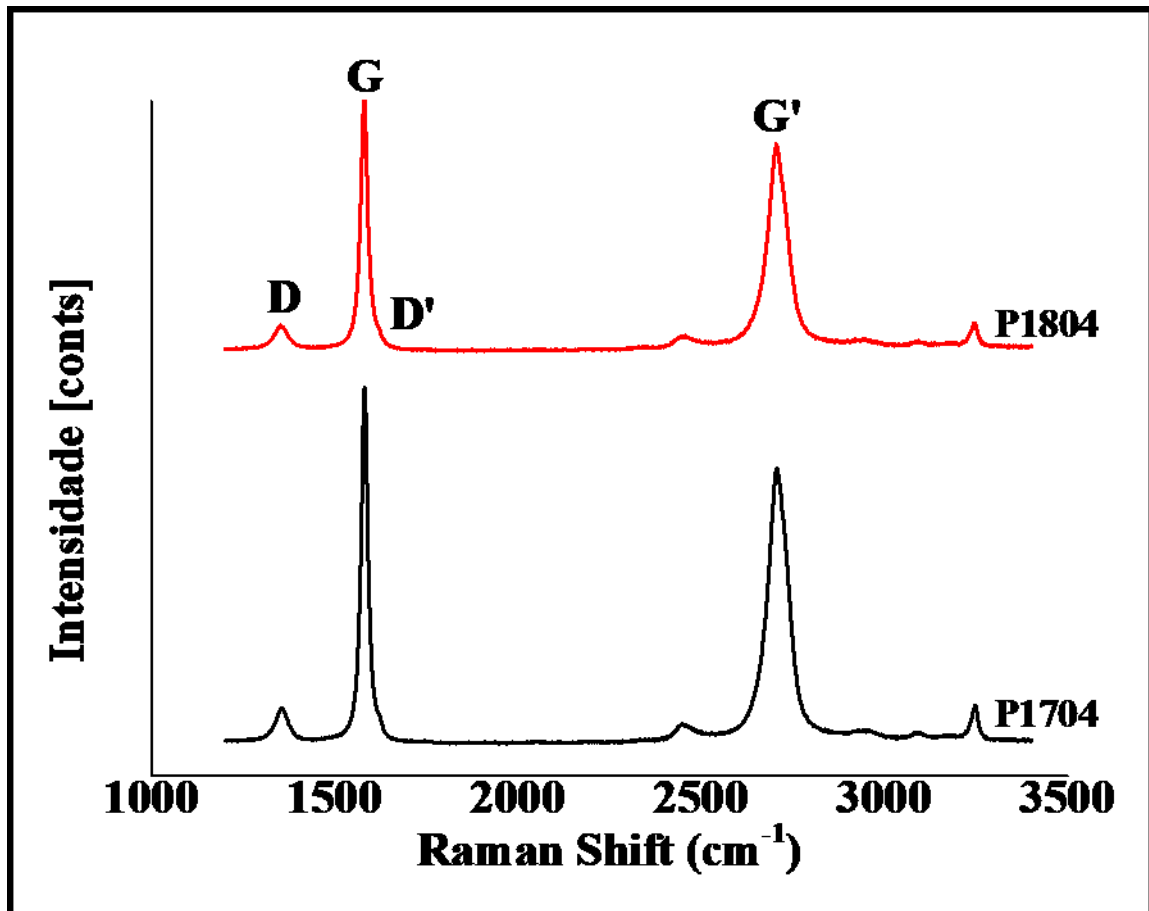


Fonte: Autor (2018)

A partir da aquisição e tratamento dos dados, a caracterização iniciou pela análise geral das bandas Raman dos pós extraídos com a finalidade de verificar características gráficas. De fato, as posições dos espectros mostrados na Figura 48 com seus respectivos valores médios indicados na Tabela 7 estão em conformidade com os valores geralmente referidos na literatura sobre a espectroscopia Raman de materiais gráficas. Embora as intensidades das bandas do pó P1704 sejam maiores em relação às do pó P1804, as relações de proporção entre as intensidades das bandas apresentadas na Tabela 8 não apresentam variações significativas. Estas duas observações preliminares são suficientes para caracterizar ambos os pós como grafita e, do mesmo tipo.



Figura 48: Espectros Raman dos pós extraídos com HF



Fonte: Autor (2018)

A caracterização de materiais é mais efetiva na medida em que se dispõe de padrões de comparação e indexação. Como havia disponível no LabMat grafita e grafeno comerciais com propriedades bem definidas pelos fabricantes, decidiu-se realizar a ER nestes materiais com a finalidade de contrastar suas características com as dos pós extraídos. A grafita comercial é mesma abordada no item 4.5.1 deste trabalho. O grafeno utilizado foi o Graphene Nanopowder AO-2 da empresa Supermarket com pureza de 99,9%, espessura de lamela de 8 nm (20 a 30 lamelas), comprimento lateral médio das lamelas de 5  $\mu\text{m}$  e área superficial específica superior a 15  $\text{m}^2/\text{g}$ . A Figura 49 apresenta os espectros Raman destes materiais de referência. As posições médias das bandas dos pós extraídos P1704 e P1804 mostrados na Tabela 7 estão situadas na região de interseção dos respectivos intervalos de confiança. Portanto, é admissível assumir que ambos os pós extraídos possuem as suas bandas Raman centradas nos mesmos valores. Em relação aos materiais de referência, observa-se que as bandas D e G dos pós extraídos possuem a mesma posição média das bandas D e G do grafeno. Enquanto que as posições das bandas D' e G' variam significativamente, tanto em relação ao

grafeno como à grafita comercial, indicando possíveis diferenças na ordem estrutural destes materiais.

Tabela 7: Valores das posições médias das bandas D, G, D' e G' dos pós P1704, P1804, Grafite e Grafeno

<b>Posição das Bandas Raman [cm<sup>-1</sup>]</b>				
<b>Amostras</b>	<b>D</b>	<b>G</b>	<b>D'</b>	<b>G'</b>
P1704	1355 ±0,71	1581 ±0,47	1623 ±4,70	2708 ±2,51
P1804	1354 ±0,95	1581 ±2,20	1620 ±4,53	2706 ±1,81
Grafite	1349 ±0,66	1577 ±0,50	- x -	2726 ±1,95
Grafeno	1354 ±1,19	1581 ±1,53	1611 ±1,47	2730 ±2,12

Fonte: Autor (2018)

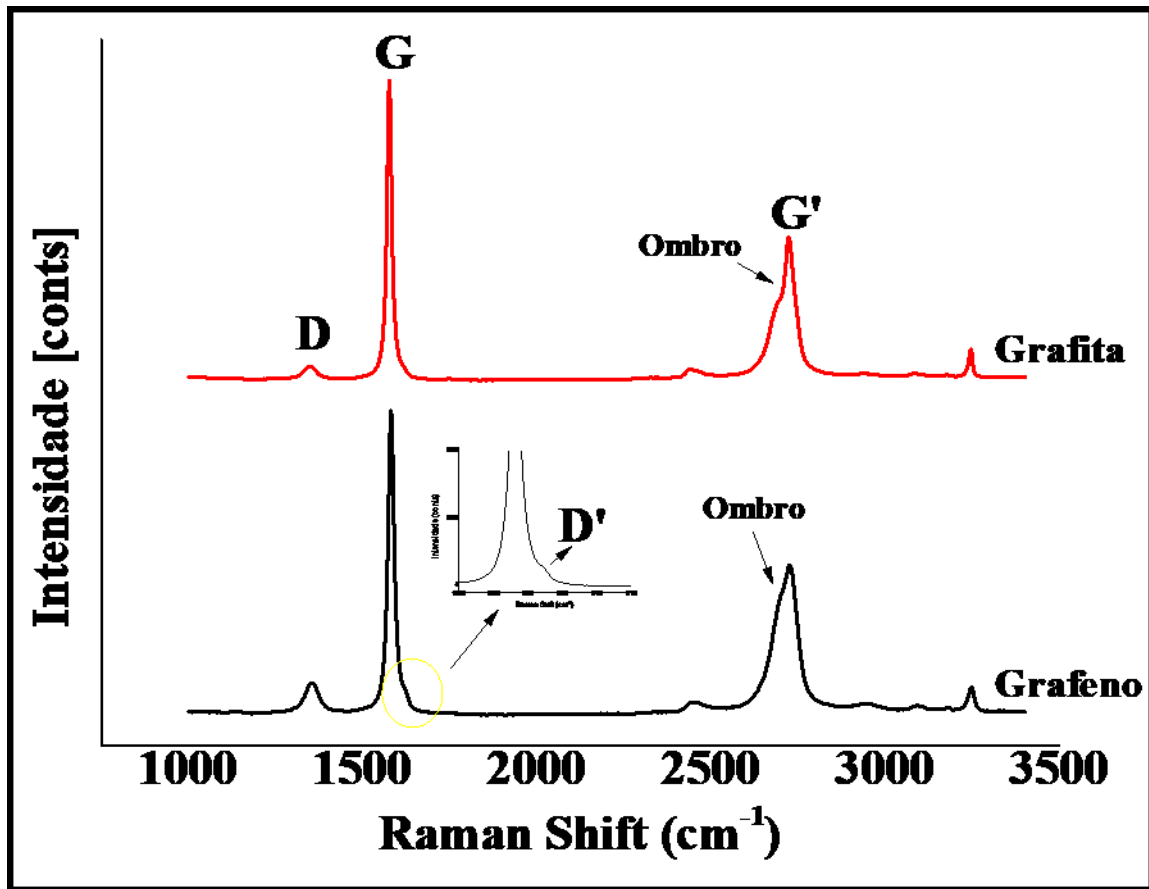
Tabela 8: Características relativas a intensidade da banda G dos diferentes materiais analisados

<b>Amostras</b>	<b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b>	<b>I<sub>D'</sub>/I<sub>G</sub></b>	<b>I<sub>G'</sub>/I<sub>G</sub></b>	<b>FWHM Banda D [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>L<sub>a</sub> [Å]</b>
P1704	0,09 ±0,02	0,021 ±0,01	0,61 ±0,08	42 ±3,83	505 ±0,04
P1804	0,08 ±0,01	0,029 ±0,01	0,68 ±0,20	46 ±1,57	605 ±0,04
Grafite	0,03 ±0,03	- x -	0,40 ±0,05	23 ±16,9	7998 ±0,04
Grafeno	0,09 ±0,03	0,033 ±0,01	0,33 ±0,14	46 ±1,21	475 ±0,04

Fonte: Autor (2018)

Além da intensidade, a FWHM da banda D também é utilizada como medida para aferir grau de heterogeneidade do material. A FWHM da banda D no espectro vibracional, geralmente é determinada por transições entre diferentes níveis rotacionais de diferentes níveis vibracionais sensíveis a mudanças estruturais. Isto posto, a verificação dos espectros dos pós extraídos revela a presença de ambas as bandas D e D' indicando a formação de um material com defeitos em seus planos de grafeno. Na grafita comercial a banda D' está ausente e a razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> é três vezes menor em relação à razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> dos pós extraídos e do grafeno conforme apresentados na Tabela 8. Por fim a FWHM é praticamente a metade da FWHM dos pós extraídos e do grafeno conforme valores indicados na Tabela 8. Assim, a comparação das bandas D e D' dos pós extraídos com as respectivas bandas dos materiais de referência revelou características mais próximas a do grafeno comercial.

Figura 49: Espectros Raman do Grafeno e Grafita



Fonte: Autor (2018)

A origem da banda  $G'$  é atribuída a processo de dupla ressonância por fônons, logo não necessita de defeitos para ocorrer e está sempre presente em materiais grafiticos. Entretanto, o seu formato é muito sensível tanto à forma de empilhamento bem como da quantidade dos planos de grafeno empilhados. O empilhamento dos planos de grafeno da grafita altamente ordenada é do tipo ABAB... implicando numa configuração da estrutura eletrônica composta por dois planos não equivalentes A e B. Então, quando uma excitação externa, fóton incidente, perturba este tipo de estrutura, duas bandas de condução e duas bandas de valência estarão envolvidas no processo de dupla ressonância (FERRARI, 2007). Dito de outra forma, há quatro possíveis combinações de excitação do elétron de uma das bandas de valência para as bandas de condução. Este processo é demonstrado por (FERRARI, 2007) ao apresentar banda  $G'$  do grafeno bicamada com as quatro componentes,  $G'_{1B}$ ,  $G'_{2A}$ ,  $G'_{1A}$  e  $G'_{2B}$ . (FERRARI, 2007) além de exemplificar esse processo, demonstra a importância da análise da banda  $G'$  na determinação do número de camadas dos materiais grafiticos. A medida que o número de camadas de grafeno aumenta os sinais das componentes  $G'_{1A}$  e  $G'_{2A}$  prevalecem sobre os sinais as outras

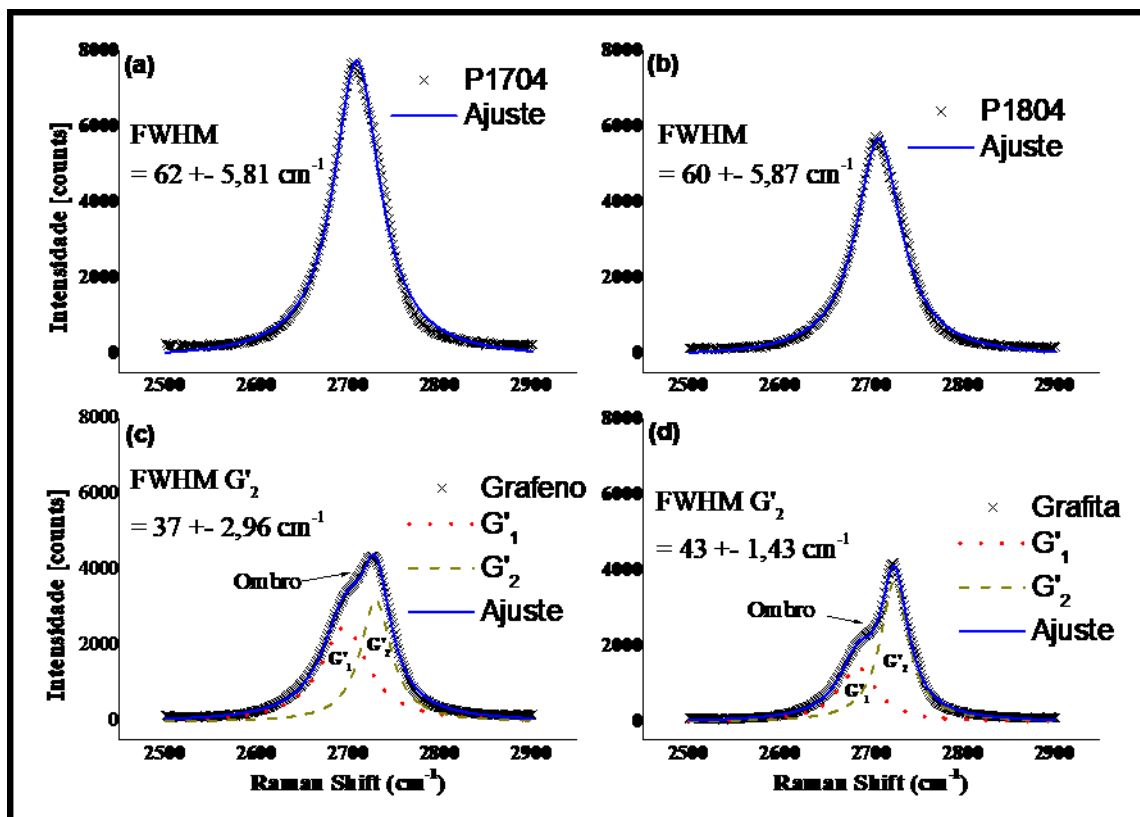
componentes. Assim, a banda G' da grafita 3D com número de camadas superior a 10 pode ser ajustada com dois picos e o desenho da linha da banda resultante apresenta formato dotado de "ombro" acentuado como indicado na Figura 49 (FERRARI et al., 2006).

O grafeno monocamada apresenta uma banda de valência e uma de condução, assim, há apenas uma combinação de excitação do elétron implicando numa banda G' dotada de apenas uma componente. A medida que o número de camadas aumenta até o limite de 10 o formato da banda G' se altera em função do surgimento e das intensidades das componentes internas, como comentado acima para o grafeno bicamada (FERRARI et al., 2006).

A grafita turbostrática, por sua vez, não segue necessariamente o ordenamento da sequência ABAB.... Além do mais, as distâncias interplanares são mais elevadas em relação as das grafita 3D, e nesta situação, as forças de ligação interplanares é reduzida drasticamente. Tais características aproximam mais as propriedades da grafita turbostrática às do grafeno monocamada resultando numa banda G' com formato semelhante, ou seja, com uma componente. A diferença entre as bandas G' da grafita turbostrática e do grafeno, com já demonstrado, está no valor da FWHM, enquanto no grafeno mono e bicamada este valor varia de 20 a 40  $\text{cm}^{-1}$ , na grafita turbostrática é superior a 50  $\text{cm}^{-1}$  (FERRARI et al., 2006).

O resultado do ajuste da banda G' da grafita, Figura 50 (d), confirmou formato com ombro e pôde ser ajustada com duas componentes internas, uma menos intensa em 2685  $\text{cm}^{-1}$  e outra mais intensa em 2725  $\text{cm}^{-1}$ . A banda G' do grafeno, Figura 50 (c), por sua vez, também foi ajustada com duas componentes em 2696 e 2730  $\text{cm}^{-1}$  com praticamente a mesma intensidade, mas, com largura a meia altura diferentes 62 e 43  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Estas medidas e formato característico são equivalentes ao grafeno com número de camadas entre 5 e 10 conforme referido por (FERRARI, 2007). Considerando que cada camada de grafeno seja composta em média por 3 planos conforme descrito por (NOVOSELOV et al., 2004), cada lamela do grafeno analisado seria formado por 15 a 30 planos ou com 5 a 10 nm de espessura. Estes valores medidos são compatíveis com as especificações do fabricante do grafeno, cuja espessura média informada de cada lamela é igual a 8 nm. A banda G' dos pós P1704 e P1804, Figura 50 (a, b) apresenta formato cônico ajustado com apenas uma lorentziana semelhante ao formato da banda G' do grafeno monocamada descrito por (FERRARI, 2007), porém com FWHM média igual a 62 e 69  $\text{cm}^{-1}$  como indicado respectivamente na Tabela 9. Estas duas características somadas as características de desordem estrutural provindas das bandas D e D' permitem caracterizar, via ER, os pós extraídos com grafita turbostrática.

Figura 50: Ajuste lorentziano dos pós extraídos com HF versus pós de grafita e grafeno comercial, (a) P1704, (b) P1804, (c) Grafeno, (d) Grafita



Fonte: Autor (2018)

Tabela 9: Valor da FWHM das bandas D, G, D' e G' dos pós P1704, P1804, Grafita Comercial e Grafeno

FWHM das Bandas Raman [cm <sup>-1</sup> ]				
Amostras	D	G	D'	G'
P1704	42 ± 3,83	21 ± 1,57	29 ± 7,04	62 ± 5,81
P1804	46 ± 1,57	23 ± 1,15	31 ± 4,73	69 ± 5,87
Grafite	23 ± 16,9	16 ± 1,26	- x -	37 ± 2,96
Grafeno	46 ± 1,21	20 ± 1,39	33 ± 2,39	43 ± 1,43

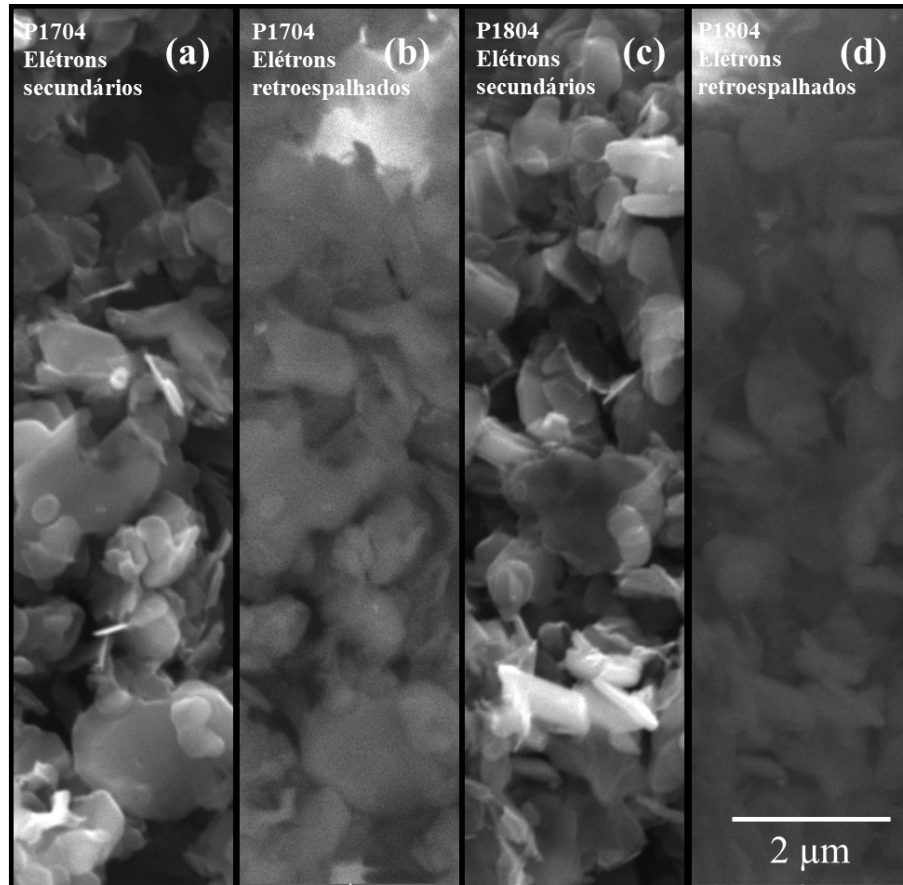
Fonte: Autor (2018)

#### 4.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV por elétrons secundários da Figura 51 (a, d) revelam o pó com aspecto lamelar, já as imagens por elétrons retroespalhados revelam um pó homogêneo Figura 51 (b, c). O resultado da espectroscopia por energia dispersa, mostrado no detalha da Figura 52, indica o pó composto apenas por C, corroborando com a homogeneidade do pó revelada pela imagem de elétrons retroespalhados da Figura 51. Embora a MEV não contribua na

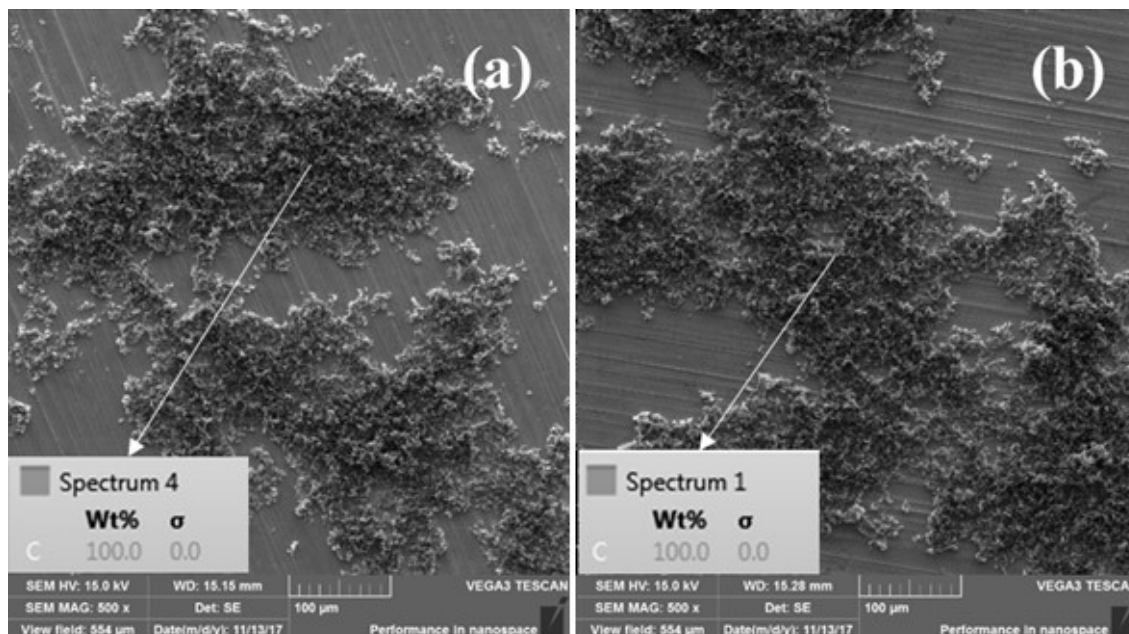
caracterização da grafita turbostrática, ela apresenta evidências de um material puro a base de carbono e formado por lamelas com distribuição de tamanho de partículas micrométrica.

Figura 51: Imagens MEV dos pós extraídos com HF P1704 e P1804 respectivamente: (a) e (c) imagem elétrons secundários e (b) e (d) imagem por elétrons retroespalhados



Fonte: Autor (2018)

Figura 52: Imagens MEV por elétrons secundários dos pós extraídos com HF, (a) P1704 e (b) P1804, no detalhe resultado EDS dos pós.



Fonte: Autor (2018)

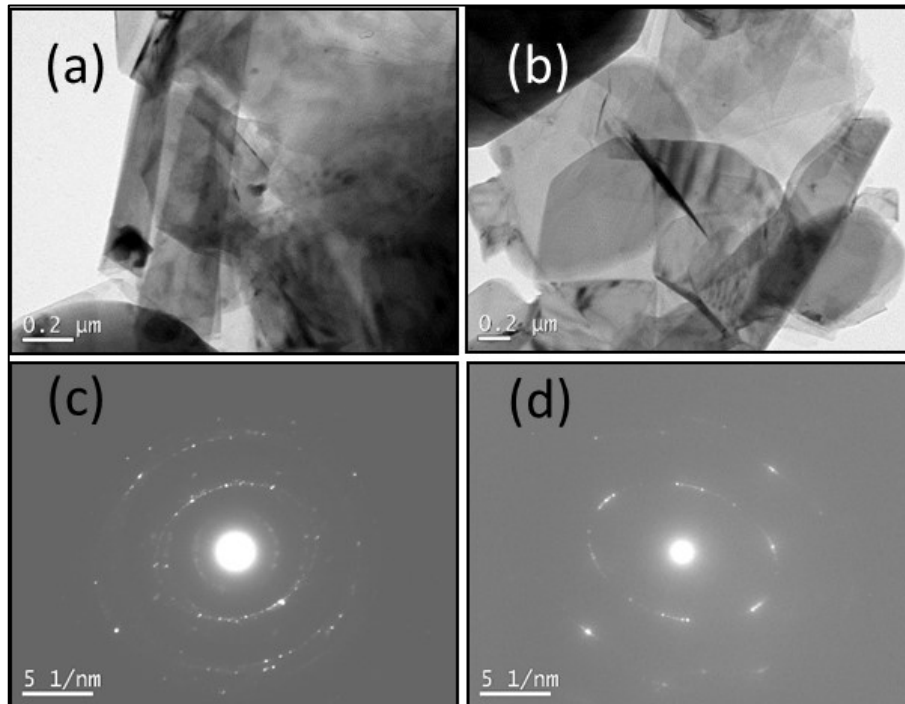
#### 4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A MET e a SAED foram utilizadas para caracterizar a morfologia, estrutura cristalina e espaçamento interplanar de folhas de grafita obtidas das amostras P1704 e P1804. A Figura 53 (a-b) e (c-d) mostra a imagem BF e o padrão SAED com anéis elíptico correspondente às amostras P1704 e P1804, respectivamente, considerada uma importante evidência na confirmação das características turbostráticas segundo (MATASSA et al., 2014), (KOVALEVSKI; BUSECK; COWLEY, 2001), (KARTHIK et al., 2012), (SAITO; ARIMA, 2004).

De acordo com ROUX (ROUX, 1985) a rede recíproca de estruturas lamelares como a da grafita consiste de cilindros concêntricos constituídos por feixes espalhados aleatoriamente por todos os planos basais em torno do eixo  $c$  do cristal. Quando o feixe de energia incide sobre material ordenado, a base dos cilindros formados na rede recíproca possui direção perpendicular ao plano da seção da esfera de Ewalde como ilustrada na Figura 54. Portanto, o conjunto dos feixes espalhados que formam o cilindro quando seccionados pela esfera de Ewalde formam um padrão de difração com esferas concêntricas. Em contrapartida, quando o feixe de energia incide sobre um material desordenado, os cilindros concêntricos são formados na rede recíproca

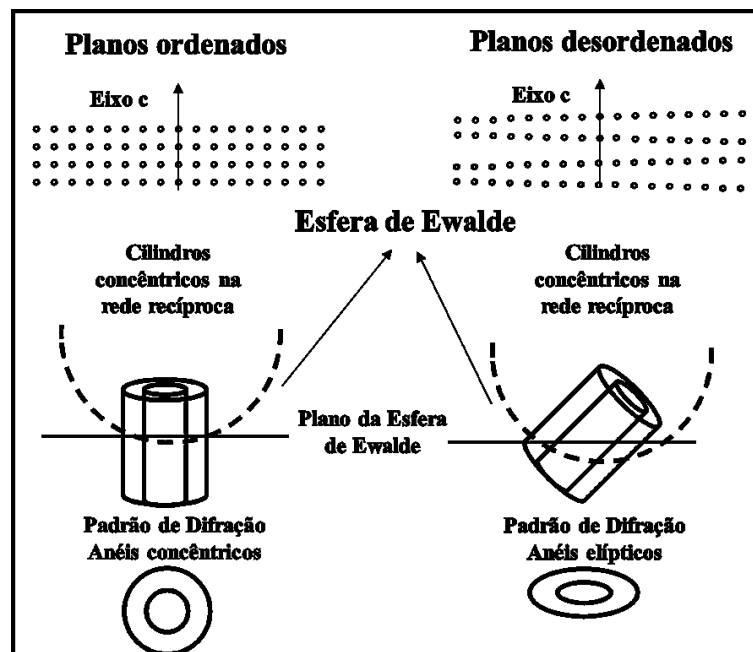
numa direção oblíqua ao plano da seção da esfera de Ewalde. Neste caso, o padrão de difração será representado por elipses e não por círculos concêntricos.

Figura 53: Imagem TEM da folha do pó extraído, (a) P1704 e (b) P1804; (c) e (b) SAED P1704, P1804 mostrando anéis elípticos.



Fonte: Autor (2018)

Figura 54: Ilustração do esquema de formação dos padrões de difração com anéis concêntricos e anéis elípticos.



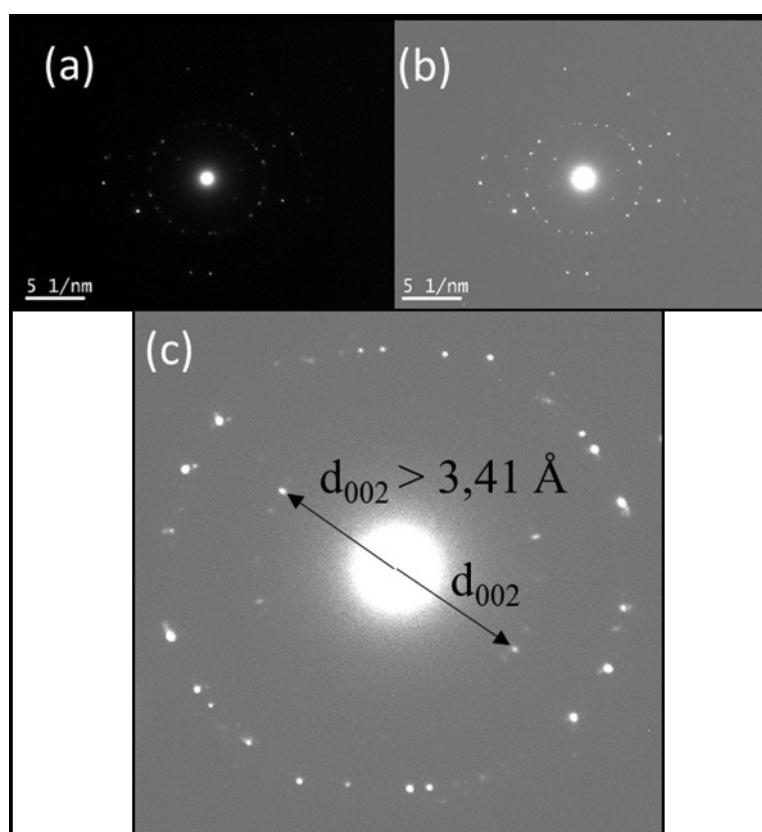
Fonte: adaptado de (ROUX, 1985) pelo autor (2018)



O padrão SAED mostrado na Figura 55 e na Figura 56 permitiu indexar os planos (002), (100), (101), (004) e (110) confirmando a presença de um material policristalino a base de grafita com uma simetria hexagonal  $P6/mmc$ . Essa indexação está de acordo com a indexação indicada anteriormente na Figura 46.

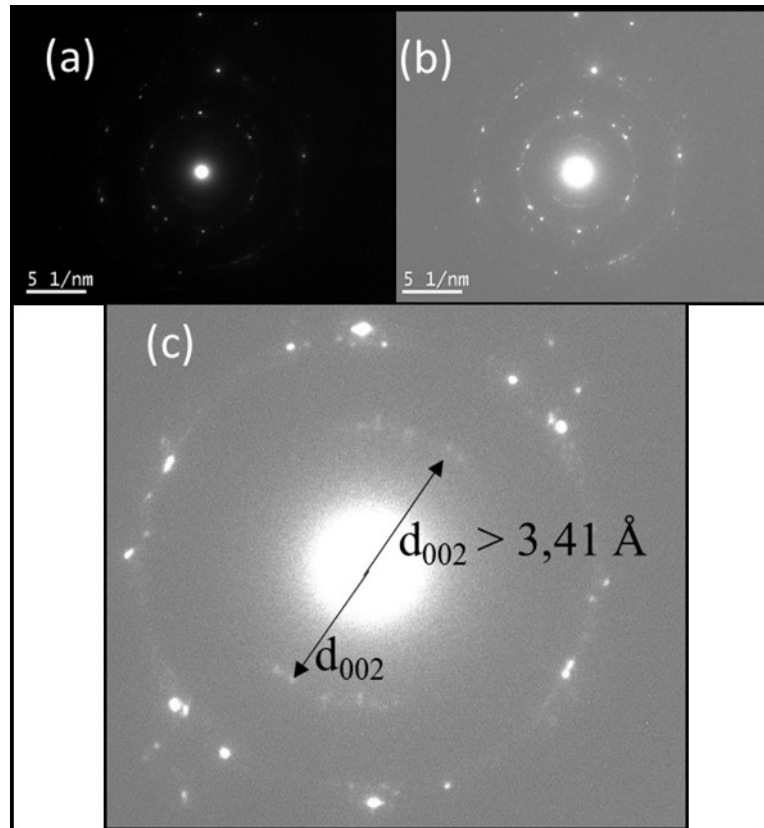
A distância interplanar medida do plano basal (002) foi de aproximadamente 3,41 Å. Este valor é maior que a distância interplanar ao longo do eixo  $c$  de uma estrutura típica de grafita 3D ( $\sim 3,354$  Å) e compatível ao da forma desordenada, que é conhecida como grafita turbostrática de acordo com (TUINSTRÁ; KOENIG, 1970) e (FERRARI, 2007).

Figura 55: Padrão de difração de elétrons do pó P1704: (a) imagem original, (b) imagem editada, (c) ampliação da imagem (b) indicando a distância do plano basal da grafita (0 0 2)



Fonte: Autor (2018)

Figura 56: Padrão de difração de elétrons do pó P1804: (a) imagem original, (b) imagem editada, (c) ampliação da imagem (b) indicando a distância do plano basal da grafita (0 0 2)



Fonte: Autor (2018)

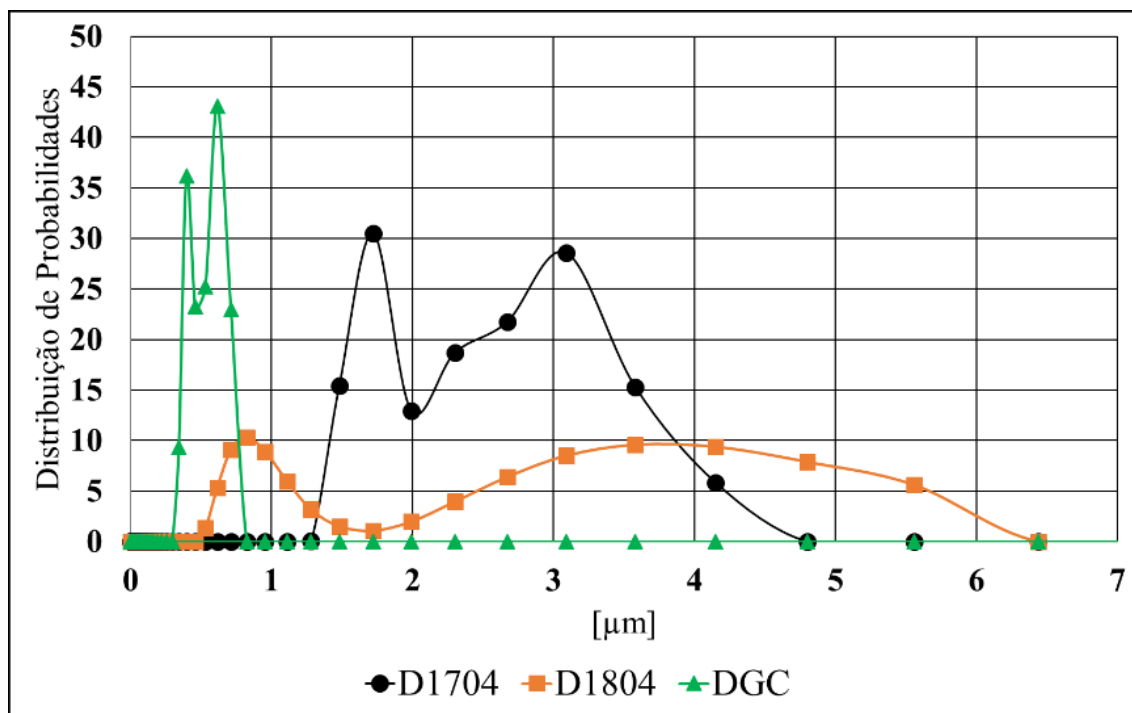
As técnicas de caracterização por ER e TEM convergiram para características em comum, e em particular com as desejadas, são indícios significativos que a resposta do problema da tese tem alta probabilidade de estar correta. Assim, é possível afirmar com razoável segurança que a extração da grafita turbostrática por meio do ataque químico com HF foi alcançada com êxito. O pó isolado apresenta as mesmas características turbostráticas observadas na sua matriz de origem, isto significa dizer que o HF não promoveu alterações significativas na estrutura da grafita formada pela dissociação das partículas de SiC e dispersas na matriz metálica das amostras sinterizadas. Por fim, falta conhecer o desempenho tribológico do material isolado na qualidade de lubrificante sólido, estes resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

### 4.3 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Os resultados do processo de preparação das dispersões lubrificantes mostraram que todas as dispersões apresentam uma distribuição bimodal de tamanho de partículas com valores de modas iguais a 1,72 e 3,09  $\mu\text{m}$  para a dispersão preparada com P1704 e 0,825 e 3,51  $\mu\text{m}$  para a preparada com P1804. Uma explicação para a distribuição bimodal se baseia na aglomeração de partículas pequenas. O processo de dispersão das partículas no óleo não foi efetivo o bastante para promover a desaglomeração dos aglomerados de pequenas partículas provenientes do processo de extração química. Embora a dispersão em óleo com grafita comercial tenha apresentado uma distribuição de tamanho de partículas bimodal, as modas estão mais próximas relativamente as modas das dispersões com grafita turbostrática. Contudo, este comportamento era esperado, pois, a grafita comercial é produzida industrialmente com garantia de qualidade de suas propriedades atestadas em laudo técnico. Já a grafita turbostrática foi utilizada na preparação da dispersão na forma como extraída e possíveis aglomerados podem ter se formados durante as etapas do processo de extração. Assim, foi assumido o risco de preparar as dispersões com os pós extraídos na forma como obtidos no processo de extração.

As dispersões D1704 e D1804 quando mencionadas em conjunto serão referidas como dispersão de grafita turbostrática (DGT). A fim de avaliar comparativamente o desempenho da DGT nos testes tribológicos, foram realizados testes com óleo puro e com uma dispersão preparada a base de grafita comercial. A dispersão com grafita comercial (DCG) foi preparada usando o mesmo procedimento de preparação da DGT e sua distribuição do tamanho de partícula também é bimodal, com modas iguais a 0,39 e 0,615  $\mu\text{m}$ , portanto, distribuição relativamente menor e menos dispersa. As distribuições de tamanho de partículas das dispersões referidas estão mostradas na Figura 57.

Figura 57: Distribuição de tamanho de partículas das dispersões lubrificantes DGT e DGC.



Fonte: Autor (2018)

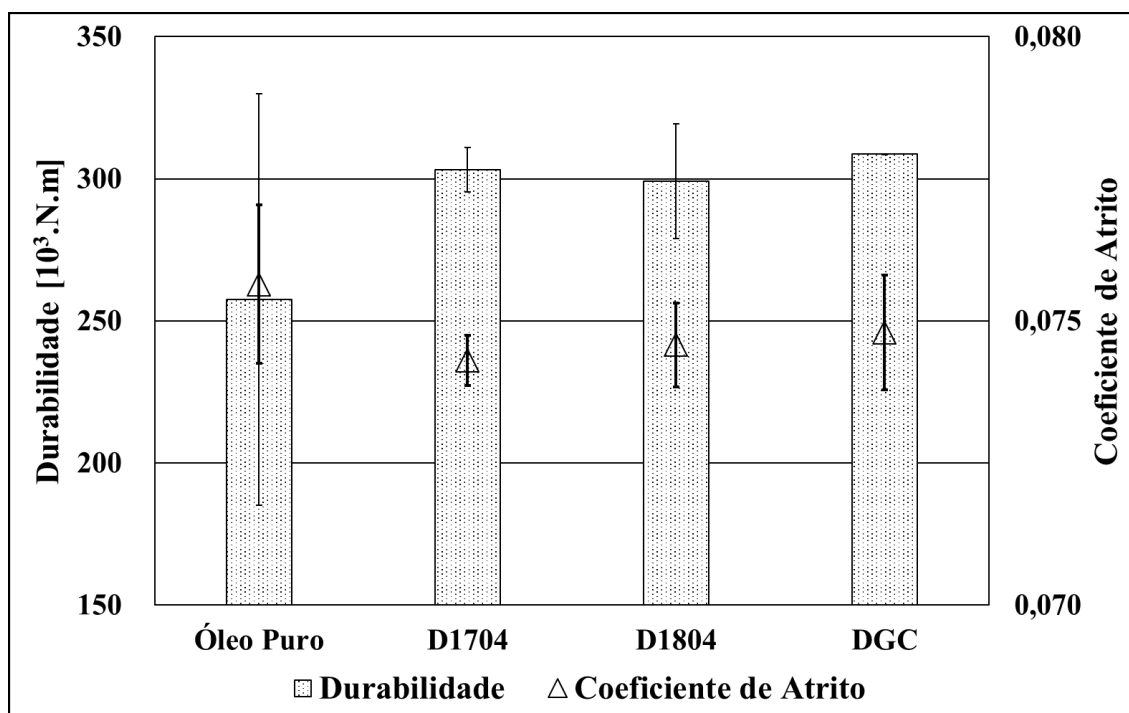
Foram realizados dois tipos de testes ou ensaios tribológicos, iniciando pelos testes de avaliação da durabilidade da superfície dos pares tribológicos e encerrando com testes de taxa de desgaste. Enquanto no teste de durabilidade a carga normal sofre aumentos incrementais em períodos de tempos pré-determinados até o limite da durabilidade da superfície. No teste de taxa de desgaste a carga normal é constante durante todo o período de tempo do ensaio. Uma escolha arbitrária da carga do teste de desgaste pode incorrer em valores altos o suficiente para atingir o limite de durabilidade da superfície durante o próprio ensaio, ou ser baixa o suficiente para não provocar alta severidade na interface de contato dos pares tribológicos. Neste sentido, a carga normal do teste de taxa de desgaste foi determinada a partir dos resultados dos testes de durabilidade. Assim, o valor de 300 N para a carga normal do ensaio de taxa de desgaste foi definido em função da menor carga na qual a durabilidade foi atingida. Esta carga foi registrada no ensaio com óleo puro e seu valor foi de 375 N, então por questões de segurança, optou-se pelo valor de 300 N.

Neste trabalho, utilizou-se a definição de durabilidade da superfície ou *scuffing resistance* como sendo o trabalho<sup>19</sup> no qual o valor do COF não ultrapasse o valor limite do efeito de lubrificidade a seco, ou seja,  $\text{COF} < 0,2$  (DE MELLO et al., 2011). Os resultados dos

<sup>19</sup> em N.m, sendo o obtido pelo produto da carga normal pela distância de deslizamento

testes de durabilidade da Figura 58 retratam a durabilidade e o COF médios simbolizados, respectivamente, pelas barras e triângulos. Estatisticamente não foram observadas variações significativas nas médias dos resultados obtidos tanto para a durabilidade quanto para o COF. Esta situação dificulta a confirmação de um melhor desempenho tribológico às DGT em relação à DCG e ao óleo puro. No entanto, examinando o desvio padrão das médias dos resultados da durabilidade de cada condição ensaiada, é possível admitir comportamento tribológico mais uniforme nos testes com as dispersões em relação ao óleo puro. Em outras palavras, o comportamento tribológico, a partir dos resultados obtidos, pode ser considerado mais previsível nas condições lubrificadas com as dispersões em relação àquelas com óleo puro e neste sentido a adição dos lubrificantes sólidos ao óleo pode ser considerada vantajosa. O comportamento do COF permaneceu relativamente invariável entre as condições testadas.

Figura 58: Resultados para a durabilidade das superfícies e COF dos ensaios realizados com óleo puro, DGT e DCG.



Fonte: Autor (2018)

A Figura 59 mostra a evolução total do coeficiente de atrito em relação à distância de deslizamento nos ensaios de taxa de desgaste lubrificadas com óleo puro, D1704, D1804 e DGC. A evolução do COF em relação à distância de deslizamento pode ser dividida em regime de amaciamento e regime permanente. O regime de amaciamento mostrado na Figura 59 pode

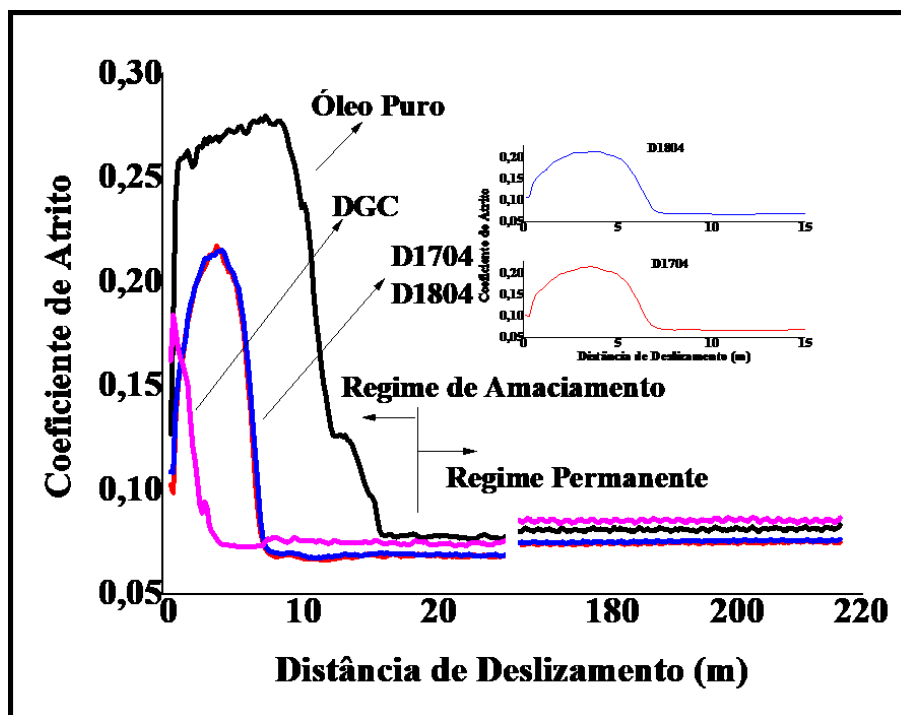
ser caracterizado, segundo (BLAU, 2014), pela distância de deslizamento na qual o sistema tribológico se ajusta aos parâmetros de operação até atingir o regime permanente, Figura 60.

A evolução do COF no regime de amaciamento mostrado na Figura 59 ocorreu de forma muito distinta nos testes com as DGT<sup>20</sup> em relação aos ensaios com DGC. Nos testes DGC a curva representativa da evolução do COF atinge o valor máximo (0,184) numa distância de deslizamento relativamente muito curta (0,47 m) e decai progressivamente para o valor do regime permanente (0,080) na distância de deslizamento de 3,90 m. Nos testes com DGT, o curva atinge o COF máximo (0,214) na distância de 3,71 m e decai para o valor do regime permanente (0,073) na distância de 7,1 m. Esta diferença de comportamento pode estar associada ao efeito da distribuição do tamanho de partícula das dispersões utilizadas como lubrificantes conforme apresentado na Figura 57. Por causa da menor distribuição de tamanho de partícula, as partículas de grafita da DGC agem rapidamente na interface de contato dos pares tribológicos devido à facilidade destas partículas de penetrar entre as superfícies dos pares tribológicos. A maior distribuição granulométrica da DGT apresenta maior dificuldade, relativamente às partículas da DGC, de penetrar na interface de contato, isto implica em retardar a atuação das partículas de GT como aditivo lubrificante. Por esta razão, a distância de deslizamento durante o regime de amaciamento nos testes com DGT foi praticamente o dobro da registrada nos ensaios com DGC. Além disso, o atraso na atuação das partículas como aditivo lubrificante pode contribuir na ativação de mecanismos de desgaste nas superfícies dos pares tribológicos. Contudo, a ativação relativamente precoce dos mecanismos de desgaste favorece o desencadeamento de reações físico-químicas na interface de contato dos pares tribológicos cujo efeito contribui na formação de uma tribocamada protetora, ou seja, com alta resistência ao desgaste e baixo COF relativamente a superfícies sem tribocamada. Esta conclusão é fundamentada na menor média do COF registrada ao longo do regime permanente, como observado nos testes com as DGC e mostrado na Figura 60.

---

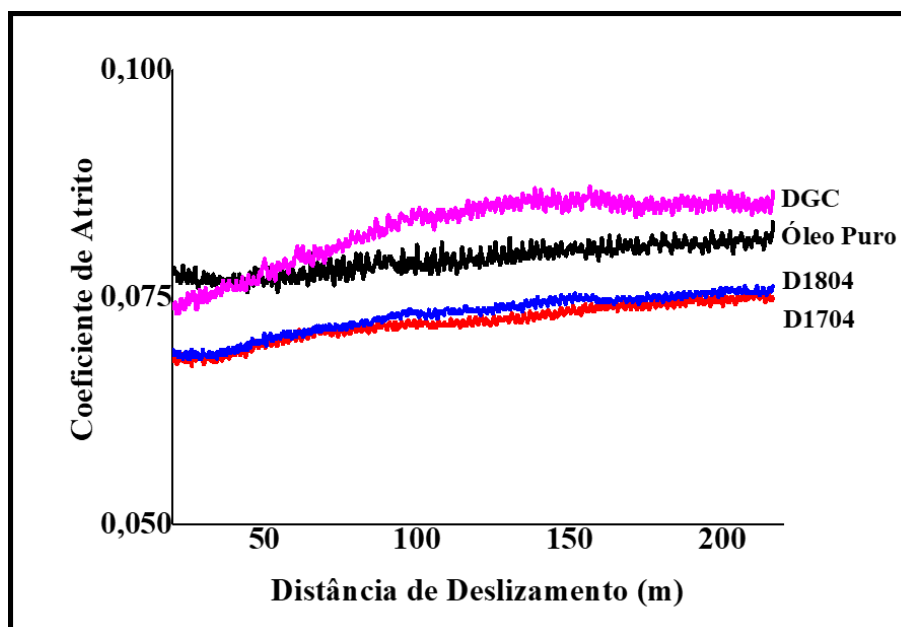
<sup>20</sup> As curvas no regime de amaciamento estão sobrepostas, para melhorar a visualização foi inserido em destaque os gráficos individuais do regime de amaciamento para as dispersões DGT.

Figura 59: Evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento nos ensaios de taxa de desgaste



Fonte: Autor (2018)

Figura 60: Evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento no regime permanente nos ensaios de taxa de desgaste

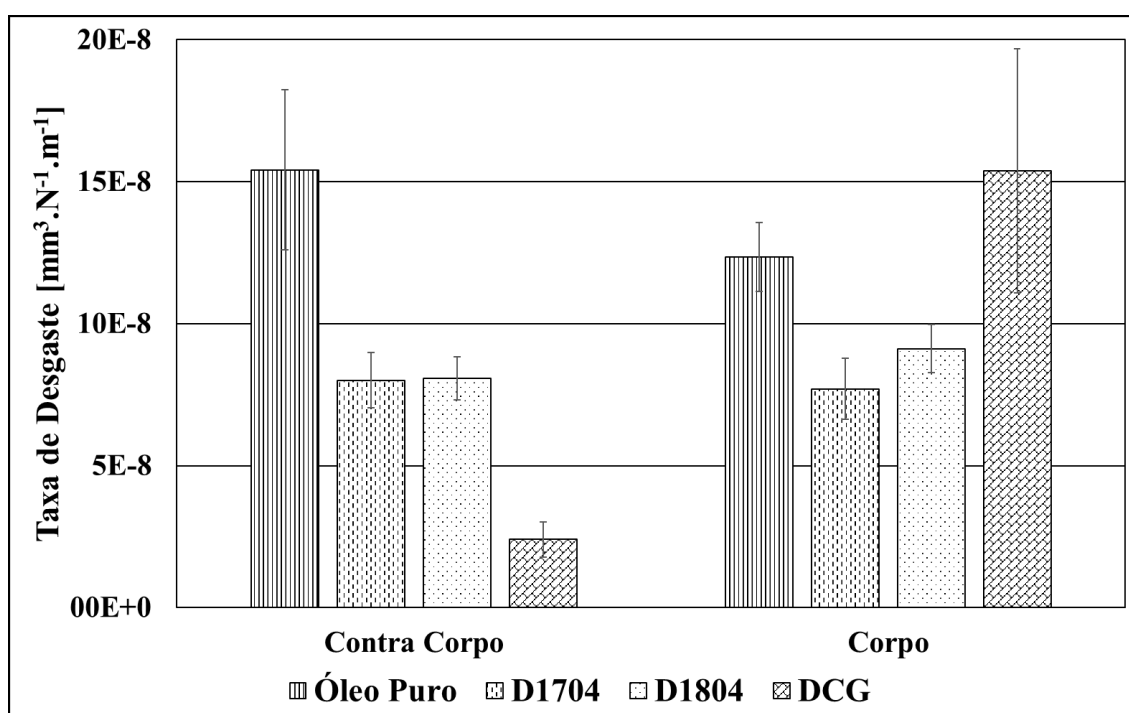


Fonte: Autor (2018)

A Figura 61 indica os resultados dos testes de taxa de desgaste do corpo e do contra corpo para as quatro condições de lubrificação ensaiadas. Os resultados com as DGT foram

melhores quando comparados com a condição com óleo puro. A redução média da taxa de desgaste para corpo e contra corpo foi de 26% e 47%, respectivamente, em favor da DGT. Devido aos resultados obtidos é razoável supor efetiva a adição da GT ao óleo. Por outro lado, a comparação entre as taxas de desgaste obtidas nos ensaios com DGT versus DGC apresentou um resultado incomum. A taxa de desgaste das pistas foi menor nos ensaios com as DGT em comparação aos ensaios com de DGC, mas, em contrapartida, a taxa de desgaste do contra corpo nos ensaios com DGC foi menor comparada aos ensaios com as DGT.

Figura 61: Taxa média de desgaste do contra-corpo e do corpo dos ensaios de taxa de desgaste.



Fonte: Autor (2018)

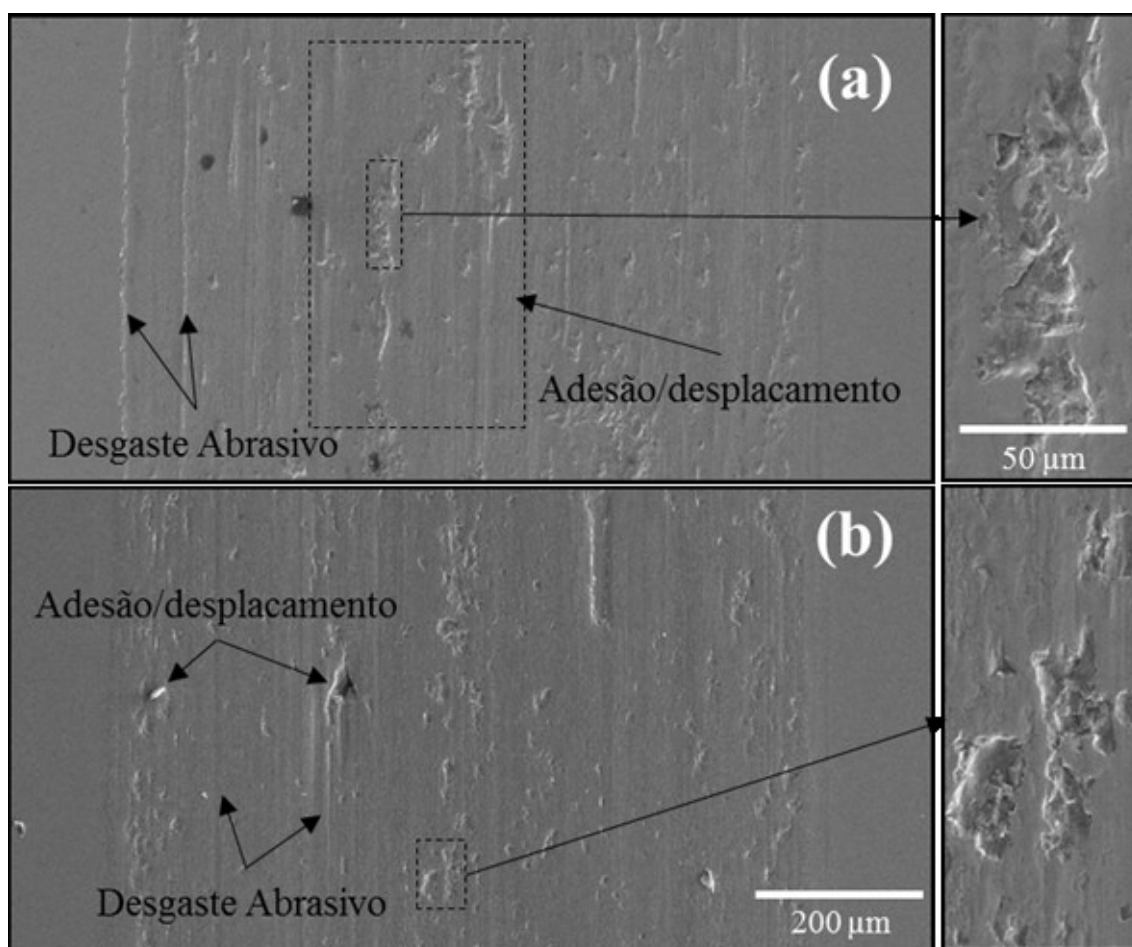
A resistência ao desgaste tanto do corpo quanto do contra corpo são muito importantes em sistemas mecânicos que exigem alta eficiência energética quando operam em condições de contatos severas, ou seja, com tolerâncias dimensionais estreitas e altas velocidades de operação (DE MELLO et al., 2013). Então, o resultado ideal dos ensaios seria aquele no qual o desgaste de ambos os pares tribológicos fosse o mais baixo, mas isso não foi verificado. A explicação para essa disparidade pode estar associada ao efeito combinado da distribuição do tamanho das partículas e dos mecanismos de desgaste. Partículas pequenas penetram com maior facilidade no contato tribológico em relação a partículas grandes. Isto implica numa mudança do sistema tribológico em relação a um sistema sem partículas lubrificantes no contato. Portanto, sistemas



tribológicos operando em condições diferentes muito provavelmente produzirão resultados diferentes.

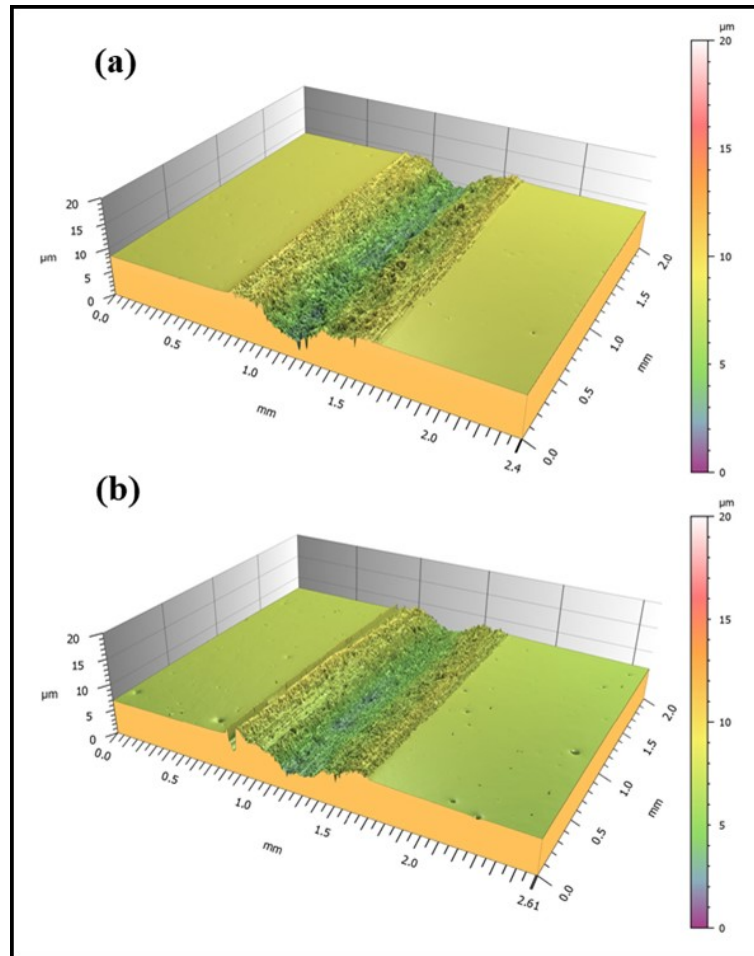
A análise da topografia das pistas de desgaste dos ensaios com óleo puro e DGC apresentada nas Figura 62 e Figura 63 (a) e (b) não revela diferenças significativas nos seus aspectos e em ambos os casos foram identificados mecanismos do tipo abrasivo representado pelos riscos na direção do deslizamento e adesivo representado pelas marcas deslocamento.

Figura 62: Imagens de MEV das pistas de desgaste ensaiadas com as DGT: (a) DCG, (b) Óleo Puro.



Fonte: Autor (2018)

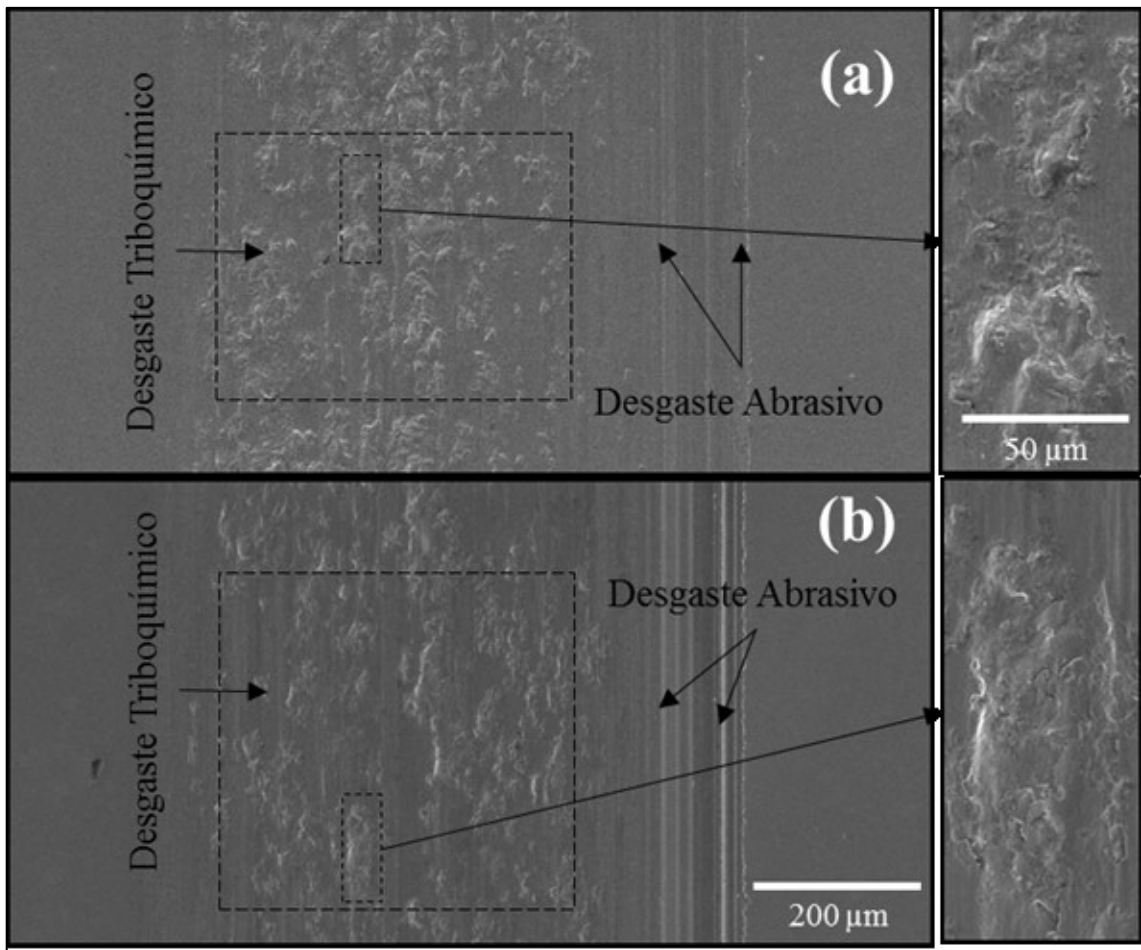
Figura 63: Imagens do centro das pistas de desgaste das imagens mostradas na Figura 56 obtidas por interferometria de luz branca e tratadas no software MountainsMap: (a) Óleo Puro e (b) DCG.



Fonte: Autor (2018)

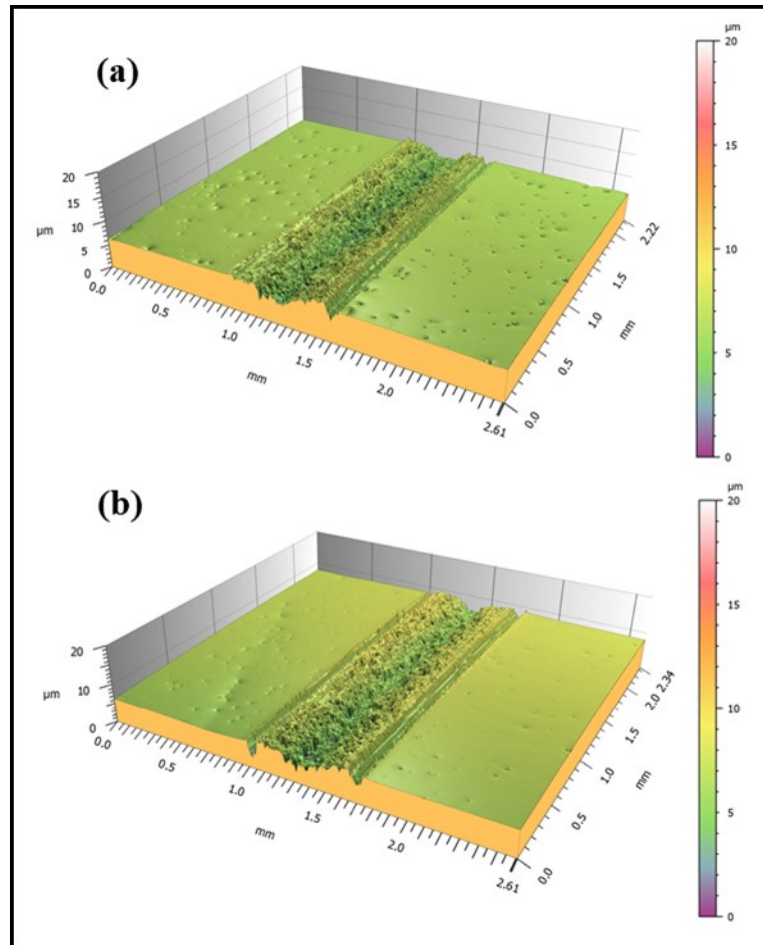
As Figura 64 e Figura 65 mostram a topografia da pista de desgaste dos testes com as DGT. Praticamente não há diferenças significativas entre as imagens (a) e (b) de ambas as figuras, porém, em relação às condições de referência, mostrada anteriormente, há diferenças significativas na topografia da pista de desgaste. Enquanto a topografia das pistas lubrificadas com óleo puro e DCG é mais suave, a topografia das pistas lubrificadas com DGT é mais rugosa indicando a atuação de diferentes tipos de mecanismo de desgaste entre as condições ensaiadas.

Figura 64: Imagens de MEV das pistas de desgaste ensaiadas com as DGT: (a) D1704, (b) D1804.



Fonte: Autor (2018)

Figura 65: Imagens do centro das pistas de desgaste das imagens mostradas na Figura 58 obtidas por interferometria de luz branca e tratadas no *software* MountainsMap: (a) D1704 e (b) D1804.

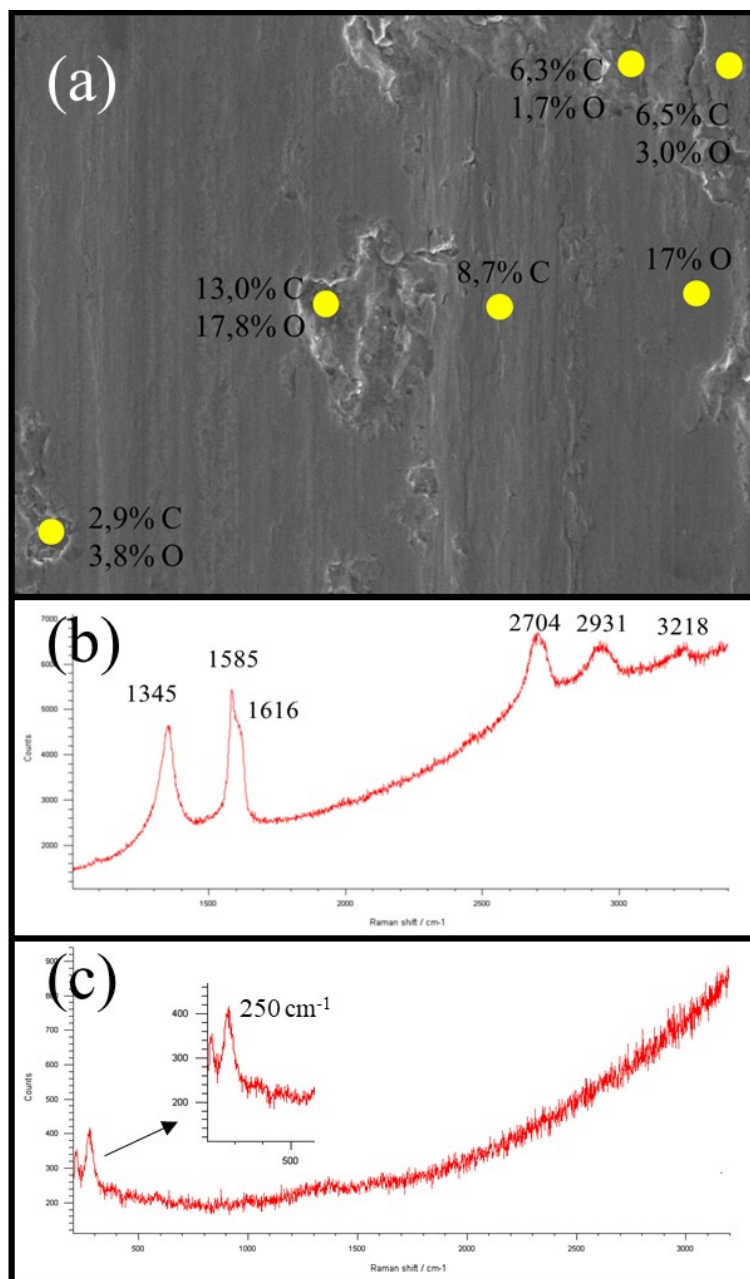


Fonte: Autor (2018)

Resultados obtidos das análises EDS e ER dentro das pistas de desgaste revelaram a presença de filmes óxidos como indicados pelos teores de oxigênio e o ER de óxidos mostrados na Figura 66 (a) e (c) respectivamente e, de GT como indicados pelos teores de C e o ER mostrados na Figura 66 (a) e (b) respectivamente. Estes resultados são importantes porque tribocamadas são formadas a partir da ocorrência de reações físico-químicas entre as superfícies de contato, lubrificante e *debris*. A abrasão, cominuição de partículas e deformação plástica somada ao efeito da alta temperatura são as principais reações físicas que ocorrem durante o contato entre os pares tribológicos em movimento relativo. Simultaneamente, são desencadeadas reações químicas entre superfícies desgastadas, lubrificante, *debris* e o oxigênio da atmosfera. A combinação destas duas reações origina uma tribocamada com composição química, resistência mecânica e coeficiente de atrito diferentes da superfície original. Em geral, a resistência ao desgaste aumenta devido processo sistêmico envolvendo: o encruamento do material a partir da pressão de contato; a cominuição e incorporação, via deformação plástica,

dos *debris* à superfície da pista; e a formação de fases óxidas. Por sua vez o coeficiente de atrito é reduzido devido a incorporação do lubrificante sólido, presente na dispersão lubrificante, à tribocamada formada. Este mecanismo de desgaste com conseqüente formação de tribocamada é definido como triboquímico segundo (HUTCHINGS, 1992).

Figura 66: Imagens de MEV e ER da pista de desgaste ensaiada com a D1804: (a) valores de EDS no centro da pista, (b-c) ER no centro da pista.

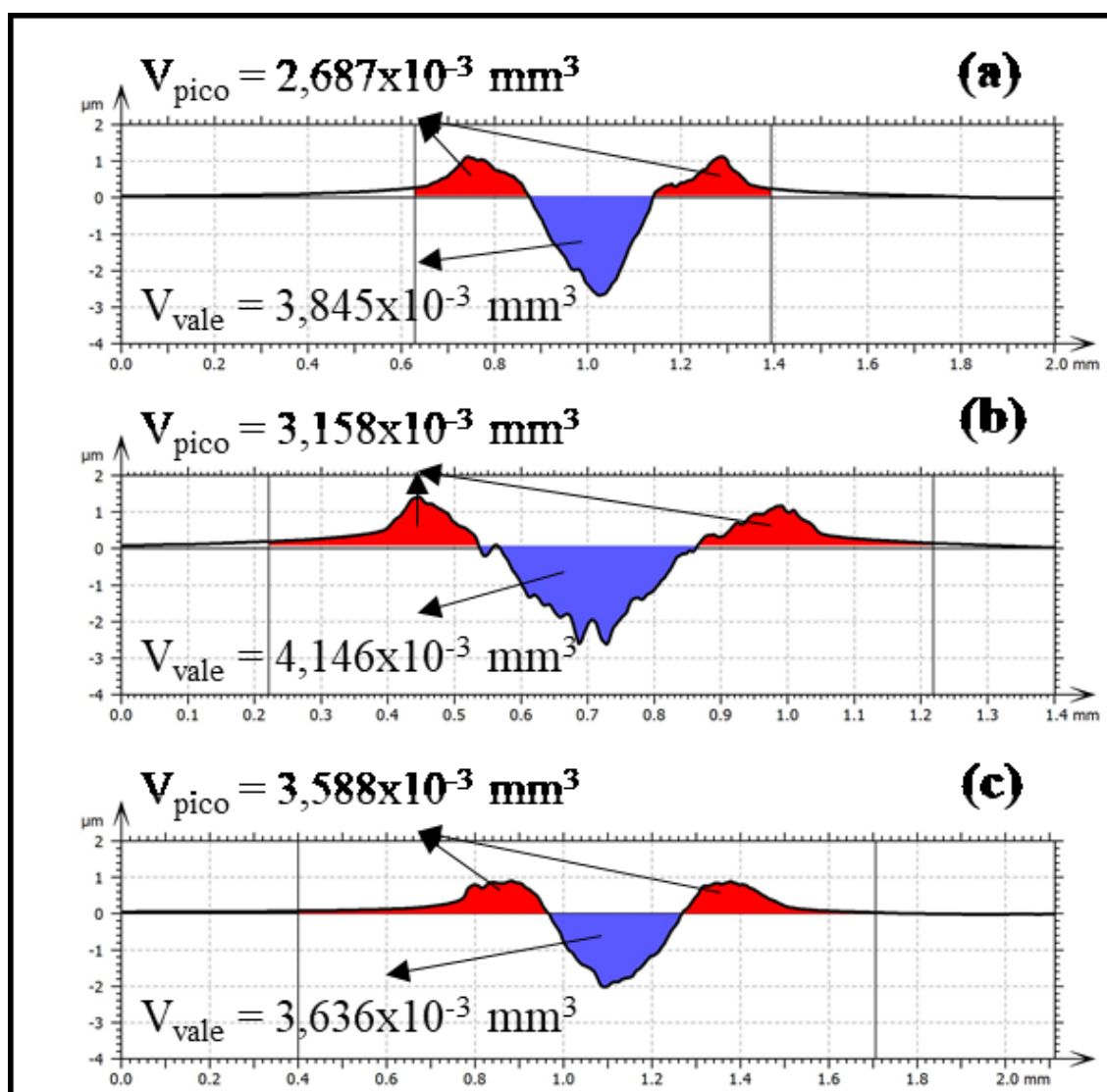


Fonte: Autor (2018)

A discussão acima é embasada na topografia das pistas de desgaste após uma hora de testes. Além disso, o desenvolvimento e a evolução dos mecanismos de desgaste durante todo o teste podem ter tido influência significativa das condições iniciais dos ensaios. Entretanto, o grau de influência do regime de amaciamento nos mecanismos de desgaste atuantes durante o regime permanente não pode ser analisado pela observação das condições finais do ensaio. Assim, decidiu-se realizar testes interrompidos ao final do regime de amaciamento com a intenção de averiguar em alguma medida o efeito do regime de amaciamento nos resultados obtidos ao término do regime permanente, tais resultados serão discutidos a seguir.

A investigação por interferometria de luz branca da topografia da superfície das pistas de desgaste nos testes interrompidos revelou que o sulco inicial das pistas de desgaste é formado principalmente por deformação plástica. A tensão desenvolvida pela geometria do contra corpo sobre a superfície do corpo foi suficientemente elevada para deformar plasticamente a superfície plana do corpo e conformar um sulco. O material da concavidade do sulco é deslocado, por escoamento, para as margens do sulco na forma de bordas elevadas durante o movimento inicial do contra corpo sobre o corpo. A Figura 67 (a-c) apresenta o perfil das pistas de desgaste obtidas por interferometria após os ensaios de desgaste interrompidos para DGT e DGC, respectivamente. Nos testes com DGC, a taxa de desgaste nas pistas foi praticamente nula, Figura 67 (c), ou seja, o volume total do sulco da pista foi deslocado para a margem das pistas. O perfil de desgaste no teste DGT foi formado a partir da combinação de deformação plástica mais desgaste abrasivo, pois, em média 70% e 76% do volume das bordas corresponde ao volume total dos sulcos medidos nos ensaios com D1704 e D1804, Figura 67 (a) e (b) respectivamente. Isto indica a formação de *debris*, os quais ao serem cominuídos, misturados e incorporados simultaneamente com as partículas de GT à pista de desgaste pelo movimento do contra corpo contribuem na formação da tribocamada. Esta dedução está em conformidade com explicação anterior sobre as razões pelas quais o desgaste das pistas e o COF médio foram menores nas condições lubrificadas com DGT em relação às lubrificadas com DGC nos ensaios contínuos.

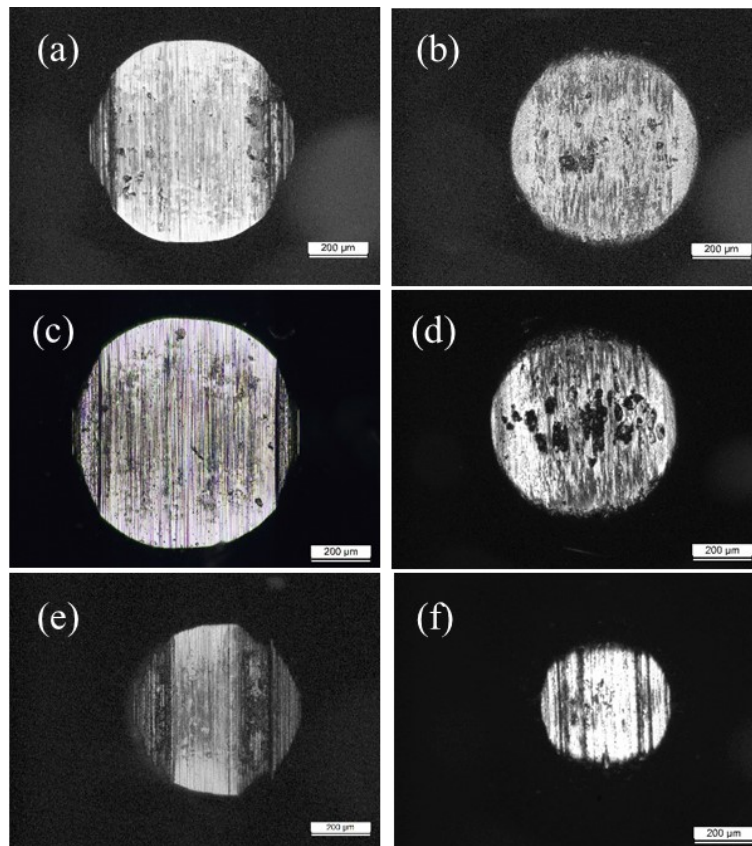
Figura 67: Perfis médios das pistas de desgaste dos ensaios interrompidos: (a) D1704, (b) D1804, (c) DGC



Fonte: Autor (2018)

A Figura 68 mostra a superfície de desgaste do contra corpo dos testes contínuos e interrompidos, respectivamente, realizados com D1704, D1804 e DGC, indicando desgaste predominantemente abrasivo. As imagens (a, c, e) da Figura 68 são uma maneira ilustrativa de apresentar os resultados gráficos da taxa de desgaste do contra corpo mostrada na Figura 61. As imagens (b, d, f) da Figura 68 mostram as superfícies de desgaste dos contra corpos dos testes interrompidos. O menor desgaste registrado foi no teste com DCG, Figura 68 (f), corroborando com os resultados dos testes contínuos, podendo ser explicado pela atuação rápida das partículas de grafita na interface de contato, conforme já discutido.

Figura 68: As marcas de desgaste contra-corpo dos testes contínuos à esquerda e interrompidos à direita: (a-b) D1704, (c-d) D1804 e (e-f) DCG.



Fonte: Autor (2018)

Em suma, a combinação da formação inicial do sulco, cominuição das partículas de GT dispersas no óleo e dos *debris* durante o regime de amaciamento provavelmente tenha propiciado sistematicamente condições favoráveis à formação precoce de uma tribocamada protetora e resistente nas pistas de desgaste dos ensaios com DGT em relação aos ensaios com DGC. De fato, os espectros Raman típicos, mostrados na Figura 66 (c-d), obtidos na pista de desgaste nos ensaios lubrificadas com DGT, possuem características semelhantes às observadas na caracterização dos pós extraídos. Essas são evidências claras da transferência de partículas das DGT para as pistas de desgaste. Nos ensaios com DCG não foi observado espectros Raman da grafita nas pistas de desgaste, assim, é razoável supor que as partículas da grafita comercial não se incorporaram a pista de desgaste como ocorreu nos ensaios com DTG. A transferências de partícula de lubrificante sólido contribui na formação da tribocamada protetora com COF menor registrados nos ensaios com óleo puro e DCG. Isto ajuda a explicar as diferenças nas características topográficas observadas nas pistas de desgaste dos ensaios contínuos mostrados nas Figura 62 e Figura 64. É compreensível supor que pistas de desgaste com menor proteção são mais vulneráveis ao desgaste e que esta vulnerabilidade contribuía para o desgaste



preferencial das pistas em relação ao contra corpo. Esta é uma conclusão razoável para explicar a disparidade entre as taxas médias de desgaste menores nas pistas de desgaste registradas nos testes com DGT versus a taxa de desgaste média mais baixa para os contra corpos registrados nos testes com DGC.

## 5 SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

As caracterizações das amostras por ER e SAED, convergiram para o material grafítico com características turbostráticas semelhantes as observadas nas teses de referência. A caracterização via DRX possibilitou identificar material com características grafíticas tanto nas amostras sinterizadas como no pó extraído. Além disso, o método de extração química alcançou o objetivo de isolar a grafita da matriz em quantidade próxima à prevista pela estequiometria sem prejudicar as características estruturais observadas nas amostras sinterizadas. As principais características observadas nos pós extraídos P1704 e P1804 foram:

- ✓ Razão  $I_D/I_G$  ligeiramente acima de 0,10;
- ✓ FWHM da banda G' superior a  $50 \text{ cm}^{-1}$ ;
- ✓ Ajuste da banda G' com apenas uma função loretziana;
- ✓ Padrões de difração de elétrons com anéis elípticos;
- ✓ Distâncias entre as lamelas de grafeno maior do que  $3,41 \text{ \AA}$ .

Diante destas evidências, é possível caracterizar os pós extraídos mediante ataque químico com ácido fluorídrico, como grafita turbostrática. Esta conclusão permite validar o procedimento de extração química da grafita turbostrática da matriz metálica por meio do ataque químico com ácido fluorídrico sem prejuízos de suas características estruturais de origem. Vale destacar também, que a grafita extraída com HCl também possui características turbostráticas. Todavia, o ataque com HCl produziu segundo pó misturado à grafita e identificado com sílica amorfa. Em função de características não lubrificantes da sílica, esse pó foi considerado um contaminante e em função desses resultados, foi feita a opção pela utilização do HF no processo de extração química.

Com relação ao rendimento do processo de extração, foi possível obter rendimento de 93,6% da massa estequiométrica nas amostras preparadas com 17% de de SiC, valor muito próximo do máximo possível. Em termos quantitativos, aplicando esse rendimento em uma mistura de 1kg de pós (830 g de Fe e 170 g de SiC) sinterizada na temperatura de  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  por

uma hora, o total de grafita turbostrática obtida seria de aproximadamente 47,7g, ou seja, 4,8% do total da mistura de matérias-primas.

As principais conclusões sobre os resultados dos experimentos tribológicos estão resumidas a seguir:

(1) Apesar de não haver evidências estatísticas de diferenças nas médias dos ensaios de durabilidade das superfícies para todas as condições ensaiadas, os testes de durabilidade com DGT apresentaram comportamento tribológico menos dispersivo em relação aos testes com o óleo puro. Menor dispersão estatística significa menor variabilidade das condições de operação do sistema tribológico. Portanto, é razoável supor favorável a adição de partículas de GT ao óleo para melhorar seu desempenho de lubrificação concernente a durabilidade das superfícies.

(2) Espectros Raman obtidos na região central das pistas de desgaste confirmam a presença de GT aderidas a pista. Além disso, os espectros são semelhantes aos dos pós extraídos, confirmando sua origem a partir da DGT. Por outro lado, não foi possível observar, via ER, partículas de CG aderidas à superfície de desgaste, sendo este um provável motivo da observação de um coeficiente de atrito médio inferior nos ensaios com DGT em relação aos com DCG

(3) A textura da topografia da pista de desgaste mais a presença de grafita turbostrática e de filmes de óxidos nas pistas de desgaste dos ensaios lubrificados com DGT são fortes evidências da ocorrência de mecanismo de desgaste triboquímico. Este tipo de desgaste não ficou bem evidenciado nos ensaios com óleo puro e DCG, sendo possível observar desgaste abrasivo e adesivo.

(4) O menor coeficiente de atrito e a menor taxa de desgaste das pistas nos ensaios de taxa de desgaste lubrificados com DGT são atribuídos à formação de uma tribocamada com maior resistência ao desgaste e menor COF em relação aos resultados com óleo puro e DCG. A formação desta tribocamada decorre de efeitos combinados da transferência de partículas de grafita turbostrática, presentes na DGT, com mecanismos de desgaste triboquímico nas pistas de desgaste.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pode-se sugerir alguns estudos complementares com a finalidade de aperfeiçoar estudos e pesquisas na área tribológica utilizando a grafita turbostrática como lubrificante sólido ou aditivo a óleos lubrificantes.

- ✓ Estudos de síntese de processo para reduzir a distribuição de tamanho de partículas do pó extraído para dimensões nanométricas.
- ✓ Estudos aprofundados na estabilização das dispersões lubrificantes com pó de grafita turbostrática na qualidade de aditivo.
- ✓ Desenvolvimento de pesquisas e aplicações tribológicas para medir o desempenho lubrificante da grafita turbostrática *in natura*.
- ✓ Estudos aprofundados para caracterizar a formação da tribocamada nos ensaios lubrificados com dispersões lubrificantes a base de grafita turbostrática.
- ✓ Estudos de caracterização da estrutura da grafita turbostrática isolada utilizando técnicas mais avançadas de microscopia eletrônica de transmissão e de microscopia de força atômica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREWS, K. W., DYSON, D. J., KEOWN, S. R. **Interpretation of Electron Diffraction Patterns**. 2ª ed. London: Springer Science, 1971.

BARANOV, A. V., BEKHTEREV, A.N., BOBOVICH, Y. S., PETROV, V. I. Interpretation of certain characteristics in raman spectra of graphite and glassy carbon. **Opt. Spectrosc**, v. 62, p. 5, 1987.

BERMAN, D. et al. Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation. **Science**, v. 348, n. 6239, p. 1118–1122, 2015.

BINDER, C. **Desenvolvimento De Novos Tipos De Aços Sinterizados Autolubrificantes a Seco Com Elevada Resistência Mecânica Aliada a Baixo Coeficiente De Atrito Via Moldagem De Pós Por Injeção**. [s.l.] Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

BINDER, C. et al. “Fine tuned” steels point the way to a focused future. **Metal Powder Report**, v. 65, n. 4, p. 29- 31,33- 34,37, 2010.

BLAU, P. J. How common is the steady-state? The implications of wear transitions for materials selection and design. **Wear**, v. 332–333, p. 1120–1128, 2014.

BOTELHO, R. M. **Reologia de Suspensões Cerâmicas**. 1ª ed. Madrid: Biblioteca de Ciências, 2005.

CHIEU, T. C.; DRESSELHAUS, M. S.; ENDO, M. Raman studies of benzene-derived graphite fibers. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 26, n. 10, p. 10, 1982.

CONSONI, D. R. **Morfologia e Estrutura dos Nódulos de Grafite Gerados pela Dissociação de SiC na Sinterização**. [s.l.] Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel. **Wear**, v. 271, p. 1862–1867, 2011.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of the metallic matrix on the sliding wear of plasma assisted debinded and sintered MIM self-lubricating steel. **Wear**, v. 301, p. 648–655, 2013.

DORIA, V. A.; ITALIA, C. RAMAN SPECTRA OF VIRGIN AND DAMAGED EDGE PLANES GRAPHITE. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1793–1797, 1997.

DRESSELHAUS, M. S. Future Directions in Carbon Science. **CARBON SCIENCE**, v. 27, p. 1–34, 1997.

ERDEMIR, A. Chapter 22:Solid Lubricants and Self-Lubricating Films. In: BHUSHAN, B. (Ed.). **Modern Tribology Handbook II**. Boca Raton, Flórida, EUA: CRC Press, 2001. p. 787–825.

FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. v. 187401, n. NOVEMBER, p. 1–4, 2006.

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

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 61, n. 20, p. 95–107, 2000.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition**. 2<sup>a</sup> ed. Orlando, Flórida: Elsevier, 2003.

FULTZ, B.; HOWE, J. M. **Transmission Electron Microscopu and Diffractometry of Meterials**. 3<sup>a</sup> ed. Berlin Heidelberg New York: [s.n.].

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2<sup>a</sup> ed. New Jersey: Princeton, 1994.

HAMMES, G. **Aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica associada a baixo coeficiente de atrito**. [s.l.] Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

HUTCHINGS, I. M. **TRIBOLOGY: Friction and Wear of Engineering Materials**. 1<sup>a</sup> ed. Cambridge: Edward Arnold, 1992.

JOST, H. P. Tribology - Origin and Future. **Wear**, v. 136, n. February, p. 119–120, 1990.

JUSTE, K. R. DE C. **Caracterização Tribológica da Lubrificação Sólida**. [s.l.] Uberlândia: Universidade Federal da Uberlândia, 2012.

KARTHIK, C. et al. Microstructural characterization of next generation nuclear graphites. **Microscopy and Microanalysis**, v. 18, n. 2, p. 272–278, 2012.

KLEIN, A. N. et al. Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials. **Powder Technology**, v. 271, p. 193–203, 2015.

KNEWITZ, F. L. **Estudo do Processo de Dissociação de Carbetos de Silício em Matriz Ferrosa Durante a Sinterização**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2014.

KOVALEVSKI, V. V.; BUSECK, P. R.; COWLEY, J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study. **Carbon**, v. 39, n. 2, p. 243–256, 2001.

KUMAR, N. et al. Super low to high friction of turbostratic graphite under various atmospheric test conditions. **Tribiology International**, v. 44, p. 1969–1978, 2011.

LÓPEZ, T. D. et al. Tribological properties of oleic acid-modified graphene as lubricant oil additives. **Journal of Physics**, v. 44, n. 205303, p. 1–4, 2011.

MATASSA, R. et al. Characterization of carbon structures produced by graphene self-assembly. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 1, p. 222–227, 2014.

MATTHEWS, M. J.; PIMENTA, M. A. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 59, n. 10, p. 6585–6588, 1999.

MIYOSHI, K. **Solid Lubrication Fundamentals and Application**. Cleveland, Ohio: NASA - National Aeronautics Space Administration, 1996.

MIYOSHI, K. **Solid Lubrication Fundamentals and Applications Friction and Wear Properties of Selected Solid Lubricating Films: Case Studies**. Cleveland, Ohio: [s.n.].

MIYOSHI, K. **Solid Lubrication Fundamentals and Applications Abrasion: Plowing and Cutting**. Cleveland, Ohio: [s.n.].

NEVILLE, A. et al. Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives-How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. **Tribology International**, v. 40, n. 10- 12 SPEC. ISS., p. 1680–1695, 2007.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. October, p. 666–670, 2004.

OLIVEIRA, R. **Ultra baixo coeficiente de atrito no deslizamento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: efeito das variáveis químicas (pH e concentração de sílica coloidal)**. [s.l.] Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 1276–1291, 2007.

POCSIK, I. et al. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. v. 227–230, p. 1083–1086, 1998.

POSSAMAI, V. et al. Estudo Comparativo entre Sílica obtida por Lixívia Ácida da Casca de Arroz e Sílica obtida por Tratamento Térmico da Cinza da Casca de Arroz. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175–1179, 2006.

REICH, S; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **The Royal Society**, v. 362, p. 2271–2288, 2004.

REIMER, L.; KOHL, H. **Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation**. 1<sup>a</sup> ed. New York: Springer Science, 2008. v. 51

ROUX, H. L. E. An Electron Diffraction Analysis of Graphite in Cemented Carbides. **Acta Metall**, v. 33, n. 2, p. 309–315, 1985.

SAITO, R. et al. Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 88, n. 027401, p. 1–4, 2002.

SAITO, Y.; ARIMA, T. Cone structure of hexagonal carbon sheets stacked in wood cell lumen. **Journal of Wood Science**, v. 50, n. 1, p. 87–92, 2004.

SAVAGE, R. H. Graphite lubrication. **Journal of Applied Physics**, v. 19, n. 1, p. 1–10, 1948.

SEMENOV, A. A. Tribology of Carbon-Based Materials. **Russian Engineering Research**, v. 27, n. 11, p. 762–768, 2007.

SPIKES, H. Low- and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils. **Lubrication Science**, v. 20, p. 103–136, 2008.

THOMSEN, C.; REICH, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 85, p. 5214–5217, 2000.

THUMMELER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. Cambridge: The Institute of Materials, 1993.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.

VIDANO, R. P. et al. Observation of Raman Band Shifting with Excitation Wavelength for Carbons and Graphites. **Solid State Communications**, v. 39, n. 2, p. 341–344, 1981.

WILLIAMS, DAVID B, CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Springer Science, 2009.