



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA - EMC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

GABRIEL BELTRAME DERNER SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA  
ESCALONAMENTO TECNOLÓGICO APLICADA A UM MATERIAL  
COMPÓSITO SINTERIZADO AUTO-LUBRIFICANTE**

FLORIANÓPOLIS/SC

2021

Gabriel Beltrame Derner Silva

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA ESCALONAMENTO  
TECNOLÓGICO APLICADA A UM MATERIAL COMPÓSITO SINTERIZADO  
AUTO-LUBRIFICANTE**

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

Orientador: Prof. Cristiano Binder, Dr. Eng.

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

Florianópolis/SC

2021

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

Silva, Gabriel Beltrame Derner

Desenvolvimento de metodologia para escalonamento  
tecnológico aplicada a um material compósito sinterizado  
auto-lubrificante / Gabriel Beltrame Derner Silva ;  
orientador, Cristiano Binder, coorientador, Aloisio Nelmo  
Klein, 2021.

167 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Metalurgia do  
pó. 3. Materiais auto-lubrificantes. 4. Tribologia. 5.  
Efeito escala. I. Binder, Cristiano. II. Klein, Aloisio  
Nelmo. III. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais. IV. Título.

Gabriel Beltrame Derner Silva

**Desenvolvimento de metodologia para escalonamento tecnológico aplicada a um material compósito sinterizado auto-lubrificante**

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

Prof. Cesar Edil da Costa, Dr.

Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Fábio Antonio Xavier, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Guilherme Oliveira Neves, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

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

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto  
Coordenador do Programa

---

Prof. Dr. Cristiano Binder  
Orientador

---

Prof. Dr. Aloisio Nelmo Klein  
Coorientador

Florianópolis/SC, 26 de fevereiro de 2021.

Este trabalho é dedicado a minha amada esposa, Ariane Peters.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a minha família que sempre me apoiou: minha esposa Ariane Peters, minha mãe Maria de Fatima Beltrame Silva, meu pai Aroldo Derner Silva e meu irmão Saul Beltrame Derner Silva. Aos meus tios Prof. Dr. Valmor Beltrame e Profa. Dra. Sônia Branco Beltrame, Ozéas Mafra Filho e Ana Tereza Silva Mafra. Também a minha filha Sofia Peters Beltrame Silva, que virou minha maior razão de viver no último ano.

Agradeço ao Prof. Dr. Cristiano Binder pela orientação e por sua energia incessante para converter ciência em tecnologia. Agradeço também ao Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein pelas experiências compartilhadas, e por ser um exemplo de como formar uma equipe interdisciplinar e vencedora.

Aos meus companheiros de laboratório, em especial a Antonio Itamar Ramos Filho, Frederico Pereira Júnior, Guilherme Monego, Guilherme Oliveira Neves, e ao meu aluno de iniciação científica, Mateus Henrique Cornelsen, pela amizade e pela grande ajuda durante toda a jornada.

Agradeço também a todos aqueles que de alguma forma fizeram parte deste trabalho: Diego Berti Salvaro, Gisele Hammes, Gustavo Paz, João Dudy, Leandro Lima Evangelista, Letícia Anselmo, Renan Oss Giacomelli, Tatiane Bendo pelo apoio e conhecimentos compartilhados durante a pesquisa.

Finalmente, agradeço a Deus pela saúde e empenho que me foram proporcionados durante a realização do projeto.

## RESUMO

Projetos para o desenvolvimento de materiais geralmente levam décadas entre o início da pesquisa até a homologação em produto fabricado em larga escala, sendo um dos principais motivos a inexistência de uma metodologia para estabelecer a transferência tecnológica entre a fase final de laboratório e o lote piloto. Isto se verificou na linha de pesquisa “Lubrificação Sólida”, do LabMat da UFSC, que visa criar materiais de baixo atrito e desgaste, fatores responsáveis pelo desperdício de cerca de 1,4% do PIB mundial. Assim, um dos principais desafios desta pesquisa foi entender o que causam as diferentes propriedades finais encontradas no material comparando as escalas laboratorial e industrial, e propor uma metodologia para o escalonamento tecnológico. Especificamente, este trabalho explorou as diferenças nos sistemas termodinâmicos na sinterização causados pelos parâmetros: temperatura de patamar, natureza química dos gases e fluxos total de gás na atmosfera sinterização. Com o apoio da ferramenta de desenvolvimento de produtos *design for six sigma* (DFSS), foi proposta e experimentada uma metodologia que permitiu coletar os requisitos técnicos mais importantes para um novo material sinterizado auto-lubrificante, garantindo um foco nas propriedades imprescindíveis, bem como possibilitando entender por meio de correlação as principais diferenças em função do efeito escala. Para a comparação das sinterizações em escala laboratorial e industrial, foram executadas caracterizações mecânicas e tribológicas, que apontaram valores de resistência ao escoamento sempre superiores a 100MPa, conforme premissa estabelecida durante a fase de coleta de requisitos, atingindo o pico em 216,37MPa quando dos experimentos finais, com parâmetros otimizados a nível de laboratório. Resultados de tribologia apontaram que o material tem elevada durabilidade e baixa taxa de desgaste, tanto quando sinterizado em laboratório quanto em escala industrial, alcançando valores de durabilidade de até 52.902N.m, e taxa de desgaste sempre na ordem de grandeza de  $10^{-6}$ mm<sup>3</sup>/N.m, e que aponta que o material desenvolvido pela metodologia ranqueia entre as melhores soluções tribológicas confrontando-se com soluções industriais da atualidade. O escalonamento do ciclo de sinterização pode ser planejado por meio de uma matriz de otimização de parâmetros, correlacionando as escalas laboratorial e industrial, de modo a elevar a assertividade e mitigar os custos de desenvolvimento. Finalmente, tal metodologia pode ser aplicada para o escalonamento de outros tipos de materiais de engenharia.

**Palavras-chave:** metalurgia do pó, materiais auto-lubrificantes, tribologia, efeito escala.

## ABSTRACT

Engineering materials projects development usually take decades from the research beginning to the definitive delivery for industrial production, being one of the main reasons exactly the lack of an adequate methodology to establish the technologic transfer between the final laboratory step and the industrial batch step. This fact was verified in the line of research “Solid Lubrication”, by LabMat from UFSC, whichin the goal is to create materials in order to mitigate losses at the expense of tribological factors, as it is known that losses are responsible for the waste about 1.4% of world GDP, due to insufficient lubrication. One of the main challenges for this research is to understand what causes the different processing conditions found by comparing laboratorial and industrial scales. Specifically, this work explored the thermodynamic systems in the sintering stage, focusing on the parameters: thermal cycle curve, chemical nature of gases and gas flow. With the support of the design for six sigma (DFSS) product development tool, a methodology was proposed and tried, allowing to collect the most important technical requirements for a self-lubricating sintered material, guaranteeing a focus on the essential properties, as well as allowing to understand through correlation the main differences due to the scale effect. For the comparison of laboratory-scale sintering with the industrial scale, mechanical and tribological characterizations were performed, which showed yield resistance values always above 100MPa, according to the premise established during the collection of requirements, reaching the peak in 216.37MPa during the final experiments, with parameters optimized at the laboratory level. Tribology results showed that the material has high durability and low wear rate, both when sintered in the laboratory and on industrial scale, reaching durability values of up to 52.902N.m, and wear rate always in the order of magnitude of  $10^{-6}\text{mm}^3/\text{N.m}$ , pointing out that such material ranks among the best tribological solutions in comparison with current industrial solutions. Also, it was found that the scheduling of the sintering cycle can be planned through a parameter optimization matrix, correlating the laboratory and industrial scales involved, in order to increase assertiveness and mitigate project costs. Finally, the methodology proposed here can be applied to scale other types of engineering materials.

**Keywords:** powder metallurgy, self-lubricating materials, tribology, scale-up effect.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aspectos a serem considerados no desenvolvimento de um novo material e sua microestrutura.....	20
Figura 2 – Principais etapas do processo de metalurgia do pó convencional. ....	26
Figura 3 – Diagrama de fases Fe-C. ....	32
Figura 4 – Composição de atmosferas endotérmicas e exotérmicas. Balanço em gás inerte (argônio). ....	37
Figura 5 –Ponto de orvalho em função da temperatura para a formação de compostos (FANG, 2010). ....	40
Figura 6 – Formação de gases durante a sinterização de AISI 1050 em diferentes atmosferas. Dilatômetro, 10K/min.....	42
Figura 7 – Energia livre de formação de alguns carbonetos em função da temperatura. ....	43
Figura 8 – Relação entre o ponto de orvalho e a razão $H_2/H_2O$ . ....	44
Figura 9 – Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos destacando o ponto de encontro entre o potencial de hidrogênio e a curva de formação do $SiO_2$ .....	45
Figura 10 – Diagrama de Ellingham destacando as curvas de formação de $SiO_2$ , CO e temperatura na qual elas se tocam. ....	50
Figura 11 – Diagrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide e três tratamentos térmicos com curvas distintas de resfriamento (a), (b) e (c) (CALLISTER, 2000). ....	51
Figura 12 – Desgaste após 60 minutos em função da carga: (1) ferro sinterizado, ambiente: ar; (2) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio; (3) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio com partículas de $Fe_2O_3$ ; (4) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio com partículas de $Fe_3O_4$ ; (5) ferro sinterizado e oxidado a vapor, ambiente: nitrogênio. ....	61
Figura 13 – Representação esquemática do processo em que detritos de desgaste são formados na aresta de um poro aberto, sendo: (a) uma asperidade deslizando sobre um poro idealizado contendo detritos alojados em seu interior; (b) uma saliência forma-se na aresta do poro; (c) repetidas movimentações da asperidade resultam em uma extensão da saliência, até a nucleação de uma trinca culminando com o provável alojamento do detrito no poro (LIM; BRUNTON, 1989). ....	61
Figura 14 – Tipos de projetos para que um novo de material de engenharia atinja o mercado consumidor incorporado a um produto. ....	64

Figura 15 - Modelo idealizado da microestrutura de um compósito com fase de lubrificante sólido volumétrico. Fonte: (BINDER, 2009). .....	71
Figura 16 - Influência do tamanho das partículas do aditivo insolúvel sobre o grau de continuidade da matriz. a) modelo ideal; b) modelo indesejável. Sendo L o livre caminho médio, d o diâmetro médio da partícula de lubrificante sólido e C a concentração de lubrificante sólido. Fonte: (BINDER, 2009). .....	72
Figura 17 – Sistemas de desenvolvimento. ....	75
Figura 18 – Fluxograma de processos e técnicas de caracterização para comparação de escalas, com base no DFSS.....	75
Figura 19 – Desenho esquemático do componente mecânico biela, selecionado para as discussões do VOC.....	77
Figura 20 – Divisão didática em função das zonas do forno Elnik industrial. Legenda das posições: C = centro / FSE = frente superior esquerda / FSD = frente superior direita / FIE = frente inferior esquerda / FID = frente inferior direita / TSE = traseira superior esquerda / TSD = traseira superior direita / TIE = traseira inferior esquerda / TID = traseira inferior direita. .	84
Figura 21 – Desenho esquemático da bucha compactada, utilizada nos experimentos. ....	88
Figura 22 – Vista superior de corpo de prova para ensaio de tração: cotonete. Adaptado de (MPIF <i>Standard</i> 10). ....	89
Figura 23 – Esquema do aparato experimental envolvido na etapa de sinterização em forno tubular de laboratório.....	90
Figura 24 – a) Amostra retirada da bucha, com a face em verde simbolizando a área para o deslizamento do contra-corpo. b) Desenho em três dimensões representando o ensaio de durabilidade no referido tribômetro.....	94
Figura 25 – Imagem de microscópio óptico com aumento de 200x, vista de corte: núcleo do material sinterizado em laboratório, com os microconstituintes ferrita, perlita, fases ricas em níquel e estoques de lubrificante sólido. Amostras de todos os nove ciclos realizados em escala laboratorial apresentaram similar microestrutura no núcleo. ....	99
Figura 26 – Análise de mapa de cores desempenhada via MEV/EDS do corte de uma amostra sinterizada em forno laboratorial indicando a microestrutura típica do núcleo do compósito auto-lubrificante.....	100
Figura 27 – Diagrama de Ellingham destacando o ponto de equilíbrio de Boudouard com o círculo. ....	103

Figura 28 - Imagem de seção transversal destacando a camada de descarbonetação de amostras de ciclos com conteúdo de H <sub>2</sub> , partindo da superfície voltada para a atmosfera. ....	104
Figura 29 – Camada descarbonetada e ponto de orvalho em função do fluxo de gás para atmosferas contendo hidrogênio.....	106
Figura 30 – Imagem capturada em MEV da superfície da amostra L-120-1.5-20H, típica para todas as amostras que contiveram H <sub>2</sub> na atmosfera, com manutenção dos estoques de grafita mesmo com oxidação e descarbonetação e na matriz. A: imagem de elétrons secundários com 500x de ampliação; 1 – estoque de grafita; 2 – estoque de h-BN; 3 – matriz ferrítica com Ni, Si e O; 4 – fase rica em Ni, com Fe, Si e O. ....	107
Figura 31 – Resultados de $\sigma_{esc}$ do material em função dos parâmetros de ciclo de sinterização em escala laboratorial. ....	109
Figura 32 – Resultados estatísticos por análise experimento fatorial. 1 – Distribuição de Probabilidades. 2 – Variância. 3 – Histograma. 4 – Erro residual. ....	111
Figura 33 – Diagrama de Pareto, apresentando a influência das variáveis e de suas combinações na resposta da análise estatística.....	111
Figura 34 – Efeito de cada variável individual na resposta (tensão de escoamento) do material. ....	113
Figura 35 – Efeito da combinação de variáveis na resposta (tensão de escoamento) do material. ....	113
Figura 36 – Matriz de decisão para eleger amostras de ciclos a serem investigadas por ensaios tribológicos, com destaque em vermelho para os ciclos selecionados. ....	115
Figura 37 – Curva típica gerada em ensaio de durabilidade. Coeficiente de atrito em função da distância e da força normal aplicada para uma amostra sinterizada em laboratório, referente ao ciclo L-120-1,5-00H. ....	116
Figura 38 – Durabilidade e dureza em função dos parâmetros de sinterização, descarbonetação e tensão de escoamento.....	116
Figura 39 – Microestruturas dos ciclos a) L-70-0,5-00H e b) L-120-1,5-00H.....	119
Figura 40 – Coeficiente de atrito médio até 0,2 e taxa de desgaste do corpo, taxa de desgaste do contra-corpo e coeficiente de atrito médio em função dos parâmetros de sinterização, descarbonetação e tensão de escoamento. ....	121
Figura 41 – Matriz para seleção por otimização dos parâmetros de sinterização a serem aplicados em nível industrial. ....	123

Figura 42 – Resultado das análises realizadas durante a montagem da matriz de otimização de parâmetros de sinterização, sugerindo a adoção de um ciclo a 1120°C, com um fluxo correspondente a 0,5L/min do forno laboratorial e com cerca 10% de H <sub>2</sub> diluído em N <sub>2</sub> . ....	124
Figura 43 – Curvas térmicas no forno tubular laboratorial e do forno industrial Elnik em função da posição de alojamento dos termopares no interior da retorta. ....	131
Figura 44 – Posições das amostras sinterizadas no forno industrial Elnik avaliadas, com destaque em círculos em vermelho: centro, frente superior esquerda (FSE) e traseira inferior direita (TID).....	132
Figura 45 – Micrografia do núcleo de uma amostra alocada na região “centro”, aumento de 200x e reagente Nital a 2%.....	133
Figura 46 – Micrografia do núcleo de uma amostra alocada na região “FSE”, aumento de 200x e reagente Nital a 2%.....	134
Figura 47 – Micrografia do núcleo de uma amostra alocada na região “TID”, aumento de 200x e reagente Nital a 2%.....	134
Figura 48 – Micrografias com aumento de 100x e ataque com reagente Nital a 2%, da região da superfície voltada para a atmosfera do forno de três amostras alocadas em posições diferentes no forno industrial Elnik para sinterização: centro, FSE e TID. Nenhum indício de descarbonetação foi observado. ....	136
Figura 49 – Resultados de tensão de escoamento do material em função da posição na retorta do forno durante o de ciclo de sinterização em escala industrial. ....	137
Figura 50 – Imagem do núcleo de amostra sinterizada em escala industrial, da posição TSD, ciclo I-120-26-10H, com a maior resistência ao escoamento atingida dentre todos os ensaios, de 193,5MPa. Reagente: Nital a 2%, aumento 200x. ....	138
Figura 51 – Imagem do núcleo de amostra sinterizada em escala laboratorial, do ciclo L-120-1,5-00H, com a menor resistência ao escoamento atingida dentre todos os ensaios, de 105,5MPa. Reagente: Nital a 2%, aumento 200x.....	139
Figura 52 – Limite ao escoamento ( $\sigma_{esc}$ ), limite de resistência à tração em função da concentração de carbono para aços comuns ao carbono que possuem microestrutura composta por perlita.....	140
Figura 53 – Resultados do ensaio de durabilidade e coeficiente de atrito até 0,2 para a liga BL32 sinterizada no forno industrial Elnik, considerando as posições centro, FSE e TID, além das médias industrial e laboratorial para comparação. ....	142

Figura 54 – Taxa de desgaste do corpo, do contra-corpo para a liga BL32 sinterizada no forno industrial Elnik, considerando as posições centro, FSE e TID, além das médias industrial e laboratorial para comparação.....	144
Figura 55 - Resultados de tensão limite de escoamento médio do material em função da etapa experimental da tese. ....	149
Figura 56 – Comparativo de resultados de durabilidade entre as etapas de desenvolvimento da tese.....	150
Figura 57 – Taxa de desgaste do corpo, taxa de desgaste do contra-corpo e coeficiente de atrito até 0,2 para a liga BL32 sinterizada em laboratório no ciclo otimizado, além das médias industrial otimizado e laboratorial inicial para comparação.....	152
Figura 58 – Taxas de desgaste total do sistema e custos relativos de soluções tribológicas existentes para componentes da engenharia mecânica pesquisadas pelo LabMat. ....	155
Figura 59 – Fluxograma com os principais passos da metodologia desenvolvida nesta tese.	159

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições de atmosferas de sinterização.....	36
Tabela 2 - Propriedades de gases comuns de atmosferas de sinterização a 525°C. ....	37
Tabela 3 – Coeficientes de atrito que podem ser atingidos por materiais lubrificantes sólidos. .....	54
Tabela 4 – Classificação do nível de maturidade tecnológica.....	65
Tabela 5 - Portfólio de ligas auto-lubrificantes desenvolvidas pelo LabMat.....	78
Tabela 6 – Planejamento dos experimentos a nível de laboratório .....	80
Tabela 7 – Parâmetros fixos relacionados às etapas de mistura, compactação e fixos de sinterização.....	86
Tabela 8 – Planejamento de geometrias de amostras a serem processadas.....	86
Tabela 9 – Pós utilizados no desenvolvimento dos compósitos auto-lubrificantes.....	87
Tabela 10 – Lista de clientes por área. ....	96
Tabela 11 – Apresentação da <i>Voice of Customer</i> (VOC) por área técnica e a sua respectiva quantificação.....	97
Tabela 12 – Liga BL32: composição e propriedades registradas em estudos anteriores. ....	98
Tabela 13 – Parâmetros de ciclo, ponto de orvalho medido e profundidade da camada descarbonetada.....	104
Tabela 14 – Ciclos a terem as amostras avaliadas por ensaios tribológicos.....	115
Tabela 15 – Comparação entre $\sigma_{sc}$ e microdureza superficial dos ciclos L-70-0,5-00H e L- 120-1,5-00H.....	118
Tabela 16 – Parâmetros dos ensaios tribológicos de taxa de desgaste a carga constante.....	120
Tabela 17 – Correlação entre os fluxos de gases das escalas laboratorial e industrial para a definição da atmosfera industrial, com destaque para o parâmetro trocas de atmosfera por hora, que serviu para balizar o escalonamento. ....	126
Tabela 18 – Metodologia para determinação da quantidade e dos tipos de amostras a serem alocadas na sinterização em escala industrial no forno Elnik. ....	128
Tabela 19 – Nomenclatura e especificações do ciclo industrial realizado no forno Elnik....	128
Tabela 20 – Parâmetros de sinterização adotados para a configuração do ciclo no forno industrial I-120-26-10H.....	129

Tabela 21 – Comparação entre as médias do resultado da tensão de escoamento de amostras posicionadas no centro do forno industrial Elnik com as demais posições. Não foi encontrada diferença significativa com um intervalo de confiança de 95%. .....	138
Tabela 22 – Nomenclatura do ciclo de laboratório, reproduzindo os parâmetros otimizados para o ciclo industrial. ....	146
Tabela 23 – Parâmetros do ciclo laboratorial de sinterização L-120-0,5-10H. ....	147
Tabela 24 – Taxas de resfriamento médias aplicadas para os ciclos térmicos. ....	147
Tabela 25 – Tipos de soluções tribológicas aplicadas a componentes de engenharia onde é exigido baixo desgaste. ....	154
Tabela 26 – Evolução das propriedades em função dos efeitos de otimização e escala avaliados durante a tese. ....	158

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

LP<sup>3</sup>: Laboratório de Produção de Protótipos e Lotes Piloto do LabMat;  
TRL: *Technology Readiness Level* – Nível de Maturidade Tecnológica;  
DFFS: *Design for Six Sigma* – Projeto para Seis Sigma;  
MO: microscópio óptico;  
MEV: microscópio eletrônico de varredura;  
EDS: espectroscopia por energia dispersiva;  
SE: elétrons secundários;  
BSE: elétrons retroespalhados;  
MPIF: *Metal Powder Industry Federation* – Federação das Indústrias da Metalurgia do Pó;  
 $\alpha$ : fase do aço, Ferrita;  
 $\gamma$ : fase do aço, Austenita;  
 $\gamma'$ : fase obtida por precipitação de nitretos, Fe<sub>4</sub>N;  
 $\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs;  
 $\Delta H$ : variação da entalpia;  
DLC: *diamond like carbon* – carbono tipo diamante;  
FID: frente inferior direita – posição na retorta do forno Elnik;  
FIE: frente inferior esquerda – posição na retorta do forno Elnik;  
FSD: frente superior direita – posição na retorta do forno Elnik;  
FSE: frente superior esquerda – posição na retorta do forno Elnik;  
TID: traseira inferior direita – posição na retorta do forno Elnik;  
TIE: traseira inferior esquerda – posição na retorta do forno Elnik;  
TSD: traseira superior direita – posição na retorta do forno Elnik;  
TSE: traseira superior esquerda – posição na retorta do forno Elnik;  
 $\mu$ : coeficiente de atrito  
 $\sigma_{esc}$ : tensão limite de escoamento  
 $L_{m\acute{a}x}$ : tensão de resistência à tração  
Along: alongamento;  
AEF: análise do experimento fatorial;  
ANOVA: análise de variância.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1	INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO .....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
2.1	METALURGIA DO PÓ.....	24
2.1.1	<i>Compactação de pós metálicos</i> .....	25
2.1.1.1	Matéria-prima.....	26
2.1.1.1.1	Propriedades e características dos pós .....	27
2.1.1.2	Mistura .....	29
2.1.1.3	Compactação.....	30
2.1.1.4	Sinterização.....	30
2.1.1.4.1	Atmosferas de sinterização .....	33
2.1.1.4.2	Influência dos elementos de liga na sinterização .....	47
2.2	MATERIAIS AUTO-LUBRIFICANTES .....	52
2.2.1	<i>Lubrificação sólida</i> .....	53
2.2.1.1	Aços auto-lubrificantes sólidos volumétricos .....	56
2.3	INOVAÇÃO TECNOLÓGICA .....	62
2.3.1	<i>Processo de transferência tecnológica</i> .....	62
2.3.2	<i>Nível de maturidade tecnológica</i> .....	65
2.3.3	<i>Design for six sigma</i> .....	65
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>68</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	68
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	68
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>70</b>
4.1	CONCEITOS BÁSICOS PARA O DESENVOLVIMENTO .....	70
4.2	ESTRATÉGIA DE DESENVOLVIMENTO.....	74
4.2.1	<i>Etapa 1</i> .....	76
4.2.1.1	Identificação das propriedades <i>versus</i> aplicação .....	76
4.2.1.2	Seleção da melhor liga .....	78
4.2.1.3	Realização do DoE.....	79
4.2.2	<i>Etapa 2</i> .....	81

4.2.2.1	Processamento até a etapa de compactação .....	81
4.2.2.2	Sinterização em laboratório .....	82
4.2.2.3	Otimização de parâmetros de sinterização .....	82
4.2.3	<i>Etapa 3</i> .....	83
4.2.3.1	Sinterização em escala industrial (LP <sup>3</sup> ) .....	83
4.2.3.2	Comparação entre as escalas .....	84
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E PROCEDIMENTOS .....</b>	<b>86</b>
5.1	MATÉRIAS-PRIMAS .....	87
5.2	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS .....	87
5.3	COMPACTAÇÃO .....	88
5.4	SINTERIZAÇÃO .....	89
5.5	CARACTERIZAÇÃO .....	90
5.5.1	<i>Caracterização microestrutural</i> .....	90
5.5.1.1	Preparação metalográfica .....	90
5.5.1.2	Microscopia óptica .....	91
5.5.1.3	Microscopia eletrônica .....	91
5.5.2	<i>Caracterização mecânica</i> .....	92
5.5.2.1	Ensaio de resistência à tração .....	92
5.5.2.2	Dureza .....	93
5.5.3	<i>Caracterização tribológica</i> .....	93
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>96</b>
6.1	ETAPA 1 .....	96
6.1.1	<i>Identificação das propriedades versus aplicação</i> .....	96
6.1.2	<i>Seleção da melhor liga</i> .....	97
6.2	ETAPA 2 .....	98
6.2.1	<i>Sinterização em laboratório</i> .....	99
6.2.1.1	Caracterização microestrutural .....	99
6.2.1.2	Ensaio de resistência à tração .....	108
6.2.1.3	Avaliação tribológica .....	114
6.2.1.3.1	Avaliação da durabilidade dos compósitos sinterizados em laboratório .....	114
6.2.1.3.2	Avaliação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito dos sinterizados em laboratório .....	119

6.2.1.4	Considerações finais da sinterização em laboratório .....	122
6.2.2	<i>Otimização de parâmetros de sinterização</i> .....	122
6.3	ETAPA 3 .....	128
6.3.1	<i>Sinterização a nível industrial e comparação entre as escalas</i> .....	129
6.3.1.1	Caracterização do ciclo térmico em escala industrial .....	129
6.3.1.2	Caracterização microestrutural .....	132
6.3.1.3	Ensaio de resistência à tração.....	136
6.3.1.4	Avaliação tribológica .....	141
6.3.1.4.1	Avaliação da durabilidade dos compósitos sinterizados em forno industrial .....	141
6.3.1.4.2	Avaliação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito dos sinterizados em forno industrial	143
6.3.2	<i>Experimentos e caracterizações finais</i> .....	145
6.3.2.1	Caracterização do ciclo térmico final executado em laboratório .....	146
6.3.2.2	Ensaio de resistência à tração.....	148
6.3.2.3	Avaliação tribológica .....	149
6.3.2.3.1	Avaliação da durabilidade em ciclo térmico final de laboratório .....	149
6.3.2.3.2	Avaliação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito em ciclo térmico final de laboratório.....	151
6.4	SÍNTESE GERAL DE RESULTADOS.....	157
7	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>160</b>
8	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>161</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>162</b>

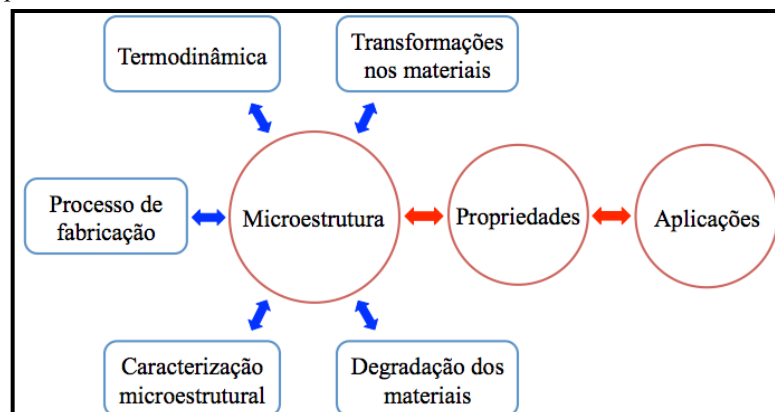
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

Materiais de engenharia são desenvolvidos para serem aplicados a situações cada vez mais específicas. No geral, inicialmente se desenvolve um sistema e, posteriormente, prospecta-se algum material disponível a ser especificado para o tal sistema. Neste contexto, considerando as especialidades da engenharia, as áreas da civil, mecânica, elétrica, química, de produção, podem elevar o potencial de sucesso tecnológico se envolverem a ciência e engenharia de materiais em seus respectivos desenvolvimentos, tornando-os interdisciplinares. Uma das formas de promover essa união é projetando a microestrutura do material preliminarmente ao projeto do sistema. Isto gerará determinadas características e propriedades que poderão ser exploradas com vistas a impulsionar o desempenho do produto posteriormente projetado. Exemplos desses novos materiais são: compósitos magnéticos moles para imãs, polímeros condutores e compósitos auto-lubrificantes para aplicações tribológicas.

Uma série de aspectos devem ser considerados no desenvolvimento de novos materiais. A base de todo o material de engenharia é a sua microestrutura, a qual depende de vários fatores para ser consolidada: natureza química, processo de fabricação, aspectos termodinâmicos. Ainda, devem ser consideradas técnicas de caracterização para investigar as propriedades de uma dada microestrutura a fim de propor aplicações de engenharia e, finalmente, a degradação do material possui grande relevância nos desenvolvimentos atuais, ou seja, o destino final de bens de consumo após a sua vida útil. A Figura 1 apresenta a relação entre tais conceitos.

Figura 1 – Aspectos a serem considerados no desenvolvimento de um novo material e sua microestrutura.



Fonte: Autoria própria.

Um grande exemplo de campo de desenvolvimento para materiais de engenharia são os materiais para aplicações tribológicas, sendo sua maior meta a redução das perdas por atrito geradas nos sistemas da engenharia mecânica. Um automóvel, por exemplo, desperdiça 15% da energia por atrito, sendo que 25% da perda advém de mancais, peças utilizadas em motores elétricos, geradores, compressores e outros sistemas auxiliares (TAYLOR, 1998).

Ainda neste contexto, estima-se que cerca de 1,4% do PIB mundial seja desperdiçado devido a problemas gerados por fenômenos de atrito, lubrificação ineficiente e desgaste em componentes mecânicos (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017). Procurando reduzir o atrito excessivo e consequente desgaste entre componentes mecânicos, lubrificantes são adicionados para ajustar o coeficiente de atrito. A ciência e tecnologia responsável por investigar e entender os dados ligados a estes fenômenos, suas práticas e assuntos associados é conhecida por tribologia (HUTCHINGS, 1992).

Via de regra, lubrificantes fluidos (óleos e graxas) são adicionados em superfícies interagindo em movimento relativo para atingir o regime de lubrificação hidrodinâmica, o qual forma uma película de óleo evitando que as superfícies entrem em contato umas com as outras. Este tipo de lubrificação é o mais empregado nos sistemas de engenharia mecânica, porém o mesmo é inviável tecnicamente para algumas situações, tais como: em altas cargas de trabalho; em temperaturas muito altas ou muito baixas; quando os óleos podem reagir quimicamente, contaminando o sistema (MIYOSHI, 2001).

Para estes casos, uma possível solução é a utilização de componentes de engenharia com características auto-lubrificantes, tecnologia que permite a aplicação quando da solicitação de altas cargas, em temperaturas extremas ou em ambientes quimicamente reativos. Materiais auto-lubrificantes podem ser basicamente divididos considerando três estados de lubrificação: líquida, sólida ou mista. Lubrificação líquida é a mais comum e ocorre quando óleo ou graxa, por exemplo, faz parte do componente, como em uma bucha com óleo impregnado em seus poros. Lubrificação sólida é o caso em que o material responsável pela lubrificação do sistema está no estado sólido, tal como uma fase da microestrutura do material é formada por um lubrificante sólido, por exemplo dissulfeto de molibdênio. Por fim, lubrificação mista ocorre quando os dois estados estão presentes simultaneamente na peça mecânica.

Os lubrificantes sólidos podem ser aplicados sobre camadas superficiais de um par tribológico na forma de filmes (RENMAN, 2012); adicionados ao volume do material na forma de partículas dispersas na matriz microestrutural (HAMMES *et al.*, 2014); ou podem ser gerados por precursores durante o processo de fabricação de um componente compósito via

sinterização (KLEIN *et al.*, 2009).

Visando obter materiais com fase lubrificante sólida ao longo do volume, a tecnologia de fabricação utilizada é a de materiais sinterizados. Dentre as rotas existentes nesta técnica, nos últimos anos pesquisas foram realizadas utilizando as rotas de compactação mecânica e moldagem de pós por injeção no LabMat (Laboratório de Materiais da UFSC). Nas duas maneiras de processamento, tribocamadas com baixa tensão crítica de cisalhamento são geradas entre as superfícies em contato e movimento relativo por meio das fases existentes na microestrutura do material, induzindo a um baixo coeficiente de atrito no par tribológico.

Essas pesquisas realizadas nos últimos anos elevaram o estado da arte desta tecnologia, sendo possível repetir os resultados alcançados em corpos de prova, comprovando os mesmos com testes de validação das funções críticas de um componente em ambiente laboratorial, atingindo-se o TRL 4 – *Technology Readiness Level* ou nível de maturidade tecnológica (ISO, 2013). Recentemente, este conceito vem sendo empregado na ciência e engenharia visando estabelecer critérios para avaliar a maturidade de diversas soluções tecnológicas em desenvolvimento e escalonamento.

Elevar o TRL de tais materiais na universidade serve para oferecer uma solução mais robusta visando que estes suportem instabilidades inerentes a processos de fabricação, no presente caso da metalurgia do pó: etapas de mistura, compactação e sobretudo sinterização. Neste trabalho será dado enfoque na etapa de sinterização, porquanto a capacidade e conceito de forno, os ciclos térmicos, os parâmetros definidos e, conseqüentemente, as reações na atmosfera de sinterização impactam drasticamente as propriedades finais do material.

A título de exemplo, a citada linha de pesquisa empreendida no LabMat buscou desenvolver um material compósito auto-lubrificante por meio da formação *in situ* de uma fase lubrificante sólida, no caso a grafita, a partir de carbetos de silício (SiC) como precursor. Silício como elemento de liga pode ser utilizado na metalurgia do pó, assim como cobre, níquel, molibdênio e outros metais. Contudo, o Si não é frequentemente empregado na metalurgia do pó devido a facilidade da formação do seu óxido comparando-o aos outros metais citados, ou seja, porque pode facilmente formar sílica (SiO<sub>2</sub>) caso sejam negligenciados alguns fatores termodinâmicos relacionados a atmosfera e temperatura de trabalho durante a etapa de sinterização, evitando com que tal elemento exerça a sua função no material: estabilizar a fase alfa ( $\alpha$ ) do ferro, difundindo-se na matriz metálica e deixando o carbono para trás formando nódulos de grafita, os quais atuam como fase lubrificante sólida (BINDER, 2009).

Considerando esse contexto, eventualmente, se o ponto de orvalho da atmosfera estiver

elevado o suficiente, haverá a formação de  $\text{SiO}_2$  pela dissociação do  $\text{SiC}$ , pois o silício reagirá combinando-se com o oxigênio em excesso na atmosfera. Isto acarreta em alguns prejuízos na microestrutura do material, como: alta porosidade; baixa densidade e baixa resistência mecânica devido à redução da sinterabilidade da liga causada pela formação da fase cerâmica  $\text{SiO}_2$ ; aumento indesejado da dureza devido à solubilização do carbono para a matriz metálica, podendo inclusive fragilizar o componente ou formar fase líquida, distorcendo-o; e finalmente, o material não será considerado auto-lubrificante sólido porque o carbono não será blindado pela fase  $\alpha$  do ferro (com uma menor solubilidade de carbono do que a austenita) rica em silício formando grafita. Destarte, fica evidente a importância em investigar os parâmetros da atmosfera de sinterização para correlacionar os diferentes sistemas termodinâmicos, ou seja, as diferentes escalas (laboratorial e industrial).

Ainda neste raciocínio, raramente eleva-se o nível tecnológico de um material em desenvolvimento dentro de um laboratório porque é difícil encontrar equipamentos industriais instalados em ICTs – Institutos de Ciência e Tecnologia, gerando uma dependência de empresas parceiras para continuar as etapas posteriores do desenvolvimento (principalmente relacionadas ao escalonamento), sendo que estes parceiros não possuem a flexibilidade que os ICTs necessitam. Para contornar esta barreira, este projeto conta com alguns equipamentos industriais adquiridos recentemente pelo LabMat que reproduzirão um ambiente industrial dentro das dependências do laboratório e, com isso, viabilizarão o desenvolvimento de materiais auto-lubrificantes a seco até níveis mais elevados de maturidade tecnológica independentemente da disponibilização de linhas de produção de terceiros.

Por fim, diferentemente de pesquisas anteriores do LabMat, que buscavam desenvolver e investigar conceitos básicos na formação das fases lubrificantes no volume de um material, e que serviram muito bem como balizadores tecnológicos, a ideia deste trabalho é selecionar um material já desenvolvido em laboratório com propriedades e custos adequados para investigar o seu comportamento quando escalonado em equipamentos industriais, definindo variáveis do processo de sinterização e criando uma metodologia a ser replicada em pesquisas futuras. Isso permitirá a disseminação do material em aplicações tribológicas, sobretudo em componentes para mancais: buchas, bielas, pistões, mirando o objetivo de implantação em larga escala, além de fornecer uma metodologia padrão para o escalonamento de materiais de engenharia. Especificamente, visando alcançar uma maior gama de aplicações tribológicas, o material selecionado é um compósito auto-lubrificante com duas fases distintas de lubrificantes sólidos distribuídos ao longo da matriz metálica: grafita e h-BN (nitreto de boxo hexagonal).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresentará uma revisão das principais áreas do conhecimento que embasarão a pesquisa. Inicialmente, serão abordados os principais conceitos da técnica de metalurgia do pó tradicional, detalhando os aspectos termodinâmicos em atmosferas de sinterização, bem como a influência dos elementos de liga na sinterização.

Na sequência, serão detalhados alguns conceitos de tribologia relevantes a esta pesquisa, dentre eles materiais auto-lubrificantes, lubrificação sólida e revestimentos lubrificantes sólidos. Neste ponto será evidenciado o estado da arte dos materiais auto-lubrificantes a seco desenvolvidos pelo LabMat, evidenciando os principais desafios encontrados em pesquisas anteriores, dentre os quais alguns permanecem e devem ser superados por esta pesquisa.

Adicionalmente, será abordado o tema inovação tecnológica, sendo delineados os conceitos de transferência tecnológica entre ICTs e o setor privado, a norma de TRL que estabelece os diferentes níveis de maturidade tecnológica e, finalmente, será exibida uma ferramenta para o desenvolvimento de projetos de produto chamada de *design for six sigma* (DFSS), que será utilizada nesta tese.

### 2.1 METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó tradicional é um processo em que um metal, uma liga metálica ou uma cerâmica na forma de pó, geralmente com diâmetro menor do que 150  $\mu\text{m}$ , é convertido em um componente de engenharia com uma geometria e propriedades predeterminadas que permitirão o uso do mesmo sem processamentos posteriores (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Estimativas apontaram que o mercado global deste segmento atingiria US\$8.7 bilhões no final de 2020, partindo de US\$6.06 bilhões em 2013 (MPR, 2015). Além disso, o mercado terá uma expansão de 6% ao ano entre 2019 a 2024, impulsionado por aplicações automotivas (PM MARKET, 2019). Os principais produtos comercializados são: metais refratários (W e ligas, Mo e ligas), materiais porosos sinterizados (filtros, buchas auto-lubrificantes), compósitos particulados (metal-duro, pastilhas de freio e embreagem), ferro e aços sinterizados (componentes para automóveis e eletrodomésticos), entre outras aplicações. Ainda, esta tecnologia é empregada quando existe uma demanda relativamente alta e a geometria do componente é complexa inviabilizando a fabricação por outros processos, como fundição ou



usinagem.

Como vantagens do processo de metalurgia do pó, podem ser citados (LENEL, 1980):

- Versatilidade do processo: possibilidade de diferentes projetos geométricos, com materiais metálicos e não-metálicos como *cermets*, terras raras e cerâmicas para as mais variadas áreas da engenharia.
- *Near-net-shape*: a maioria dos processos faz com que entre a matéria-prima e o produto final exista uma série de operações após o tratamento térmico, por exemplo o processo de fundição, em que após fundido o metal existem as operações de remoção de canais de alimentação, tratamentos térmicos, soldagem, escarfagem e usinagem. No caso da metalurgia do pó, o número de etapas é muito menor e os componentes já estão muito próximos à forma final após a sinterização, com elevada qualidade dimensional e propriedades reprodutíveis.
- Processo sustentável: comparado aos demais processos de fabricação mecânica, não requer altos gastos de energia já que não necessita fundir os metais e as cargas de trabalho são relativamente baixas. Além disso, o desperdício de matéria-prima é menor do que 5%.
- *Tailor-made-material*: a metalurgia do pó permite gerar a microestrutura final com as consequentes propriedades finais devido à facilidade de adição de elementos de liga específicos (carbono, silício, níquel, vanádio, cromo, entre outros), atingindo características sob medida (tamanho de partícula, formato de partícula, composição química).

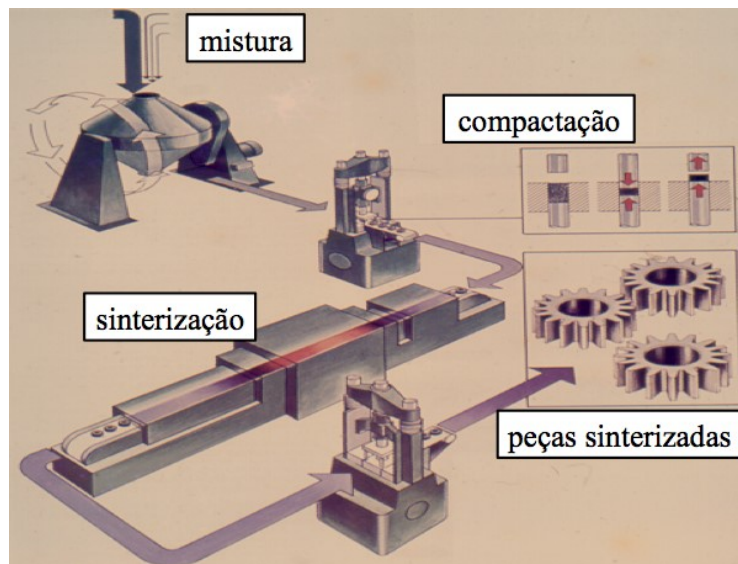
Devido a essas vantagens, o uso da técnica de metalurgia do pó cresce, sobretudo nos últimos 30 anos, impulsionada por áreas que requerem tecnologia de ponta como aeroespacial, nuclear, automobilística, eletrodomésticos, ferramentas, entre outras.

### 2.1.1 Compactação de pós metálicos

A técnica de compactação de pós em matriz foi a primeira a ser desenvolvida visando a consolidação de pós e até hoje representa o maior percentual da indústria de produtos sinterizados. As instalações industriais são divididas em: aproximadamente 80% compactação de pós metálicos, seguido por 10% de empresas que possuem a tecnologia de moldagem de pós por injeção e os 10% restantes utilizam técnicas como laminação, extrusão de pós, manufatura aditiva e outros processos. A Figura 2 traz as principais etapas para a produção de materiais

sinterizados a partir da rota de compactação mecânica convencional.

Figura 2 – Principais etapas do processo de metalurgia do pó convencional.



Fonte: Adaptado de (THUMMLER; OBERACKER, 1993)

Como os componentes de engenharia necessitam de controles dimensionais extremamente apurados, em alguns casos na escala micrométrica, geralmente após o processo de sinterização as peças passam por etapas de calibração e cunhagem, as quais ajustam as tolerâncias dimensionais em, no máximo, 0,2% em relação às cotas finais do componente sinterizado. A calibração serve para ajustar as cotas críticas finais do material, geralmente em regiões de mancal ou acoplamento, tal como a alma de uma biela, eliminando os picos maiores da superfície micrométrica e elevando a superfície de apoio. Por outro lado, a cunhagem serve para eliminar rebarbas do processamento, arredondando os cantos vivos e permitindo um manuseio mais seguro pelos operadores nas linhas de produção.

Nas seguintes seções serão trazidos os detalhes da técnica de compactação de pós metálicos, objetivando apresentar as matérias-primas usuais, as propriedades tecnológicas dos pós, o processo de mistura e compactação em si e, por fim, serão abordados alguns detalhes sobre a etapa de sinterização, de suma importância para este trabalho.

#### 2.1.1.1 Matéria-prima

As vantagens citadas de versatilidade e *tailor made material* justificam-se pela possibilidade de específicos e diferentes tipos de materiais serem aplicados a esta tecnologia.

Neste cenário, alguns dos pós metálicos mais importantes são: ferro e aço, cobre e ligas

de cobre, alumínio, níquel, molibdênio e tungstênio. Além dos metálicos, também existem pós intermetálicos de carbetos, boretos e nitretos, e pós cerâmicos, todos aplicados a materiais sinterizados. Os principais processos de produção dos pós podem ser divididos em mecânicos (cominuição mecânica ou moagem, atomização), químicos e termoquímicos (redução por C, redução por H<sub>2</sub>), físico-químicos (carbonila) e eletrolíticos.

#### 2.1.1.1.1 *Propriedades e características dos pós*

As propriedades do pó de partida são decisivas para as propriedades dos componentes finais. No caso de pós para compactação, é necessário compreender as propriedades físicas e tecnológicas, as quais irão influenciar o processo de fabricação, bem como o desempenho do componente sinterizado. Dentre as principais características dos pós, pode-se citar: forma, tamanho e distribuição do tamanho das partículas, superfície específica livre, composição química, densidade aparente, escoabilidade, compressibilidade e sinterabilidade (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Geralmente o pó é selecionado com base em sua composição química, forma e distribuição do tamanho de partícula. Por exemplo, caso seja necessário um compósito com matriz metálica e partículas de segunda fase de carbetos, como é o caso do metal-duro, em que uma matriz metálica composta por cerca de 7% a 12% em massa de cobalto envolve partículas de segunda fase de carbetos de tungstênio, necessariamente o pó de cobalto deve ser menor do que o pó do carbetos para que o mesmo possua uma maior área superficial e sinterize preferencialmente, neste caso conferindo resistência mecânica ao compósito (HINNUBER; RÜDIGER; KINNA, 1961).

Depois de especificar os pós com base nas propriedades mencionadas, é realizada uma mistura (etapa que será detalhada posteriormente) e, então, pode-se caracterizar as propriedades tecnológicas: densidade aparente, escoabilidade e compressibilidade.

Para estas caracterizações existem normas, sendo as principais formuladas e atualizadas pela *Metal Powder Industry Federation* (MPIF). Por um lado, em laboratório, o valor encontrado para estas características não influencia tanto a ponto de inviabilizar os experimentos, pois as geometrias a serem compactadas são mais simples e a compactação pode ser facilmente realizada pelos pesquisadores. No entanto, as propriedades tecnológicas influenciam totalmente a viabilidade de aplicação de uma liga em escala industrial, sobretudo nas operações de manejo, transporte e compactação. Por exemplo, uma liga misturada que tenha

tempo de escoabilidade maior do que 32g/50s, dificilmente terá sucesso na escala industrial, porque não será capaz de escoar na velocidade adequada de modo que a compactação ocorra normalmente. Como impacto, este inconveniente gera gradientes de densidade no compactado a verde, os quais fatalmente serão responsáveis por distorções na peça final durante na etapa posterior de sinterização. Deste modo, sabe-se que bons tempos de escoabilidade geralmente ficam entre 26g/50s de pós a 28g/50s de pó. A escoabilidade dos pós depende de um conjunto complexo de fatores: atrito entre as partículas de pó, atrito entre as partículas de pó e as paredes da matriz ou do funil, relação entre o orifício do funil e o tamanho das partículas do pó, densidade das partículas e geometria do funil. Estas aferições devem ser efetuadas conforme descrito na metodologia da norma MPIF *Standard* 03 (MPIF, 2012a).

Os principais fatores que influenciam a escoabilidade de uma mistura são: forma, tamanho e distribuição do tamanho de partícula dos pós. Em geral, pós esféricos possuem uma escoabilidade melhor do que os pós com outras geometrias: dentríticos, aciculares ou fibrosos. Quanto ao tamanho de partícula, pós com tamanho entre 40  $\mu\text{m}$  e 200  $\mu\text{m}$  são preferencialmente utilizados na compactação e possuem adequada escoabilidade, enquanto que pós menores, mesmo esféricos, tal como o ferro carbonila CIP OM BASF,  $d_{50}$ : 3,9  $\mu\text{m}$  a 5,2  $\mu\text{m}$ , não escoam bem, por isso são direcionados para a rota de moldagem de pós por injeção. Por outro lado, os pós menores têm cinética de sinterização favorecida, pois possuem maior área superficial por unidade de volume, a qual é a força motriz para o processo de sinterização. Outra vantagem em se utilizar pós menores é que se consegue uma maior homogeneidade microestrutural em menores tempo e temperatura de sinterização, o que aumenta a atratividade econômica para o processo. Com isso, em alguns casos é interessante utilizar estes pós com tamanhos de partícula menor (entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ ) para fins de compactação. Para tanto, visando aumentar a escoabilidade desses pós menores para viabilizar sua aplicação industrial, uma técnica possível é a granulação ou aglomeração de pós (FERNANDES, 2017).

Outra propriedade muito importante é a densidade aparente. Juntamente com a densidade e altura final do componente, é um dado de entrada fundamental para o projeto de matrizes de componentes compactados. Sua relevância se deve porque a altura da ferramenta é definida de acordo com a densidade aparente do material a ser compactado. Quanto maior a densidade aparente, menor a altura inicial da coluna de pó, antes da compactação. Por exemplo, a altura necessária disponível para alojamento do pó em ferramenta para compactar uma mistura com densidade aparente de 2  $\text{g}/\text{cm}^3$  é maior do que a altura para compactar um pó com densidade aparente de 3  $\text{g}/\text{cm}^3$  caso seja necessária uma mesma geometria do compactado a verde. Os

fatores que mais influenciam esta propriedade são: formato do pó, distribuição do tamanho de partícula e resiliência. Testes relacionados devem ser executados seguindo a norma MPIF *Standard* 04 (MPIF, 2012b).

Finalmente, a compressibilidade do pó é uma propriedade de suma importância, pois permite definir a pressão de compactação a ser aplicada. As tomadas de medida devem ser realizadas segundo a norma ISO 3927 (MPIF, 2017). O intuito dos testes é plotar uma curva de densidade em função da pressão de compactação (com pressões de até 800 MPa). Esta curva tem um formato de assíntota, sendo que a densidade a verde nunca alcança a densidade teórica da liga. Contudo, quanto maior a pressão aplicada, maior a densidade do compactado. Ademais, a compressibilidade depende da capacidade de deformação plástica do pó, ou seja, a compressibilidade de pós metálicos é muito maior do que a compressibilidade de pós cerâmicos. A pressão de compactação deve ser otimizada de modo a respeitar, por um lado, a resistência mecânica necessária no componente final (via de regra, quanto maior a pressão de compactação, melhor), e por outro lado a vida útil do ferramental (quanto menor a pressão de compactação, menor o desgaste prematuro e falhas no ferramental).

#### 2.1.1.2 Mistura

Entende-se por mistura a ação de formar uma composição com pós de diferentes composições químicas. Diferentemente, uma blenda é conseguida com pós de mesma composição química, porém com tamanhos de partícula diferentes, servindo para buscar uma melhor distribuição de tamanho de partículas. A dispersão ótima esperada de uma mistura é aquela com uma distribuição randômica dos diferentes tipos de partículas, entretanto não distribuições ordenadas, aglomeradas ou segregadas.

Existem vários modelos de equipamentos que podem ser utilizados para a realização de misturas de pós. Exemplos destes são: misturadores de queda, misturadores centrífugos, misturadores de leito fluidizado e misturadores em formado de Y. Nesta etapa, é muito importante a adição de esferas de aço ou cerâmica, bem como de lubrificantes para reduzir o atrito entre as partículas de pó e entre a parede melhorando a efetividade do processo. As esferas são separadas já logo após a mistura e os lubrificantes são removidos a temperaturas na faixa de 450°C durante a etapa de sinterização.

### 2.1.1.3 Compactação

Misturas de pós são transformadas em pré-formas com densidade e formato desejados por compactação. A grosso modo, as operações de compactação podem ser divididas em “a quente” e “a frio”, em que geralmente compactação a frio ocorre a temperatura ambiente e compactação a quente é realizada a altas temperaturas.

O processo mais difundido para a metalurgia do pó e que será utilizado neste trabalho é compactação axial a frio, no qual o pó é compactado em uma rígida cavidade por punções carregados axialmente. A principal variável do processo é a pressão de compactação, a qual é definida como a força do punção dividida pela área da sua face. Para a compactação de pós metálicos, os níveis de pressão utilizados flutuam entre 300 MPa e 600 MPa, podendo chegar até 800 MPa em alguns casos. Nestas condições, para pós metálicos é possível se alcançar densidades do compactado acima de 90% em relação a densidade teórica do material. Além da pressão de compactação, a densidade do compactado sobretudo depende da capacidade de deformação plástica e do tamanho de partícula do pó.

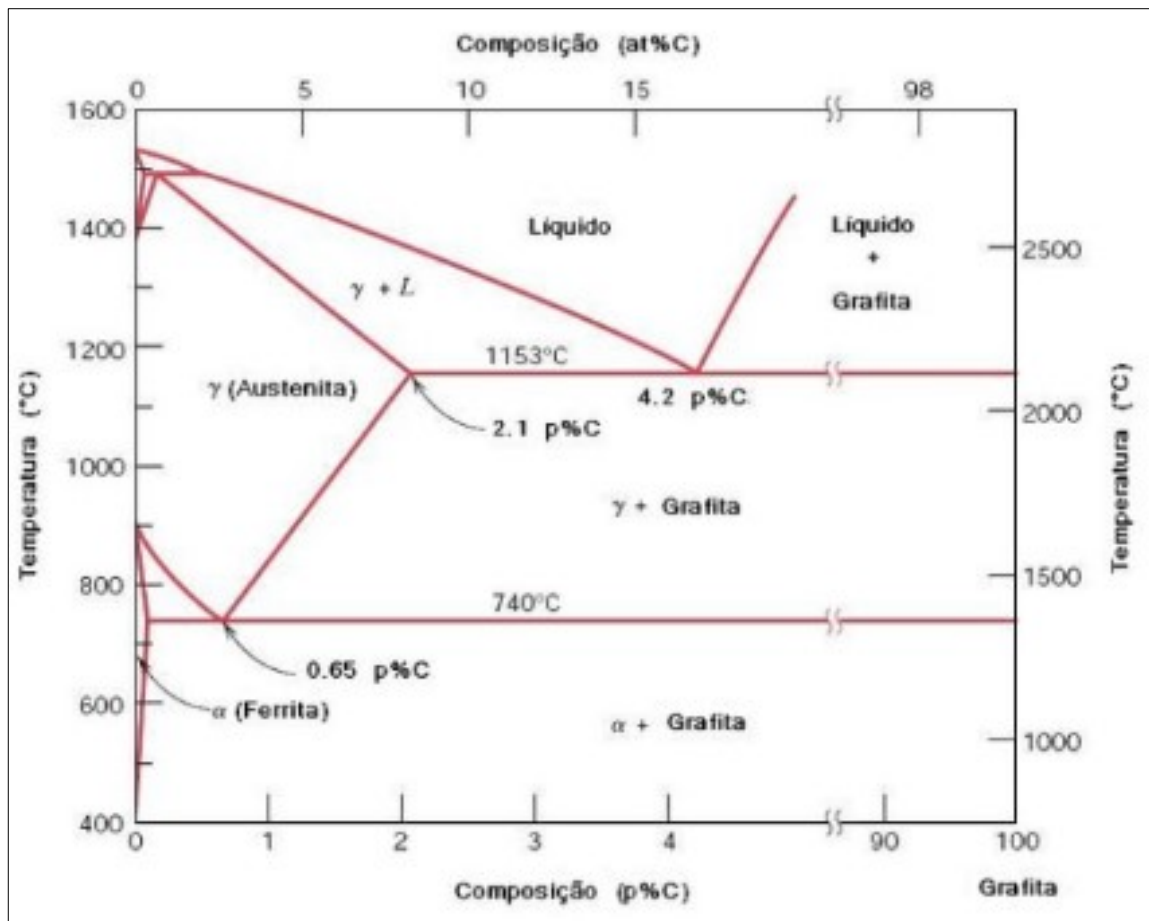
A compactação compreende: preenchimento da cavidade da matriz, compactação em si, extração da peça a verde, sendo que quando da compactação de pós dúcteis, três diferentes estágios ocorrem: primeiro rearranjo das partículas, seguido por deformação elastoplástica e depois endurecimento por deformação plástica a frio. Por este processo é gerado um gradiente de densidade, podendo ser prejudicial ao produto caso não considerado no projeto. Para reduzir este problema são utilizadas prensas com duplo efeito, ou seja, tanto o punção superior quanto o inferior se movimentam na compactação, assim a distribuição do gradiente de densidade fica simétrica em relação ao eixo x, formando a linha neutra (em que o pó move-se minimamente) no centro da peça.

### 2.1.1.4 Sinterização

Sinterização é o transporte de matéria ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, que tem como força motriz a diminuição da energia livre do sistema. Tem como resultado a diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume dos poros e alteração da geometria dos poros. É uma transformação de estado termodinâmico, sendo um processo do tipo irreversível, espontâneo ou natural, com  $\Delta G < 0$  (KLEIN *et al.*, 2015).

Na prática de engenharia, sinterização é um tratamento térmico realizado em um compactado verde ou uma massa de pós visando gerar continuidade de matéria entre as partículas. Neste tratamento controla-se os seguintes parâmetros: velocidade de aquecimento e resfriamento, tempo, temperatura e atmosfera do forno. Deste modo, os parâmetros de sinterização utilizadas em cada caso são função do material e da especificação técnica do produto a ser sinterizado (GERMAN; BOSE, 1997). Ainda, tanto a temperatura de sinterização quanto o tempo de permanência nesta temperatura dependem de alguns fatores, tais quais a composição, o tamanho de partícula, o estado da superfície e as propriedades requeridas ao produto. Considerando propriedades como dureza, tenacidade, alongamento, resistência ao escoamento ( $\sigma_{esc}$ ) e resistência à tração, a temperatura de sinterização de uma liga metálica deve estar entre 60% e 80% da sua temperatura de fusão, visando ativar os adequados mecanismos de transporte de massa, tal como a difusão interatômica. Por exemplo, no caso de ligas ferrosas, estas temperaturas variam na faixa de 1000°C a 1200°C, de acordo com o indicado pelo diagrama de fases Fe-C da Figura 3; e para ligas de Cu, esta temperatura varia entre 700°C e 900°C. Para a sinterização de ligas formadas por pós misturados, a temperatura de sinterização é geralmente menor do que a da composição principal ou um pouco acima da temperatura do ponto eutético, de acordo com o diagrama de fases (LIU; CHEN, 2014).

Figura 3 – Diagrama de fases Fe-C.



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2000).

Didaticamente, a sinterização pode ser dividida em três etapas:

- Diminuição da superfície livre específica (crescimento de contatos entre as partículas gerando continuidade de matéria, diminuição do volume poroso e arredondamento dos poros);
- Eliminação dos defeitos de rede fora do equilíbrio termodinâmico (discordâncias, defeitos de ponto e outros defeitos da rede cristalina);
- Eliminação de heterogeneidades químicas em sistemas multicomponentes (homogeneização química em sistemas multicomponentes, ou seja, eliminação de gradientes de potencial químico).

Vários fatores podem influenciar a sinterabilidade de um material, a qual é mensurada em função da densidade que o material possui após o tratamento térmico. Dentre os principais fatores, podem ser citados:

- Distribuição do tamanho de partículas do pó;
- Parâmetros de processo (temperatura, tempo, ponto de orvalho);



- Composição química do material;
- Microestrutura e fases presentes na sinterização.

Para se realizar a etapa de sinterização, existem dois principais tipos de fornos disponíveis na atualidade:

- fornos de batelada (fornos a vácuo e fornos de campânula com atmosfera controlada): utilizados para produção em pequena escala ou para a fabricação de materiais especiais e são muito versáteis (permitem alterar a temperatura e a atmosfera de sinterização facilmente).
- fornos contínuos (forno de esteira, forno de rolos, forno de empurrador): empregados para altas produções, são pouco versáteis. Para o ciclo de sinterização, o forno contínuo pode ser dividido em até 6 zonas: pré-aquecimento, delubrificação, aquecimento, sinterização, restauração do carbono superficial e resfriamento.

Este trabalho terá o enfoque em investigar as diferenças ocasionadas no sinterizado em função da escala de produção, sobretudo considerando a etapa de sinterização em forno de batelada. Portanto, a atmosfera de sinterização e a composição química (elementos de liga para metalurgia do pó ferrosa) serão detalhados na sequência.

#### 2.1.1.4.1 Atmosferas de sinterização

Pós metálicos apresentam elevada reatividade devido a sua elevada superfície livre específica. Logo, cuidados especiais devem ser tomados para evitar reações indesejáveis entre o material em sinterização e as fases gasosas presentes na atmosfera do forno, portanto a atmosfera de sinterização deve ser controlada.

Sob o ponto de vista da termodinâmica, controlar a atmosfera significa evitar que haja gradientes de potencial químico entre as espécies (moléculas gasosas e vapores) da fase gasosa (atmosfera do forno) e dos elementos químicos presentes no material em tratamento. Inclusive, simulações computacionais e gerenciamento *on-line* são utilizadas para estudar a evolução termodinâmica durante a sinterização (NEVES *et al.*, 2017) (HRYHA *et al.*, 2012).

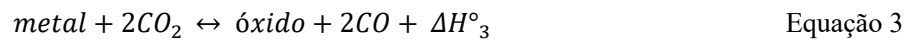
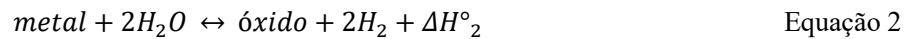
As principais considerações ao sinterizar um material são: 1) identificar as condições da atmosfera de sinterização que minimizarão as reações químicas que possam impedir a sinterização; 2) nos casos em que metais e ligas são sinterizadas, identificar as condições da atmosfera de sinterização visando permitir a redução dos óxidos superficiais limpando e melhorando a formação de pescoços da sinterização (atmosfera redutora); 3) quando necessário

viabilizar a transferência de massa da atmosfera para os compactados, visando promover a sinterização ou controlar a composição química final dos componentes, aprimorando as propriedades mecânicas (FANG, 2010).

A liga selecionada para esta pesquisa possui elementos como silício e carbono. Neste sentido, é importante levantar informações acerca de problemas relacionados à oxidação e descarbonetação causada pela atmosfera durante a sinterização dos componentes (HRYHA *et al.*, 2012). Um estudo mostrou como alguns intermetálicos se comportam em diferentes tipos de atmosfera de sinterização, considerando sobretudo o seu nível de oxigênio, sendo que dos vários intermetálicos utilizados ( $\text{AlCr}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ ,  $\text{SiC}$  e VC) somente um deles resultou em oxidação após os tratamentos térmicos, justamente aquele que possuía o metal mais susceptível à oxidação na composição:  $\text{AlCr}_2$ , sendo Al o metal mais instável. Por outro lado, dentre os demais compostos, nenhum grau de oxidação foi observado após a sinterização, claramente indicando que o ponto de orvalho foi adequado para todos os intermetálicos, exceto para o  $\text{AlCr}_2$  (ABENOJAR *et al.*, 2003).

Para evitar oxidação indesejada, deve-se controlar o teor de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Ou seja, é necessário controlar o potencial químico do oxigênio da atmosfera de sinterização de forma a manter o equilíbrio termodinâmico entre as fases sólidas e gasosas no forno, evitando a oxidação. Por exemplo, na sinterização de peças a verde de ferro puro em uma atmosfera de  $\text{H}_2$ , precisa-se calcular a razão  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  que está em equilíbrio com o óxido de ferro. No entanto, quando sinteriza-se peças verdes produzidas por uma mistura de pó de Fe elementar e pó de Mn elementar, precisa-se de uma atmosfera de sinterização muito mais pura em relação ao potencial químico do oxigênio porque o óxido de manganês é muito mais estável do que o óxido de ferro. Uma vez que os diagramas de Ellingham para óxidos mostram a variação de energia livre de Gibbs da formação do composto [ $\Delta G^0(T)$ ] como uma função da temperatura e por mol de oxigênio consumido na reação de oxidação, pode-se facilmente constatar que o óxido de manganês, por exemplo, é mais estável do que o óxido de ferro.

Portanto, o potencial químico de oxigênio na atmosfera do forno precisa ser conhecido, devendo ser mantido menor do que o valor calculado para o equilíbrio entre óxido e seu metal. A formação de óxidos no compactado, por prejudicar a cinética de sinterização, acaba prejudicando as propriedades do material sinterizado. Esta formação é governada por uma ou mais reações apresentadas nas Equações 1, 2 e 3 a seguir (HÖGANÄS, 2013):



Neste caso,  $\Delta H^\circ_1$ ,  $\Delta H^\circ_2$  e  $\Delta H^\circ_3$  são as quantidades de calor liberado (por mol de  $O_2$ ) na respectiva reação de oxidação. As correspondentes variações de energia livre são:

- $\Delta G^\circ_1 = -\Delta H^\circ_1$ ;
- $\Delta G^\circ_2 = -\Delta H^\circ_2$ ;
- $\Delta G^\circ_3 = -\Delta H^\circ_3$ .

Desta forma, uma das principais preocupações da sinterização é garantir que a atmosfera seja ideal em termos de óxido-redução para que o tratamento térmico ocorra em condições de tempo e temperatura economicamente viáveis, propiciando elevada qualidade (resistência mecânica) das peças tratadas. Nesse sentido, estudos a respeito dos efeitos da atmosfera de sinterização são apresentados visando entender a evolução da sinterização e das propriedades mecânicas em diferentes tipos de liga, como por exemplo: aços inoxidáveis (MURALI *et al.*, 2017), carbetos de tungstênio (SALINA; JAAFAR; SELAMAT, 2017) ou em compósitos a base de alumínio (XUE *et al.*, 2015).

Existem algumas atmosferas comerciais disponíveis, as quais podem ser gasosas ou a vácuo (ar, gás inerte, hidrogênio, amônia dissociada, a base de nitrogênio, a base de gás natural e vácuo). Tais atmosferas variam desde ar até espécies puras, incluindo nitrogênio, argônio e hidrogênio. Em muitas aplicações existe uma mistura entre estas espécies ou até mesmo entre produtos de reação da sua combustão. Algumas composições de atmosferas de baixo custo estão listadas na Tabela 1, as quais possuem altas quantidades de nitrogênio e hidrogênio, bem como água, monóxido de carbono e dióxido de carbono (NAYAR, 1984). A seguir serão detalhados os tipos mais comuns de atmosferas de sinterização comerciais (GERMAN, 1996):

- Atmosfera redutora de amônia dissociada é de baixo custo e bastante difundida para sinterizar muitos materiais metálicos. A molécula de amônia é quebrada em hidrogênio e nitrogênio, a qual ocorre em aproximadamente 1000°C, gerando uma atmosfera pura e com baixo nível de umidade já que o hidrogênio atua na redução do oxigênio.
- Gases inertes como argônio e hélio são utilizados para sinterizar materiais reativos, já que eles reduzem a evaporação e podem ser altamente purificados. Porém, se

utilizados puros, não são tão redutores quanto atmosferas contendo hidrogênio. Isso faz com que geralmente exista uma mistura destes gases com uma certa quantidade de hidrogênio (entre 5% e 20%) a fim de evitar problemas com oxidação de componentes.

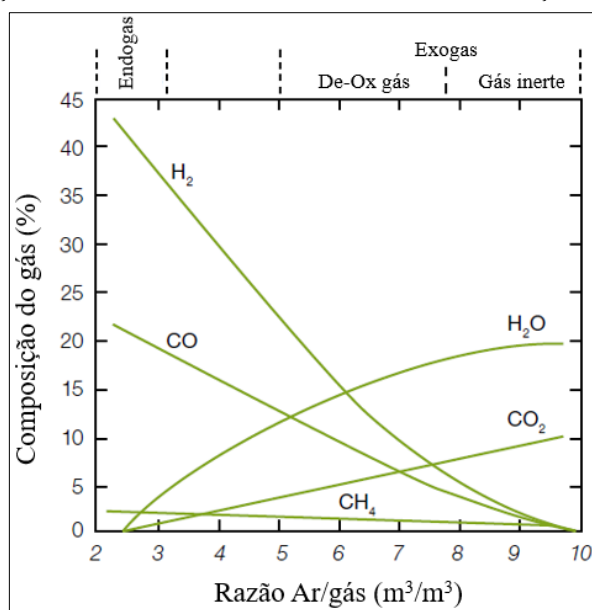
- Nitrogênio é o maior constituinte do ar e neutro em muitas situações. Por isso é aplicado vastamente em atmosferas industriais com adição de hidrocarbonetos, álcool, hidrogênio, umidade, dióxido de carbono ou metano para obter reações termoquímicas adequadas. Tais atmosferas possuem entre 80% a 95% de nitrogênio.
- Atmosfera endotérmica resulta da conversão catalítica de gás natural e ar em uma mistura de hidrogênio, nitrogênio e monóxido de carbono. Já a exotérmica é uma mistura da combustão de gás natural e ar. Devido ao alto potencial de oxigênio, não são usuais para materiais de fácil oxidação (cromo, titânio ou zinco). Em ambas as atmosferas, remanesce uma pequena quantidade de metano, o qual reagirá com vapor d'água formando monóxido de carbono e hidrogênio, causando uma alteração na quantidade de carbono. A Figura 4 mostra as composições de gases para as atmosferas endotérmicas, exotérmicas e inertes. Quando se deseja sinterizar materiais que possuem consideráveis quantidades de carbono, evitando decarbonetação, e proteger da oxidação é comum a utilização de endogás (32% H<sub>2</sub>, 23% CO, 0-0.2% CO<sub>2</sub>, 0-0.5% CH<sub>4</sub>, bal. N<sub>2</sub>).

Tabela 1 – Composições de atmosferas de sinterização.

Constituinte	Endotérmico	Exotérmico	Amônia dissociada	À base de nitrogênio
% N <sub>2</sub>	39	70 a 98	25	75 a 97
% H <sub>2</sub>	39	2 a 20	75	2 a 20
% H <sub>2</sub> O	0,8	2,5	0,004	0,001
%CO	21	2 a 10	-	-
%CO <sub>2</sub>	0,2	1 a 6	-	-
%CH <sub>4</sub>	0,5	< 0,5	0	0
ppm O <sub>2</sub>	10 a 150	10 a 150	10 a 35	5
Ponto orvalho, °C	-16 a 10	25 a 45	-50 a -30	-75 a -50

Fonte: Adaptado de (GERMAN, 1996).

Figura 4 – Composição de atmosferas endotérmicas e exotérmicas. Balanço em gás inerte (argônio).



Fonte: Adaptado de (GERMAN, 1996)

A Tabela 2 mostra alguns atributos termodinâmicos comuns em atmosferas de sinterização (POIRIER; GEIGER, 1994). Hidrogênio e hélio possuem alta condutividade térmica, a qual é importante durante o aquecimento do forno pois nesta etapa a condução de calor é o tipo dominante de transferência térmica. Já em altas temperaturas a transferência de calor é por radiação, fazendo com que a condução de calor seja menos importante.

Outra variável que está diretamente relacionada à atmosfera de sinterização é o ponto de orvalho, o qual significa a temperatura em que o ar (ou gás) torna-se saturado e começa a condensar umidade (GERMAN; PARK, 2008). Atualmente existem equipamentos específicos para esta medição, que podem ser facilmente acopladas a fornos de sinterização.

Tabela 2 - Propriedades de gases comuns de atmosferas de sinterização a 525°C.

Gás	Densidade kg/m <sup>3</sup>	Capacidade Térmica kJ/(kg*K)	Viscosidade μPa*s	Condutividade Térmica mW/(m*K)
Ar	0,435	1,10	37	57
CO <sub>2</sub>	0,661	1,17	34	55
CO	0,421	1,14	34	56
He	0,061	5,19	38	304
H <sub>2</sub>	0,030	14,70	17	378
N <sub>2</sub>	0,421	1,12	35	55
O <sub>2</sub>	0,481	1,05	42	59
Vapor	0,274	2,15	28	59

Fonte: Adaptado de (POIRIER; GEIGER, 1994).

De modo geral, quanto mais baixa esta temperatura (ponto de orvalho), mais seca ou maior a qualidade da atmosfera visando evitar oxidação em peças. Com isso, a quantidade de água na atmosfera de sinterização está diretamente relacionada ao ponto de orvalho. Vale destacar que o ponto de orvalho de uma atmosfera influencia na sua propensão à oxidação, sendo que quanto menor for esta temperatura, melhor, mas que não depende somente disto. As espécies químicas na atmosfera influenciam fortemente no caráter óxido-redutor também. Por exemplo, é muito difícil ou até mesmo economicamente inviável se produzir o gás hidrogênio com pontos de orvalho nos patamares alcançados pelo nitrogênio, simplesmente pelo tipo do processo de fabricação comparando ambos os gases. Em larga escala, enquanto o gás hidrogênio é produzido a partir da hidrólise da água (CHISHOLM; CRONIN, 2016), o gás nitrogênio tem sua industrialização proveniente da destilação do ar (STRATTON, 2002). Assumindo-se o nível de pureza como 5.0, isto é, com 99,999% de pureza para ambos os gases, em garrafas distintas, de um mesmo fabricante, na prática é comum verificar que o N<sub>2</sub> possui ponto de orvalho em cerca de -50°C enquanto que o H<sub>2</sub> possui esta propriedade em cerca de 5°C. Este é um dos motivos que faz o ponto de orvalho das atmosferas ricas em hidrogênio não atingirem pontos de orvalho tão baixos quanto as ricas em nitrogênio. No entanto, pensando no caráter redutor, atmosferas abastadas em hidrogênio permitem um potencial de redução maior, pois conseguem arrancar os óxidos já presentes na superfície do material bem como reduzir eventuais agentes oxidantes que infiltram-se durante o ciclo térmico, enquanto que o nitrogênio apenas confere um elevado grau de inércia química em relação a formação ou à eliminação de óxidos presentes no material.

Infelizmente, a relação entre o ponto de orvalho e a quantidade volumétrica de vapor d'água não é tão simples. Contudo, por motivos históricos o ponto de orvalho é importante para determinar o potencial óxido-redutor durante um tratamento térmico e sinterização. Neste sentido, a relação paramétrica entre volume percentual de água em uma atmosfera  $V_{H_2O}$  e ponto de orvalho  $T_D$  é (GERMAN; PARK, 2008):

$$\log_{10}(V_{H_2O}) = -0,237 + 3,36 \cdot 10^{-2} T_D - 1,74 \cdot 10^{-4} T_D^2 + 5,05 \cdot 10^{-7} T_D^3$$

$T_D$  = ponto de orvalho (°C)

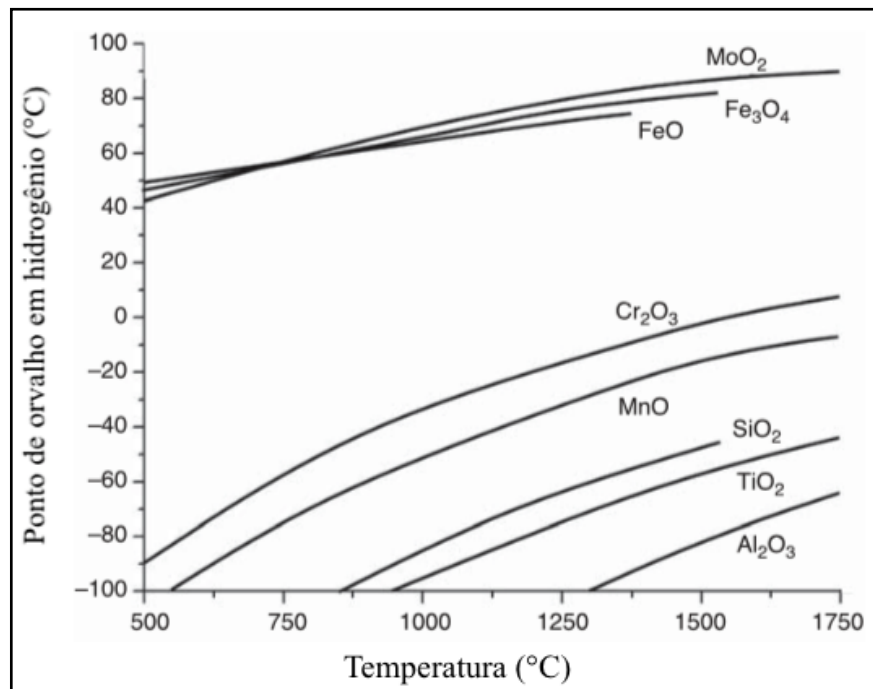
$V_{H_2O}$  = volume de água, percentual (adimensional)

Neste caso, por exemplo considerando uma atmosfera composta 100% pelo gás  $H_2$ , 100% pelo gás  $N_2$ , 100% pelo gás Ar, ou quaisquer misturas entre os mesmos, com teor de  $H_2O$  menor do que 2 ppm (ou 0,00002%), isenta de mais umidade e contaminação por oxigênio durante a operação, o ponto de orvalho é de  $-54,9^\circ C$ . Na prática, como explicado, tais valores são comuns em atmosferas à base de  $N_2$  ou Ar. Logicamente, o material a ser sinterizado e os próprios componentes do forno podem afetar o valor do ponto de orvalho por serem possíveis fontes de oxigênio.

Um trabalho explorou o conceito de “ponto de orvalho efetivo”, ou seja, o nível máximo de umidade que garante a redução para um determinado composto associado a atmosferas contendo gases  $H_2$  e  $N_2$ . Se fosse utilizado  $H_2$  puro, o ponto de orvalho seria maior do que no caso em que o  $H_2$  foi diluído em  $N_2$ , mas mesmo assim a temperatura de patamar para garantir a redução de um determinado óxido não precisaria ser tão alta como se houvesse diluição de  $H_2$  em  $N_2$ , pois o que importa é a relação  $p(H_2/H_2O)$  (HRZYHA *et al.*, 2012). Conseqüentemente, o projeto da atmosfera deve considerar o equilíbrio entre o preço de  $H_2$  e  $N_2$  versus o custo de sinterização em temperaturas mais altas (energia elétrica, vida útil e componentes refratários). Ou seja, quanto mais  $N_2$  é colocado na atmosfera, maior deve ser a temperatura de sinterização para garantir a redução de um determinado óxido metálico por mais que o ponto de orvalho seja inferior caso comparado a uma atmosfera contendo também  $H_2$  diluído. Nesse sentido, é necessário considerar dois aspectos na definição de uma atmosfera de sinterização: o ponto de orvalho (umidade -  $H_2O$ ) e a relação  $pH_2/H_2O$ .

A Figura 5 mostra qual deve ser o ponto de orvalho em função da temperatura para a formação de alguns compostos. A região localizada no canto inferior direito de uma determinada linha corresponde a condições de redução enquanto a região localizada no canto superior esquerdo corresponde a condições de oxidação (FANG, 2010). Por exemplo, para garantir que não haja a formação de  $SiO_2$ , na temperatura de sinterização de  $1125^\circ C$ , o ponto de orvalho da atmosfera deve ser menor do que  $-75^\circ C$ . Uma possibilidade é adicionar algum material de sacrifício no forno de sinterização, para que este absorva o oxigênio disponível e evite oxidação indesejada nas peças. Por exemplo, na prática laboratorial, é comum adicionar cavacos de titânio para este fim quando da sinterização de materiais contendo silício.

Figura 5 –Ponto de orvalho em função da temperatura para a formação de compostos (FANG, 2010).



Fonte: Adaptado de (FANG, 2010).

Conhecer o ponto de orvalho de uma atmosfera de sinterização traz outros benefícios além do controle das reações de óxido-redução. Por exemplo, evitar a descarbonetação indesejada de um material que tenha carbono ou, por outro lado, evitar a carbonetação indesejada de um material que não tenha carbono na composição química e nem deva ter até o final da sinterização, considerando uma atmosfera que tenha carbono na composição. Existe uma correlação termodinâmica entre o ponto de orvalho e o potencial de carbono na atmosfera que pode ser bem-vindo para estes fins.

Além disso, para regular o ponto de orvalho, deve-se garantir que o forno e a linha não possuam vazamentos. Se estiverem vedados adequadamente e com um fluxo apropriado de gases e mesmo assim houverem vazamentos, a mistura gasosa deve ser equilibrada aumentando-se a concentração de H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, simplesmente aumentando-se a vazão das garrafas destes gases. Isso vai favorecer que não ocorram reações indesejadas com carbono ou oxigênio, mantendo a qualidade da atmosfera. No entanto, logicamente o custo da operação será elevado porquanto mais gás será consumido por unidade de tempo.

Nesta linha de raciocínio, um parâmetro muito importante a ser controlado é o fluxo (ou vazão) de gases de entrada e saída na atmosfera de um forno. Para fornos de “pressão positiva”, ou atmosférica, a pressão é de 1atm ou levemente acima deste valor. Em fornos contínuos busca-se o efeito da “cortina de gás” para inibir a entrada de oxigênio em determinadas zonas



simplesmente mantendo a pressão de tal zona levemente acima de 1atm. Isto deve ser controlado pelo fluxo de gás que entra no forno e muitas vezes podem ser utilizadas flautas projetadas especialmente para uma melhor distribuição do fluxo gasoso. Além disso, um parâmetro controlado na indústria é o número de trocas por hora em um determinado volume onde ocorre a sinterização. Para fornos de recozimento, em geral se utiliza de 2 a 4 trocas de atmosfera por hora. Já para fornos de sinterização este número se eleva para de 4 a 6 trocas por hora. Este conceito é simplesmente o fluxo dividido pelo volume útil da retorta do forno e pode ser correlacionado ao tempo de residência, que seria meramente o inverso, ou seja, o tempo que uma molécula de gás permanece em uma atmosfera desde sua entrada até a saída. Portanto, este parâmetro é obtido dividindo-se o volume da retorta pela vazão de gás de entrada (CHAPMAN, 1980). Embora não muito usuais para fornos de “pressão negativa” (abaixo da atmosférica), estes parâmetros também podem ser utilizados para tais equipamentos a fim de se comparar quantas vezes as atmosferas são trocadas por hora e correlacionar com resultados em fornos de “pressão positiva”.

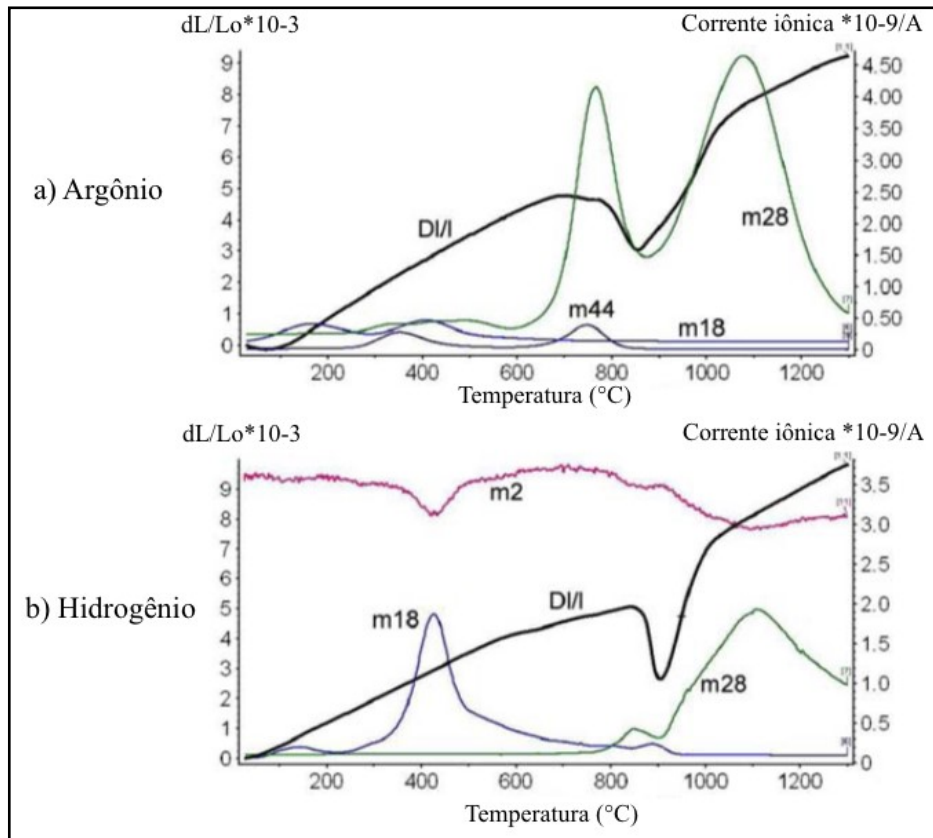
Aprofundando ainda mais sobre os tipos de gases que podem ser utilizados, uma pesquisa mostrou que a sinterização de uma amostra de aço ocorre de forma diferente em função da atmosfera utilizada. A Figura 6 apresenta a curva dilatométrica (taxa de aquecimento de 10K/min) para o aço AISI 1050, sinterizado em atmosferas de argônio e hidrogênio. Por espectroscopia de massa foram identificados picos de: H<sub>2</sub> (m2), H<sub>2</sub>O (m18), CO (m28) e CO<sub>2</sub> (m44), a fim de entender como as reações relacionadas ao hidrogênio e ao carbono governam a redução durante a sinterização.

Com os gráficos pode-se inferir que em argônio, a redução ocorre com picos entre 700°C a 800°C e 950°C a 1150°C. Já em H<sub>2</sub>, no entanto, há um pico significativo de H<sub>2</sub>O (m18) a cerca de 400°C. Por outro lado, o pico de CO (m28) entre 700°C a 800°C quase não aparece. Isto indica que aqui a redução dos óxidos superficiais é obtida através da reação com H<sub>2</sub>. Os óxidos internos, por sua vez, são removidos sob a formação de CO (m28) e não H<sub>2</sub>O (m18), indicando que o carbono é o agente redutor mais eficaz a altas temperaturas para remover oxigênio nas superfícies das partículas. Isto está de acordo com o diagrama de Ellingham-Richardson que mostra que em baixas temperaturas a energia livre de formação para H<sub>2</sub>O é mais negativa que CO ou CO<sub>2</sub>, enquanto que com o aumento da temperatura CO se torna mais estável, indicando que o poder redutor do carbono excede o do hidrogênio (DANNINGER; GIERL, 2008).

Uma ferramenta que pode ser utilizada para especificar os equipamentos e parâmetros

para uma satisfatória sinterização (temperatura e atmosfera) são os Diagramas de Ellingham: gráficos que mostram a estabilidade de compostos em função da temperatura. Esta análise é geralmente usada para avaliar a facilidade de redução de óxidos e formação ou dissociação de carbonetos, sulfetos e nitretos metálicos (STRATTON, 2013).

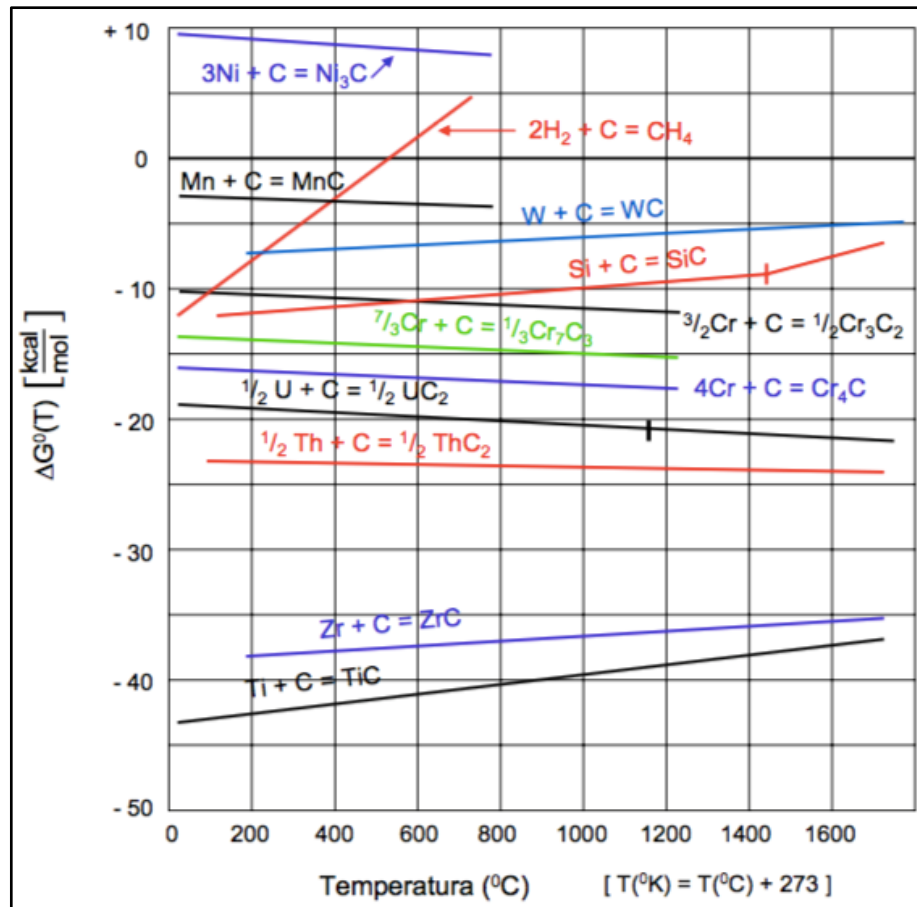
Figura 6 – Formação de gases durante a sinterização de AISI 1050 em diferentes atmosferas. Dilatômetro, 10K/min.



Fonte: Adaptado de (DANNINGER; GIERL, 2008).

A título de exemplo, considerando compostos com carbono, a Figura 7 traz o diagrama de Ellingham para a formação de carbetos, apresentando a variação da energia livre de Gibbs na formação de alguns carbetos no estado padrão em função da temperatura. Esta ferramenta deve ser utilizada para definir os parâmetros de sinterização, ou seja, estabelecer a atmosfera e temperatura de patamar para que a sinterização seja favorecida pelas reações que ocorrerão na atmosfera.

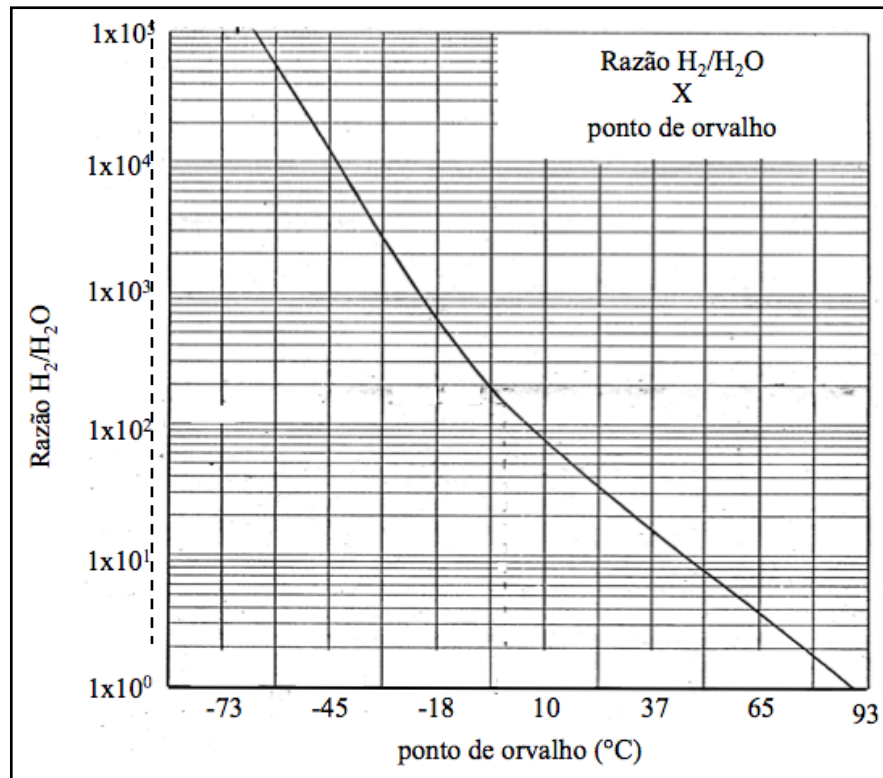
Figura 7 – Energia livre de formação de alguns carbonetos em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de (RICHARDSON, 1953).

Os diagramas de Ellingham e Richardson possuem várias outras aplicações. Por exemplo, ele serve para determinar qual a faixa de potencial de oxigênio limite visando evitar redução em experimentos com óxido de cobre (KÖRNER *et al.*, 2014). Além disso este diagrama também pode ser útil para entender a estabilidade química de compostos óxidos em atmosferas redutoras (SAINZ *et al.*, 2004).

Também é importante citar que existe uma relação direta entre o ponto de orvalho e o potencial de oxigênio de uma atmosfera, o qual pode ser inferido pela razão de  $H_2/H_2O$ . A Figura 8 apresenta a relação entre essas duas variáveis. Na prática, com este gráfico, conhecendo a razão  $H_2/H_2O$  e o ponto de orvalho de uma determinada atmosfera, pode-se prever se as peças vão ou não oxidar durante a sinterização. Por exemplo, para garantir que materiais que necessitam de  $10^4$  (10.000) vezes a mais de  $H_2$  do que  $H_2O$  na atmosfera não oxidem, o ponto de orvalho deve ser de, no máximo,  $-43^\circ C$  (linha tracejada na Figura 8).

Figura 8 – Relação entre o ponto de orvalho e a razão  $H_2/H_2O$ .

Fonte: Adaptado de (LENEL, 1980).

Analogamente, pode-se estimar qual deve ser o ponto de orvalho da atmosfera para que um material contendo Si, C e Mn, por exemplo, não oxide, sendo que o primeiro passo é identificar qual dos três elementos possui o óxido mais estável e depois, deve-se saber qual é a razão  $H_2/H_2O$  para evitar oxidação. Analisando a imagem da Figura 9, percebe-se que dos três elementos citados, o Si é o que possui o óxido mais estável, pois a sua energia livre de formação é maior em módulo. Definindo-se uma temperatura de sinterização (e.g.,  $1150^\circ\text{C}$ ) deve-se traçar uma linha do ponto H até o eixo  $H_2/H_2O$ . Com isso, verifica-se que a razão  $H_2/H_2O$  na atmosfera para garantir que o Si não reaja com o oxigênio da água e forme  $SiO_2$  é de cerca de  $8 \times 10^5$ , ou seja, para cada 1 mol de água, é necessário ter, no mínimo, 800.000 mol de hidrogênio na atmosfera para inibir oxidação do Si. Partindo desta informação e com o gráfico da Figura 8, é possível estimar o ponto de orvalho ideal para obter uma sinterização adequada, impedindo que a reação que governa a formação do óxido de silício ocorra, apresentada a seguir:

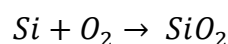
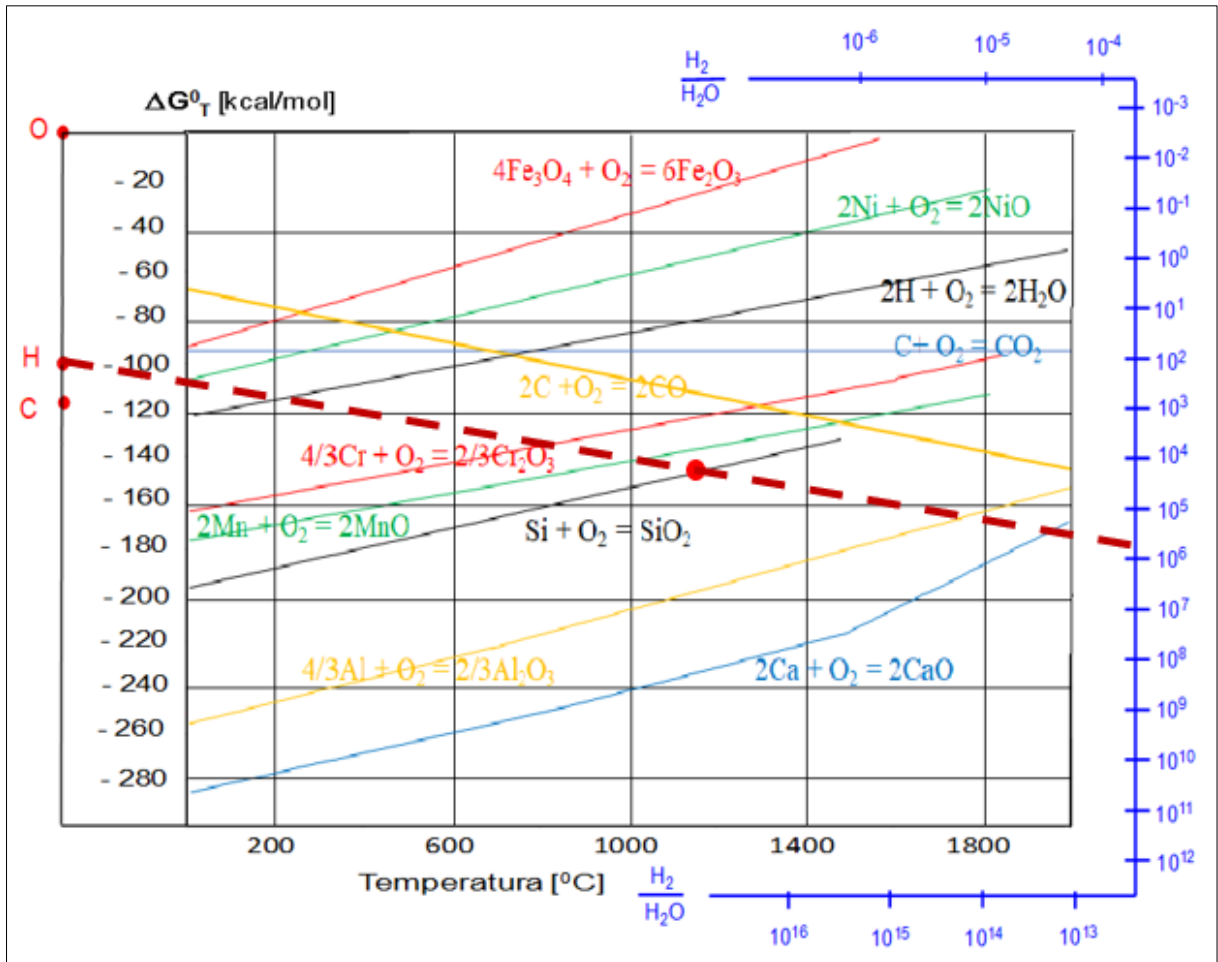


Figura 9 – Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos destacando o ponto de encontro entre o potencial de hidrogênio e a curva de formação do SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de (ELLINGHAM, 1944).

Por um outro lado, na prática industrial quando se deseja criar uma atmosfera propícia para sinterização, inicialmente se obtém o ponto de orvalho da atmosfera e depois se define a quantidade de hidrogênio a se adicionar para favorecer reações de redução e assim proteger a carga de peças metálicas contra a oxidação. O seguinte procedimento é empreendido neste caso:

- i. Injetar um gás inerte (exemplo: N<sub>2</sub>) na atmosfera e aguardar homogeneizar o ponto de orvalho. Poderia ser outro gás como o Ar ou He, por exemplo, porém na prática se usa geralmente o N<sub>2</sub> por questões de custo;
- ii. Medir o ponto de orvalho com um higrômetro ou termo higrômetro: se o forno estiver em boas condições de integridade e o N<sub>2</sub> for injetado na quantidade adequada, depois de duas ou três purgas o ponto de orvalho deve atingir cerca de -60°C.
- iii. Traduzir o ponto de orvalho para volume parcial de vapor de água, em ppm: com a pressão na linha de 1atm e ponto de orvalho de -60°C, existirá 11ppm de vapor de água

na atmosfera. Existem uma série de equipamentos capazes de fazer esta conversão que são usualmente utilizados na prática industrial.

- iv. Utilizar o diagrama de Ellingham (Figura 9): considerando a curva do elemento de óxido mais estável da liga e a temperatura de sinterização, estabelecer o fator ou a razão de  $H_2/H_2O$  necessária para ter relação favorável de redução e não de oxidação de nenhum elemento de liga. Por exemplo, pode-se dizer que no caso apresentado na Figura 9, um fator de  $8 \times 10^5$  foi encontrado.
- v. Multiplicar o fator encontrado pela quantidade de vapor de água existente: no caso, tem-se  $11 \text{ ppm} \times 8 \times 10^5$ , resultando em uma quantidade mínima de 8,8% de  $H_2$  a ser adicionado na atmosfera onde inicialmente havia sido injetado apenas nitrogênio, de forma a inibir a formação de óxidos na carga do forno durante a etapa de sinterização.
- vi. Injetar  $H_2$  na atmosfera: logicamente, a vazão de  $H_2$  a ser injetada é determinada de forma proporcional à vazão total horária injetada, tendo em vista o valor encontrado, no caso de 8,8%.

Aqui foi abordado um procedimento para regular o ponto de orvalho em uma determinada atmosfera de sinterização. No entanto, este mesmo procedimento pode ser empregado quando se deseja configurar qualquer tipo de atmosfera de tratamento térmico, inclusive em diferentes zonas de um mesmo forno de sinterização, a exemplo das zonas de aquecimento e de resfriamento.

Detalhando um pouco mais o item ii., termo higrômetros são equipamentos utilizados para a medição do nível de umidade em um determinado ambiente e a uma dada temperatura. Na especificação para a compra de um equipamento destes, deve-se considerar os seguintes característicos:

- se o aparelho é fixo ou móvel;
- se o aparelho é digital ou analógico;
- qual o nível de precisão necessário, exemplo:  $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- qual a faixa de medição de temperaturas desejada; existem equipamentos que medem entre  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $+25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estes equipamentos são adequados para tratamentos térmicos de recozimento, têmpera e revenido, mas nem sempre para sinterização. Como para sinterização geralmente se requer atmosferas mais secas, é indicado o uso de equipamentos com sensores capazes de medir a partir de  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Logicamente, a seleção combinada destes atributos vai influenciar no preço final do equipamento. Outro ponto importante é que o equipamento sempre deve estar calibrado durante

a operação, e este procedimento geralmente é realizado com o auxílio de sais que reagem com base em algumas temperaturas específicas no momento da calibração, sempre relacionado à temperatura de condensação do vapor d'água.

Finalmente, a atmosfera de sinterização possui uma vasta gama de estudos publicados e conhecê-la com a ajuda das ferramentas e dos conceitos abordados é fundamental para o entendimento dos fenômenos que ocorrerão nas diferentes escalas experimentadas (sistemas termodinâmicos) nesta pesquisa.

#### *2.1.1.4.2 Influência dos elementos de liga na sinterização*

Nas últimas décadas, os principais elementos de liga utilizados na linha de pesquisa referente à lubrificação sólida do LabMat, bem como demonstrado por uma pesquisa mais profunda na literatura, foram: carbono, níquel, molibdênio, silício, manganês e h-BN. Portanto, nesta seção da revisão bibliográfica será dado enfoque sobre como tais elementos impactam no processamento, microestrutura e propriedades de materiais sinterizados. A liga a ser selecionada para o estudo conterá alguns destes elementos citados.

Corroborando com o problema levantado por esta pesquisa, estudos apontam que materiais sinterizados com elementos de liga se comportam de forma diferente em função da escala de produção durante a etapa de sinterização. Por exemplo, elementos com baixa pressão de vapor (no caso o manganês) direcionam a uma preocupação quanto à possível perda de massa por evaporação em retortas de laboratório, o que pode levar a contaminação da atmosfera. Esta mesma preocupação não existe em fornos industriais (DANNINGER; GIERL, 2008). Isto possivelmente ocorre porque a razão entre a área ou a massa (ou carga) relacionada ao volume útil da retorta de um forno de laboratório é muito diferente da mesma razão em um forno industrial, fazendo com que os níveis de saturação da atmosfera sejam distintos e consequentemente permitindo o avanço de reações termodinâmicas de maneira diferente. Desse modo, é muito importante entender porque os elementos de liga são adicionados aos aços e como impactarão no processamento e aplicações metalúrgicas.

Em geral, elementos de liga são utilizados para conferir determinadas propriedades requeridas em componentes de engenharia. O elemento químico essencial para produzir aço é o carbono, que quando adicionado em teores entre 0,008% e 2,11% em massa, no ferro, gera o aço comum ao carbono. O custo e as propriedades do aço fazem com que este seja o metal mais largamente difundido nas aplicações de engenharia.

Há basicamente três formas de se obter ligas na metalurgia do pó:

- a) Utilização de pós ligados (ou pré-ligados): cada partícula possui a composição nominal da liga.
- b) Misturas dos elementos de liga ao pó da matriz: ou na forma de pós elementares (exemplo: Ni puro, Cu puro, grafita), ou na forma de pós de ligas portadoras (ligas ferrosas binárias ou de ordem maior, exemplo: Fe<sub>4</sub>Si).
- c) Utilização de pós semi-ligados ou parcialmente ligado (*master alloy*): elementos de liga encontram-se introduzidos previamente na camada superficial das partículas de ferro, por um processo difusivo ou de recobrimento.

Devido à característica inerente de porosidade, comumente elementos de liga são adicionados a aços sinterizados buscando uma maior resistência mecânica, pois estes materiais possuem menores resistência à tração, resistência ao impacto e resistência à fadiga do que aços produzidos por forjamento e demais processos de conformação mecânica (DANNINGER; GIERL, 2008). Nesta pesquisa, além da resistência mecânica, também busca-se adicionar elementos de liga para conferir propriedades tribológicas adequadas ao material sinterizado, por isso será discutida a influência de carbono em forma de grafita e h-BN na formação das fases e desempenho tribológico no compósito compactado.

Tradicionalmente, fabricam-se aços sinterizados contendo Cu, Ni e Mo, sendo escolhidos estes elementos de liga devido ao custo e à baixa estabilidade dos respectivos óxidos que podem ser reduzidos em praticamente qualquer atmosfera. Ademais, elementos de liga padrão de aços forjados, particularmente Cr, Mn e Si, também auxiliam no incremento de resistência mecânica, no entanto estes elementos formam óxidos estáveis, ou seja, a sinterabilidade de aços contendo estes últimos elementos pode ser dificultada. Uma alternativa para isto é utilizar pós pré-ligados (Fe-Cr, Fe-Si, Fe-Mo) ou semi-ligados (Fe-Mn) (MARQUARDT *et al.*, 2011) (BANERJEE; GEMENETZIS; THÜMMLER, 1980). Estes tipos de pó favorecem a sinterização porque os elementos de liga já estão integrados ao elemento principal da matriz, o que inibe a formação de óxidos entre o pó da matriz e o pó do elemento de liga como pode ocorrer preferencialmente no caso de pós elementares.

Particularmente, a adição de níquel induz a um aumento nas propriedades mecânicas de componentes de aço sinterizado, tais como: aumento da resistência à tração, ao impacto, à abrasão e à fadiga (SANDEROW; SPIRKO; FRIEDHOFF, 1997). No entanto, há relatos indicando que a presença de austenita retida (áreas ricas em Ni) pode ser prejudicial às propriedades mecânicas, tais como resistência à tração e à fadiga (BHADESHIA, 2006) (WU;



HWANG; HUANG, 2007). Por outro lado, também verificou-se que aços sinterizados com níquel, embora contendo uma fração significativa de austenita retida, ainda podem apresentar propriedades mecânicas elevadas devido à transformação martensítica induzida por deformação a frio (TOUGAS *et al.*, 2012). Outrossim, em geral o níquel confere uma maior dureza ao aço pelo conhecido mecanismo de solução sólida substitucional no ferro, sendo indicado para aplicações tribológicas em que a dureza deve ser elevada visando evitar demasiada deformação plástica.

O molibdênio geralmente é adicionado à mistura em forma de pó pré-ligado. Existem estudos acerca do comportamento tribológico de aços sinterizados em função da sua adição. Para uma liga com Fe-1%C-Mo, quanto maior o teor de Mo, maior será a quantidade de bainita na microestrutura do material, o que aumenta a resistência ao desgaste (LORELLA *et al.*, 2006). Ainda, experimentos de pino sobre disco, lubrificados a óleo e ao ar, comprovam que Fe-42at%Mo não recozido, contra disco ASTM 52100 apresenta maior resistência ao desgaste em comparação com o mesmo material no estado recozido, devido à maior dureza e resistência à fratura (MURAKAMI *et al.*, 2007). Além disso, referente ao comportamento mecânico, adições de molibdênio contribuem para o aumento de resistência à tração e dureza de aços sinterizados, devido à formação de carbeto de segunda fase no aço (KANDAVEL; CHANDRAMOULI, 2010) (KANDAVEL *et al.*, 2013).

Quando um baixo percentual de um elemento fortemente formador de carbeto (Mo, Cr, W, Ti, V) é adicionado ao aço, a cementita é totalmente substituída pelo carbeto mais estável. Quando tais aços são isotermicamente transformados em temperaturas em que elementos de liga substitucionais possuem alta mobilidade atômica (de 600 °C a 750 °C) duas novas morfologias de carbeto podem se formar. Com isso, a microestrutura do material deve formar fibras, a exemplo do que ocorre quando se tem Mo<sub>2</sub>C na ferrita (PORTER; EASTERLING, 2004). Este fator contribui para o aumento da dureza e resistência à tração nos aços.

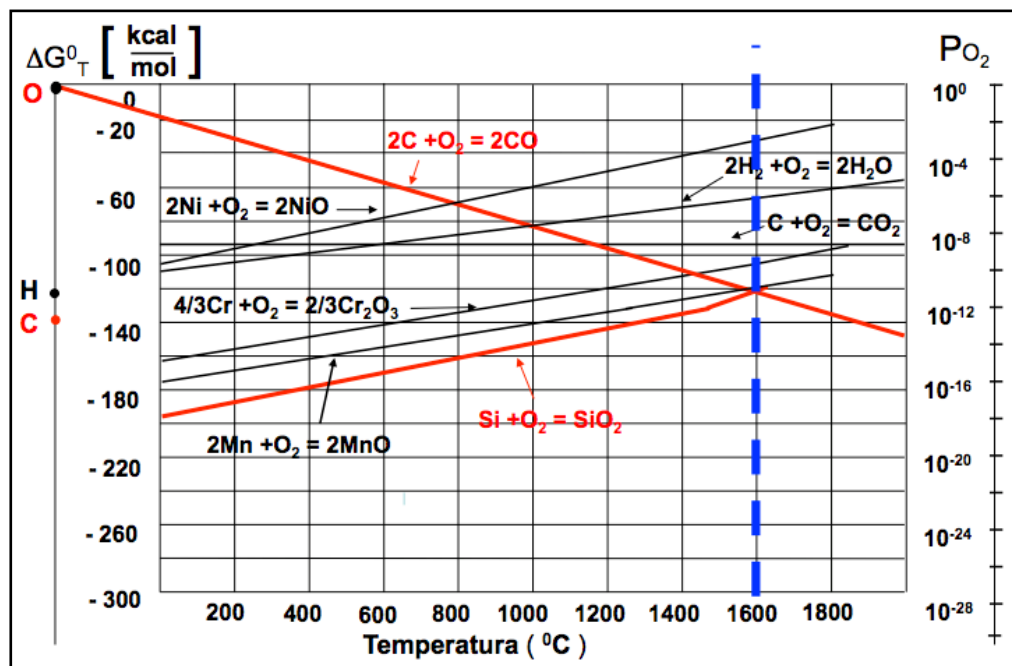
O silício é um elemento de liga vastamente encontrado em aços. No caso de aços sinterizados, a aplicação de silício não é muito difundida porque seu óxido (sílica – SiO<sub>2</sub>) é extremamente estável, conforme pode ser verificado no diagrama de Ellingham da Figura 10. Ao se formar sílica, a sinterização fica prejudicada em temperaturas usuais, pois esta fase cerâmica impede a formação e crescimento de pescoços devido à baixa taxa de difusão comparada aos metais. Pelo diagrama, infere-se que a redução do silício pelo carbono, por exemplo, ocorrerá somente a temperaturas próximas de 1600°C, o que muitas vezes pode tornar

o processamento deste material inviável em escala industrial devido aos altos custos requeridos para aquisição e manutenção de equipamentos, bem como de insumos como energia elétrica.

Mesmo assim, em algumas aplicações o silício pode ser adicionado para contribuir com o aumento da dureza, gerar propriedades elétricas adequadas (como resistividade), ou até mesmo estabilizar a fase alfa do ferro (PORTER; EASTERLING, 2004). Este elemento de liga geralmente é incluído nas misturas de forma pré-ligada (exemplo Fe-45%atSi) ou por meio de outros compostos, como o composto cerâmico carbeto de silício – SiC (BINDER, 2009).

Estudos mostraram também que ao adicionar silício em forma de SiC a uma liga metálica a ser sinterizada, a fase  $\alpha$  do ferro é estabilizada na microestrutura, inibindo a difusão do carbono, que tem solubilidade de apenas 0,02% na ferrita. Deste modo, o carbono permanece em sítios localizados formando estoques de grafita, as quais atuam como lubrificantes sólidos (BINDER, 2009). Cabe aqui salientar que o termo “estoque” refere-se à fase de lubrificante sólido encontrada na microestrutura do material compósito sinterizado.

Figura 10 – Diagrama de Ellingham destacando as curvas de formação de SiO<sub>2</sub>, CO e temperatura na qual elas se tocam.

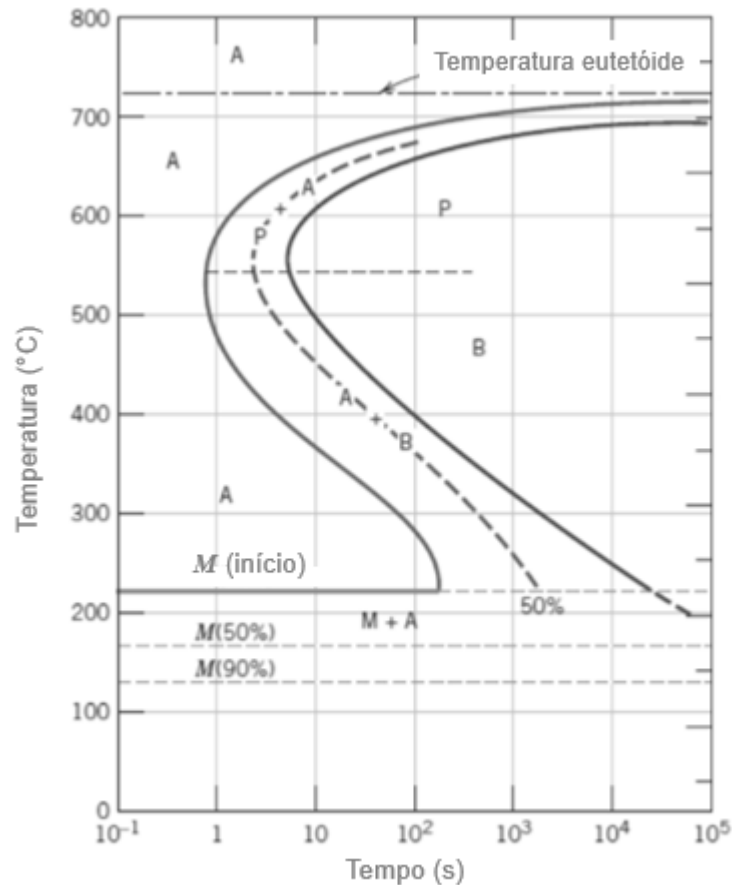


Fonte: Adaptado de (ELLINGHAM, 1944).

Outro fator impactado pela adição de elementos de liga nos aços é a sua temperabilidade, ou seja, a sua capacidade de formar martensita após o resfriamento de um dado tratamento térmico. A literatura detém vários diagramas de transformação isotérmica, ou curvas de temperatura-tempo-transformação (ou diagramas TTT, exemplificado na Figura 11) para

entender qual a melhor taxa de resfriamento deve ser estabelecida mirando a formação de uma determinada microestrutura, no caso sendo possível planejar a formação de: (a) 100% bainita; (b) 50% bainita e 50% perlita, e; (c) 100% martensita.

Figura 11 – Digrama de transformação isotérmica para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide e três tratamentos térmicos com curvas distintas de resfriamento (a), (b) e (c) (CALLISTER, 2000).



Fonte: (CALLISTER, 2000).

Em geral, elementos de liga adicionados ao aço retardam a transformação da austenita (gamagênicos: Ni, Mn) ou da ferrita (alfagênicos: Cr, Si, Mo, W) em perlita, deslocando os joelhos para a direita, o que eleva a temperabilidade do aço. Uma forma simples de tentar prever a microestrutura final é por meio do conceito do carbono equivalente, o qual supõe, por uma equação matemática de primeiro grau, que todos os elementos de liga adicionados ao aço são carbono, e com isso faz o deslocamento dos joelhos das curvas TTT serem mais ou menos acentuados, estimando qual a microestrutura final em função da velocidade do resfriamento até uma dada temperatura. Logo, espera-se que para um mesmo material, taxas de resfriamento

diferentes conduzam a formação de microestruturas diferentes e, logo, a distintos níveis de propriedades.

Finalmente, a seleção dos elementos de liga deve ser balizada em função das propriedades necessárias para a aplicação desejada, bem como o custo das suas respectivas matérias-primas. Para níveis de laboratório, é relativamente simples conseguir amostras de quaisquer tipos de pó, permitindo uma pesquisa. Contudo, pensando em nível industrial deve-se ponderar o custo de todas as matérias-primas necessárias, utilizando ferramentas como análise de retorno do investimento (*payback*), taxa interna de retorno (TIR) e valor presente líquido (VPL) antes de se iniciar um projeto de inovação e desenvolvimento. Portanto, o custo das matérias-primas utilizadas também é um fator de grande relevância para este trabalho.

## 2.2 MATERIAIS AUTO-LUBRIFICANTES

A ciência e tecnologia responsável por entender os fenômenos relacionados à atrito e desgaste entre superfícies em contato e em movimento relativo, denominada tribologia, possui um caráter sistêmico e existem alguns conceitos chave que a permeiam, buscando geralmente reduzir a energia e as perdas em massa entre um par tribológico. Um método para reduzir o desgaste é manter separadas as superfícies, intercalando entre elas uma camada lubrificante (HUTCHINGS, 1992), sendo os materiais auto-lubrificantes uma solução vastamente aplicada na engenharia mecânica. O desempenho de materiais auto-lubrificantes a partir do pó evoluiu devido a novos métodos de processo de sinterização, o que possibilitou atingir melhores propriedades tribológicas evitando atrito e desgaste indesejados (PARUCKER *et al.*, 2013).

Na literatura, o termo "auto-lubrificante" aparece pela primeira vez em um trabalho na década de 40 (WRETBLAD, 1940). Naquele momento, estudos foram realizados sobre mancais auto-lubrificantes processados por metalurgia do pó. Entretanto, registros mostram que já na década de 20 foram desenvolvidos componentes com funções de mancais com bronze poroso, com poros interconectantes para posterior impregnação de óleo. Conceitualmente estes produtos também podem ser considerados materiais auto-lubrificantes (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Desde então, outras abordagens sobre técnicas para a produção de componentes auto-lubrificantes foram empreendidas. Existem três classificações de materiais auto-lubrificantes e todos eles podem ser fabricados pelo processo de sinterização: a) materiais auto-lubrificantes

em estado líquido; b) materiais auto-lubrificantes em estado sólido; c) materiais auto-lubrificantes em estado misto (sólido e líquido).

Por um lado, a maioria das aplicações de materiais auto-lubrificantes possuem um fluido impregnado em poros, como óleo ou graxa. Exemplos disso são anéis e buchas auto-lubrificantes com matriz metálica de bronze, utilizados em produtos como máquinas de lavar roupas e furadeiras. Por outro lado, existem sistemas onde não é possível empregar graxa ou óleo devido a razões como: temperaturas extremamente altas ou baixas, altas cargas, condições do ambiente de operação. Nestes casos a lubrificação a seco, ou sólida, é indicada. Este tipo de solução ainda pode ser dividida em dois tipos: a) quando a fase de lubrificante sólido está dispersa por todo o volume do material, ou, b) quando a característica de lubrificação sólida é adquirida por meio de deposição de filmes superficiais, tal como o DLC (*Diamond like carbon*).

Adicionalmente, é possível misturar o estado líquido e o estado sólido para lubrificar um sistema. Hoje em dia, existem alguns estudos sobre isso, acerca de lubrificação mista (FAN; XUE; WANG, 2015). Assim, as condições operacionais onde as peças serão instaladas devem ser consideradas buscando selecionar o tipo de componente auto-lubrificante adequado. Tais propriedades podem ser atingidas tanto em materiais ferrosos, quanto em materiais não ferrosos (ligas de alumínio, bronze, latão). A próxima seção abordará o tipo de sistema de lubrificação foco deste trabalho: lubrificação sólida, considerando que o lubrificante sólido está disperso no volume do material compósito.

### **2.2.1 Lubrificação sólida**

A maior parte dos materiais com características de lubrificação em estado sólido é projetada e processada sob a forma de compósitos com matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas, sendo empregada com sucesso em várias aplicações da engenharia.

Um lubrificante sólido pode ser definido como um material que lubrifica, a seco, duas superfícies em contato e em movimento relativo entre si. Os lubrificantes sólidos mais comuns são: grafita, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e o PTFE. Conceitualmente, um material é considerado auto-lubrificante sólido quando o seu coeficiente de atrito é menor do que 0,2 e a sua taxa de desgaste é menor do que 10<sup>-6</sup>mm<sup>3</sup>/Nm (MIYOSHI, 2001). No entanto, também é conveniente mencionar que, mais do que estes valores encontrados na literatura, para ser considerado auto-lubrificante, um dado material depende também da aplicação específica. Isto é, caso esteja com um nível de desgaste que seja aceitável para ter um desempenho satisfatório durante a sua vida útil, pode

ser enquadrado como auto-lubrificante mesmo tendo coeficiente de atrito ou taxa de desgaste acima dos valores especificados na bibliografia.

Cada tipo de material lubrificante sólido pode ser adotado em função de aspectos como lubrificação seca e limpa, resistência à contaminação, proteção contra a corrosão, lubrificação em várias condições e temperaturas etc. (STRAFFELINI, 2015) (VASILEV; KOLYAEV, 2011). A Tabela 3 traz uma classificação dos lubrificantes sólidos e os seus respectivos valores de coeficiente de atrito que podem ser atingidos considerando o caráter sistêmico da tribologia (REEVES *et al.*, 2013).

Tabela 3 – Coeficientes de atrito que podem ser atingidos por materiais lubrificantes sólidos.

Classificação	Exemplos chave	Coef. de atrito
Sólidos Lamelares	MoS <sub>2</sub>	0,002-0,25
	WS <sub>2</sub>	0,01-0,2
	h-BN	0,150-0,7
	Grafite	0,07-0,5
	Fluoreto de grafite	0,05-0,15
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,02-0,2
	GaSe, GaS, SnSe	0,15-0,25
Metais moles	Ag	0,2-0,35
	Pb	0,15-0,2
	Au	0,2-0,3
	In	0,15-0,25
	Sn	0,2
Misturas de óxidos	CuO-Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,3-0,1
	CoO-MoO <sub>3</sub>	0,47-0,2
	Cs <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub>	0,18
	NiO-MoO <sub>3</sub>	0,3-0,2
	Cs <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	0,1
Óxidos	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15-0,6
	MoO <sub>3</sub> / Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,2
	TiO <sub>2</sub> (sub-estequiométrico)	0,1
	ZnO	0,1-0,6
Halogenetos e sulfatos de metais alcalinos	CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub>	0,2-0,4 0,15-0,2
	Diamante	0,02-1
Sólidos a base de carbono	Carbono tipo Diamante (DLC)	0,003-0,5
	Carbono vítreo / Fullerenos	0,15
	Compósitos C-C e C-grafite	0,05-0,3
	Estearato de Zinco	0,1-0,2
Materiais orgânicos / polímeros	Ceras	0,2-0,4
	Graxas	0,15-0,25
	PTFE	0,04-0,15
	Compósitos finos (<50 µm)	Compósitos de matriz metálica, polimérica ou cerâmica + grafite, WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , Ag, e BaF <sub>2</sub>
Filmes finos (<50 µm)	Filmes de Ni/Cr galvanizados de PTFE, grafite, diamante, B <sub>4</sub> C	0,1-0,5

Fonte: Adaptado de (REEVES *et al.*, 2013).

Ademais, o desenvolvimento e comercialização de materiais auto-lubrificantes, por meio do estado sólido, é justificada porque existem algumas aplicações em que eles conseguem um

melhor desempenho em comparação com os lubrificantes tradicionais de estado líquido, tais como nas seguintes situações (CLAUSS, 1972):

- i. Carregamentos pesados: pressões extremas lançam lubrificantes fluidos para fora do contato, entre as superfícies de acoplamento, causando muito atrito e desgaste. Utilizando-se lubrificantes sólidos, ocorre o cisalhamento mais facilmente quando os carregamentos são pesados (exatamente o contrário da lubrificação hidrodinâmica); por isso, lubrificantes sólidos se adaptam muito bem para pressões extremas de lubrificação;
- ii. Baixas velocidades: em velocidades de deslizamento baixas, as impurezas nas superfícies de acoplamento tendem a penetrar os filmes hidrodinâmicos providos pelos fluidos lubrificantes, podendo desenvolver desgaste localizado;
- iii. Operação em temperaturas extremas: óleos se tornam fluidos em temperaturas elevadas e a baixa viscosidade reduz a capacidade de carregamento dos filmes hidrodinâmicos; em adição, óleos e graxas sofrem decomposição e oxidação em temperaturas elevadas. Em baixas temperaturas, óleos tornam-se altamente viscosos e eventualmente sólidos. Lubrificantes sólidos tem melhor estabilidade térmica e não se tornam viscosos em baixas temperaturas ou evaporam em temperaturas elevadas. Devido a isso, abrangem uma maior escala de utilização, de  $-240^{\circ}\text{C}$  até  $1093^{\circ}\text{C}$ ;
- iv. O ambiente pode expelir óleos e graxas: em lugares onde as partes operam imersas em líquidos ou exposto à chuva; lubrificantes sólidos têm a vantagem de não ser expelidos;
- v. Meio de operação é sujo ou abrasivo: as superfícies aderentes de óleos e graxas podem carregar partículas de poeira e agir como compostos abrasivos. Lubrificantes sólidos são geralmente superiores em aplicações insalubres, onde uma completa vedação é impraticável;
- vi. Meios onde a limpeza é importante: tendo em vista que lubrificantes sólidos não causam sujeira, eles são úteis onde a limpeza é importante;
- vii. Manutenção inadequada: não se deve confiar em mecanismos para bombear ou recircular óleos lubrificantes ou confiar na manutenção humana;
- viii. Partes inacessíveis depois da montagem ou operação: em equipamentos complexos, onde a relubrificação por óleos ou graxas não é praticável, lubrificantes sólidos podem frequentemente prover uma permanente lubrificação local;
- ix. *Design* de peças e sistemas pode ser simplificados: projetos podem frequentemente ser simplificados, o que resulta numa economia de peso, tamanho e custo, pela eliminação

das passagens de óleo das máquinas, reservatórios de óleos, filtros e bombas recirculatórias;

- x. Ações intermitentes envolvendo longos períodos de partes em desuso ou armazenadas: óleos e graxas podem escoar ou migrar para fora durante longos períodos sem uso. Em contrapartida, lubrificantes sólidos retêm sua lubricidade e estão imediatamente prontos quando requisitados após longos períodos de armazenamento;
- xi. Equipamentos devem ser esterilizados: lubrificantes sólidos não são degradados por exposição a altas temperaturas para esterilização;
- xii. A montagem de partes é difícil: lubrificantes sólidos previnem a remoção de partículas por atrito entre as superfícies de contato e o emperramento durante o processo de calibragem ou montagem justa de partes. A desmontagem também é mais fácil;
- xiii. Lubrificantes devem ser compatíveis com substratos não-metálicos: madeira, papel, vidro, borracha e plásticos podem ser lubrificados com lubrificantes sólidos;
- xiv. Condutividade elétrica ou isolamento é necessário: grafite é um excelente condutor de eletricidade, assim como um eficiente lubrificante sólido. Filmes ligados com outros sólidos inorgânicos provêm uma excelente isolação elétrica;
- xv. Radiação nuclear iria decompor outros lubrificantes: a estabilidade de radiação da maioria dos lubrificantes sólidos é muitas ordens de grandeza maior do que a dos óleos e graxas;
- xvi. Reações com o meio devem ser evitadas: ácidos ou bases fortes, combustíveis, solventes e oxigênio líquido são reativos com óleos e graxas, enquanto lubrificantes sólidos são utilizáveis por serem inertes a tais substâncias.

Materiais auto-lubrificantes no estado sólido podem ser obtidos por dois meios:

- revestimentos superficiais: revestimentos sobre as superfícies de componentes em contato com movimento relativo (DONNET; ERDEMIR, 2004);
- volumétricos: adição ou geração *in situ* de fases volumétricas no material de compósitos (RAPOPORT, 2003).

O próximo tópico detalhará a técnica de obtenção destes materiais que é o foco da pesquisa, referente a lubrificantes sólidos volumétricos.

#### 2.2.1.1 Aços auto-lubrificantes sólidos volumétricos

Materiais lubrificantes sólidos com a fase auto-lubrificante incorporada ao volume da peça podem ter a sua microestrutura projetada antes da fabricação, o que proverá características



propícias mirando às necessidades desejadas quando em uso. Tais materiais possuem, ao menos, duas fases: uma matriz contínua com adequada dureza e a outra fase com estoques de lubrificante sólido dispersos na matriz, sendo muito comum que a fase contínua seja de metal ferroso. Estes materiais desempenham um papel significativo nas aplicações de engenharia devido ao seu baixo custo, facilidade de fabricação, alta resistência, tenacidade, ductilidade e disponibilidade. Além do mais, estes materiais podem ser ligados e tratados termicamente para atingir as propriedades mecânicas desejadas (KEIL; DEVLETIAN, 2011).

Alguns elementos de liga podem ser adicionados nos aços ao carbono para conferir determinadas propriedades. Por exemplo, estudos apontam que em definidos teores, cobre e níquel auxiliam na sinterabilidade e no aumento das propriedades mecânicas de um aço sinterizado auto-lubrificante volumétrico a base de carbono (SHARMA; ANAND, 2016).

Aços sinterizados auto-lubrificantes a seco podem ser obtidos principalmente por duas rotas de processamento. Uma delas, mistura sólidos lubrificantes a pós metálicos antes das etapas de compactação e sinterização (HAMMES *et al.*, 2014). A outra rota gera *in situ* uma fase lubrificante sólida durante a sinterização (JIA *et al.*, 2007) (BINDER, 2009).

O LabMat da UFSC recentemente investigou as reações entre partículas de lubrificantes sólidos e matrizes à base de ferro. Os pós utilizados nestes trabalhos como responsáveis pelas fases lubrificantes no sinterizado foram: h-BN, MoS<sub>2</sub> e grafita. Quanto às pesquisas realizadas com h-BN, verificou-se que este composto tem baixa resistência ao cisalhamento e é insolúvel na matriz de ferro, o que dificultou a formação de pescoços entre as partículas de ferro durante a sinterização. Além disso, constatou-se que houve um incremento de densificação a verde com o aumento das pressões de compactação aplicadas e com o aumento de h-BN na formulação, sugerindo que as partículas de h-BN preenchem os vazios durante a etapa. Para melhorar a continuidade da matriz, utilizou-se a técnica de dupla compactação. Esta metodologia gerou incrementos de densificação e resistência à tração quando comparados aos compósitos produzidos por uma única compactação (HAMMES *et al.*, 2014). Observou-se também que a escoabilidade da mistura diminui, ou seja, o tempo de escoabilidade segundo a norma MPIF 04 cresce com o aumento do teor de h-BN (DA COSTA GONÇALVES; FURLAN; KLEIN, 2013). Estes altos tempos de escoabilidade foram causadores de problemas quando foram experimentados lotes industriais, porque não é viável tecnicamente produzir componentes por compactação utilizando um pó com um tempo maior que 32g/50s (MPIF, 2012a), pois além de reduzir a produtividade da fábrica, isto causa gradientes de densidade na peça e consequentes distorções durante a sinterização. Portanto, a conclusão geral destes estudos mostrou que o h-

BN contribui para a densidade a verde do compactado, e para o desempenho tribológico do material, no entanto, têm algumas desvantagens se forem levadas em conta a escoabilidade e o grau de sinterabilidade da liga.

Considerando que o ferro e o aço são os metais mais utilizados em todo o mundo e o MoS<sub>2</sub> um dos lubrificantes sólidos mais utilizados, MoS<sub>2</sub> foi outro lubrificante sólido investigado pelo grupo de pesquisa citado. Em um dos estudos, aço inoxidável 17-4 PH foi utilizado como a matriz do compósito, com MoS<sub>2</sub> adicionado por um processo de mistura antes do processo de moldagem por injeção. De acordo com os diagramas de Ellingham e como esperado, para temperaturas de sinterização acima de 650°C, os resultados confirmaram a decomposição de MoS<sub>2</sub> e a formação de outros sulfetos durante o ciclo de sinterização. Outrossim, ocorreu a dissolução do molibdênio resultante da decomposição de MoS<sub>2</sub>. A pesquisa concluiu que este método não é eficiente para obter propriedades tribológicas satisfatórias após a sinterização, pois não se tem mais a fase de lubrificante sólido depois do tratamento térmico (FURLAN *et al.*, 2012).

Além da forma que foi apresentada até o momento, em que lubrificantes sólidos são adicionados na composição do material no momento da mistura das ligas, existe a possibilidade de gerar partículas de lubrificante sólido somente durante a sinterização, ou seja, *in situ*, e um material precursor é necessário.

Nessa linha, uma pesquisa mostrou que é possível partículas de lubrificante sólido serem geradas *in situ* a partir de um precursor que não era lubrificante. Nesse caso, nódulos de grafita foram gerados somente durante a sinterização. Esta técnica de geração de lubrificantes sólidos *in situ* se justifica porque o processo convencional, o qual adicionaria grafita já durante a etapa de mistura, não permitiria uma alta resistência mecânica porque as lamelas de grafita cisalhariam facilmente durante a mistura, espalhando-se sobre os pós metálicos, causando uma descontinuidade excessiva da matriz e pobreza de contatos metal-metal. O precursor utilizado foi o carboneto de silício (SiC), o qual foi misturado com os pós metálicos. Portanto, devido à dissociação dessas partículas de carboneto de silício, foi formada uma fase de grafita arredondada, a qual atuou como lubrificante sólido, resultando em nódulos de grafita e uma solução sólida de Fe e Si. A rota tecnológica utilizada nesta pesquisa foi a moldagem de pós por injeção (BINDER, 2009). O SiC como precursor foi escolhido porque o silício difunde mais rápido do que o carbono para a matriz, o ferro, estabilizando a fase  $\alpha$  e blindando a difusão do carbono, o qual deveria permanecer e formar a fase lubrificante grafita, além de elevar a dureza da matriz por solução sólida de silício no ferro. Para isso ocorrer com sucesso, foi

importantíssimo o controle das transformações termodinâmicas durante a sinterização, definindo parâmetros adequados, visando evitar a formação de sílica como já abordado.

O termo "*in situ*" apareceu pela primeira vez na literatura em 2001. Naquele trabalho, a ideia principal foi estudar o comportamento de um material fabricado com a técnica de sinterização por fusão, para obter compósitos com matriz de ferro reforçados por VC (carbeto de vanádio) e por TiC (carbeto de titânio), os quais geraram fases auto-lubrificantes (grafita) *in situ* durante o tratamento térmico (STEPHEN; GATES, 2001).

Adicionalmente, posteriores investigações foram realizadas avaliando geração de partículas de lubrificantes *in situ*, visando o entendimento do comportamento dos materiais para avanços tribológicos (ZHOU; XIAO; LI, 2006) (JIA *et al.*, 2007). Além de estudos sobre a geração dos nódulos de lubrificantes sólidos puros, também foi investigado o comportamento tribológico do composto NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC gerado *in situ* a altas temperaturas (WANG *et al.*, 2008).

O grupo de pesquisa LabMat da UFSC também examinou materiais de matriz ferrosa contendo partículas de lubrificantes sólidos granuladas, ou seja, envolvidas por uma película polimérica. O objetivo da granulação foi otimizar a forma, a resistência e o tamanho das partículas de lubrificante sólido. Nesses trabalhos, foi buscada a combinação de alta resistência mecânica com elevada durabilidade tribológica no sinterizado final, já propondo as fases grafita e h-BN distribuídas ao longo de uma matriz metálica como lubrificantes sólidos (MONEGO, 2017).

Um outro trabalho recente investigou a formação de grafita turbostrática por meio de compósitos sinterizados produzidos pela rota de moldagem de pós por injeção. Na pesquisa foi estudada a influência do teor de material precursor da grafita turbostrática, a composição da matriz metálica e a temperatura de sinterização. Os resultados mostraram a alta capacidade de adaptação do projeto microestrutural em função dos requisitos necessários ao material. Ademais, os parâmetros de processamento otimizados produziram compósitos de matriz ferrítica com excelentes propriedades (BINDER *et al.*, 2015) (DE MELLO *et al.*, 2017).

Todos estes experimentos científicos são importantíssimos para desenvolver novos materiais, conhecer suas propriedades e sugerir novas aplicações, como os aços auto-lubrificantes. Uma das principais razões da existência de materiais auto-lubrificantes é exatamente o baixo nível de desgaste permitido para um sistema tribológico.

Os materiais produzidos por metalurgia do pó apresentam certa porosidade e com isto estão mais sujeitos ao desgaste que os materiais obtidos pela metalurgia convencional. Em

aplicações de deslizamento, quando ocorre uma falha de lubrificação e em consequência um contato metal-metal, os componentes sofrem desgaste. De acordo com Amsallem *et al.* (1973), no caso de uma falha no filme lubrificante, o atrito de um componente sinterizado com um contra corpo de aço leva ao desgaste crítico do componente. A maioria dos sistemas reais utiliza lubrificação, contudo o estudo do comportamento do desempenho dos materiais em deslizamento a seco fornece informações do comportamento tribológico em condições severas como, por exemplo, no início do movimento de mancais em que a lubrificação hidrodinâmica ainda não é totalmente efetiva. Além disto, ensaios de deslizamento a seco fornecem informações a respeito de deformação plástica no material responsável pelo desgaste adesivo, sempre presente em condições de lubrificação limite.

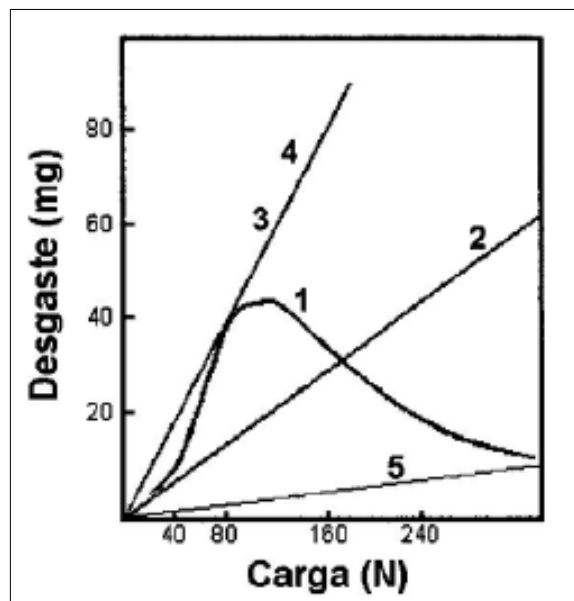
Nesta linha, Amsallem *et al.* (1973) estudaram o comportamento do desgaste a seco do ferro sinterizado em função da carga aplicada durante o ensaio. Eles ressaltaram a importância da formação de óxidos e a influência do ambiente sobre a formação dos mesmos durante o desgaste, estando os resultados sumarizados na Figura 12.

Na curva (1), com o ambiente ao ar, há um aumento do volume desgastado até uma carga de cerca de 80N e após isto uma redução no desgaste. Isto é explicado pela presença de uma mistura de óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em função da temperatura atingida até a carga de ensaio de 80N. À medida que é elevada a carga, a temperatura também se eleva, formando predominantemente uma camada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que é uma boa camada protetora durante o desgaste. Na curva (2), no meio nitrogênio, inerte, observa-se que à medida que a carga aumenta, o volume desgastado também aumenta, pois neste caso não há a formação da camada de óxidos. Nas curvas (3) e (4) o comportamento do desgaste é similar, sendo que o tipo de partícula abrasiva (hematita e magnetita) afeta de forma parecida o desgaste em função da carga aplicada. Finalmente, a curva (5) a qual possui uma camada homogênea de magnetita obtida por processo de ferroxidação encontrou-se um menor volume desgastado, claramente indicando que a oxidação, geralmente prejudicial a sinterizados, pode ser extremamente vantajosa dependendo da situação. Estes estudos são a base de uma prática industrial utilizada, em que o processo de oxidação do ferro superficial é forçado, comumente conhecido por “ferroxidação” ou simplesmente “ferrox”, via de regra utilizado para componentes destinados a aplicações tribológicas, como por exemplo em bielas ou em pistões de compressores herméticos.

Ainda abordando a questão do desgaste em materiais sinterizados, um outro estudo investigou o comportamento do deslizamento a seco de ferro puro sinterizado com ensaios em um tribômetro pino-sobre-disco instalado no interior de um microscópio eletrônico de varredura

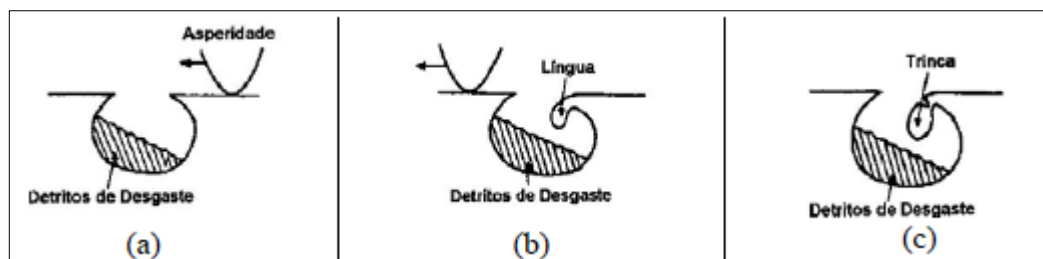
(MEV) e verificaram dois mecanismos de desgaste dependendo da pressão de contato aplicada: o primeiro mecanismo foi o de microcorte, ocorrendo principalmente em altas pressões de contato; o outro mecanismo de desgaste foi por delaminação, sobretudo em baixas tensões. Com isso foi evidenciada a necessidade de um certo nível de porosidade superficial visando na produção e aprisionamento dos fragmentos de desgaste. O referido mecanismo de preenchimento dos poros devido aos detritos do desgaste pode ser visualizado na Figura 13.

Figura 12 – Desgaste após 60 minutos em função da carga: (1) ferro sinterizado, ambiente: ar; (2) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio; (3) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio com partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (4) ferro sinterizado, ambiente: nitrogênio com partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (5) ferro sinterizado e oxidado a vapor, ambiente: nitrogênio.



Fonte: (AMSALLEM *et al.* 1973)

Figura 13 – Representação esquemática do processo em que detritos de desgaste são formados na aresta de um poro aberto, sendo: (a) uma asperidade deslizando sobre um poro idealizado contendo detritos alojados em seu interior; (b) uma saliência forma-se na aresta do poro; (c) repetidas movimentações da asperidade resultam em uma extensão da saliência, até a nucleação de uma trinca culminando com o provável alojamento do detrito no poro (LIM; BRUNTON, 1989).



Fonte: (LIM; BRUNTON, 1989).

Além disso, também fica claro que o material deve possuir resistência ao escoamento, resistência à tração e dureza adequadas para reduzir o desgaste abrasivo e, assim, aumentar a

sua vida útil. Este exemplo prova como é vital conhecer as propriedades de um material antes de sugerir a sua especificação para uma dada aplicação em componente mecânico de engenharia.

Ao lado de experimentos científicos, em um passado recente foi realizada uma tentativa de empregar materiais auto-lubrificantes a seco para a produção de bielas em escala industrial, entretanto o projeto teve a referida etapa reprovada por alguns problemas relacionados ao processo, tais como: baixa escoabilidade da liga, gerando perda de produtividade e distorções durante a sinterização devido aos gradientes de densidade; oxidação do pó ferro-silício, aumentando a dureza da matriz por permitir uma maior solubilização do carbono para a mesma.

Logo, esta breve revisão sobre materiais auto-lubrificantes a seco mostra que existe uma oportunidade em desenvolver uma metodologia para a aplicação na indústria de componentes sinterizados desenvolvidos em laboratório. Ao mesmo tempo, sabe-se que para conseguir êxito é muito importante que haja flexibilidade operacional para a execução das atividades, a qual foi possível na planta piloto que instalada recentemente no LabMat, crucial para o desenvolvimento dessa pesquisa.

## 2.3 INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

De acordo com o Manual de Oslo (OECD; EUROSTAT, 2005), uma inovação tecnológica em produto é a implementação e comercialização de uma melhoria na performance característica, objetivando um novo serviço ao consumidor final.

Nesta secção serão abordados tópicos do processo de desenvolvimento e transferência tecnológica entre universidades e empresas no Brasil, será detalhado o conceito de nível de maturidade tecnológica e, finalmente, uma metodologia para o desenvolvimento de produto será brevemente elucidada, o DFSS, conceitos e ferramentas utilizadas nesta pesquisa.

### 2.3.1 Processo de transferência tecnológica

Atualmente, a inovação tecnológica é uma prática obrigatória para empresas que buscam a perpetuação no mercado. Organizações que não inovam tendem a extinguir-se a médio e longo prazo devido à concorrência. Portanto, para obter sucesso, é necessário o perene investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação (P,D&I). Contudo, não basta apenas inovar, é necessário agilidade e baixos custos ao desenvolver novos produtos e serviços. Objetivando

melhorar a taxa de sucesso da inovação de produtos, empresas procuram aprimorar e aplicar novos conceitos no campo da gestão tecnológica.

Existem vários ambientes capazes de gerar inovações tecnológicas. Geralmente, as inovações radicais estão ligadas a companhias iniciantes, e não às estabelecidas. A tendência das principais empresas de reforçar e aperfeiçoar tecnologias maduras e sua incapacidade de detectar novas tecnologias sucessoras no devido tempo são a principal razão para essas organizações perderem sua posição dominante no mercado (CHRISTENSEN, 2012). Kodak, Xerox e Tectoy, por exemplo, passaram por isto ao longo da história.

Parceria entre três componentes: Universidade, Indústria e Governo (UIG), ou parceria público privada (PPP), é um dos conceitos usados para definir o nível de tecnologia em um país. “Sistemas de hélice tripla” são compostos por esses três componentes, incluindo a relação entre eles e as suas funções (RANGA; ETZKOWITZ, 2013). No Brasil, existem vários órgãos para fomentar a formação de sistemas tripla hélice, como BNDES, FINEP e FAPESC.

Entretanto, um problema enfrentado por universidades é que os projetos de aplicação de novos materiais em componentes de engenharia são contratados e executados, porém não conseguem atingir a escala industrial (SECUNDO; DE BEER; PASSIANTE, 2016). O maior obstáculo é a indisponibilidade de execução de uma etapa crucial no desenvolvimento de um novo produto: o “escalonamento”, “cabeça de lote” ou “lote piloto”. Sem esta etapa, é impossível validar e aprovar o produto desenvolvido e laboratório.

Quando o escopo de um projeto de um novo material chega ao fim em uma universidade, geralmente tem-se uma rota de processo desenvolvida a nível de laboratório, são realizados vários tipos de técnicas de caracterizações (microestruturais, mecânicas, tribológicas, corrosivas) visando conhecer as suas propriedades, no entanto não se consegue aplicar o promissor material em um componente final justamente devido à dificuldade de realizar a etapa de escalonamento.

Dificultando ainda mais o atingimento de novos materiais no mercado, uma característica é que os materiais estão na base da cadeia de valor de um produto. Por este motivo o valor percebido pelo consumidor final não é tão claro, por exemplo, quando comparado à inovação de um produto eletrônico com novos atributos e funcionalidades fabricado com um material já conhecido na engenharia. Isso faz com que os consumidores finais, que são os grandes demandantes do mercado, explorem mais os produtos com novas funcionalidades do que os produtos com novos materiais (MAINE; PROBERT; ASHBY, 2005).

Sobre isto, a Figura 14 destaca os tipos de projeto que devem ser entregues com sucesso para que um novo material atinja o consumidor final, desde a geração de hipóteses, passando pelo desenvolvimento de produto. Ou seja, o projeto de um novel material é diferente do projeto de desenvolvimento de produto que aplicará aquele dado material, que são dois projetos distintos em relação à fase da implementação industrial do novo material por meio daquele produto entrante no mercado.

Figura 14 – Tipos de projetos para que um novo de material de engenharia atinja o mercado consumidor incorporado a um produto.



Fonte: Autoria própria.

A natureza radical do desenvolvimento de novos materiais requer que inicialmente a estratégia comercial seja de um “projeto empurrado” pelas universidades (como ocorreu com a fibra de Kevlar) porque muitos consumidores de mercados potenciais não percebem utilidade inicialmente (MAINE; GARNSEY, 2006).

Devido a tudo isso, este trabalho propõe elevar o nível de maturidade de um material conhecido a nível de laboratório, por meio do escalonamento em equipamentos de posse do LabMat, sobretudo para investigar a etapa de sinterização do material auto-lubrificante objeto da pesquisa, tornando-o mais robusto e com isso mais fácil de ser aprovado em uma etapa industrial posterior.

Finalmente neste raciocínio, nos recentes anos, o LabMat inclusive começou a gerar *spin-offs* a partir de pesquisas relacionadas a materiais de engenharia, tanto de cunho de processamento e desenvolvimento de novos materiais quanto de cunho de propriedade intelectual, o que contribui fortemente para o desenvolvimento dos alunos e colabora para que a missão do laboratório seja satisfatoriamente atingida.



### 2.3.2 Nível de maturidade tecnológica

O nível de maturidade tecnológica (ou *technology readiness level – TRL*) foi uma ferramenta criada pela *National Aeronautics and Space Administration (NASA)*, e depois normatizado pela *International Organization for Standardization (ISO)*, para estimar a maturidade tecnológica de componentes em desenvolvimento antes de aplicá-los em um produto final, seja satélite, foguete, ou quaisquer produtos, sendo que seus níveis variam de 1 a 9 e quanto maior o nível, mais madura é a determinada tecnologia. A Tabela 4 sumariza os níveis, a descrição, a atividade, o foco e a escala (ISO, 2013). A metodologia foi muito bem aceita e hoje atua nas mais diversas áreas do desenvolvimento tecnológico, sendo inclusive critério para aprovação de projetos de subvenção entre órgãos de fomento, setor privado e ICTs. Considerando o presente projeto, pode-se afirmar que o nível de maturidade tecnológica da linha de pesquisa de materiais auto-lubrificantes na UFSC é 4 (validação funcional de componentes em laboratório).

Tabela 4 – Classificação do nível de maturidade tecnológica.

TRL	Descrição	Atividade	Foco	Escala
1	Princípios básicos observados e reportados	Levantamento bibliográfico	Comportamento, propriedades essenciais	NA
2	Formulação de conceitos tecnológico e/ou de aplicação	Levantamento bibliográfico e simulações	Princípios científicos da aplicação	NA
3	Estabelecimento de função crítica de forma analítica ou experimental e/ou prova de conceito	Verificação das premissas do TRL 2	Funções críticas dos componentes individuais	NA
4	Validação funcional dos componentes em ambiente de laboratório	Validação; Levantamento; Simulação	Funcionalidades básicas; Requisitos gerais p/ aplicação; interface entre componentes	Laborat.
5	Validação das funções críticas dos componentes em ambiente relevante	Validação	NA	Planta piloto
6	Demonstração de funções críticas do protótipo em ambiente relevante	Simulação; Demonstração	Desempenho da tecnologia e viabilidade de fabricação	Planta demonstr.
7	Demonstração de protótipo do sistema em ambiente operacional	Demonstração	Atingimento dos requisitos operacionais e especificações	Real
8	Sistema qualificado e finalizado	Qualificação	NA	NA
9	Sistema operando e comprovado em todos os aspectos	Comercialização	NA	NA

Fonte: Adaptado de (ISO, 2013).

### 2.3.3 Design for six sigma

Ter o foco no cliente é algo pregado desde os sistemas Toyota de produção, ou filosofia

*Lean* (WELO; RINGEN, 2016). No caso de novos materiais, é muito importante que os esforços de P&D sejam direcionados às necessidades de produto e mercado, e não a necessidades tecnológicas que o P&D julga interessante dominar. Isto vale ainda mais para o caso de novos materiais (KIM, 2016).

Nesse cenário, uma metodologia utilizada para o desenvolvimento de novos produtos é o *Design for Six Sigma* (DFSS), um método que surgiu na década de 1990, na General Eletric, e que utiliza técnicas de prevenção de problemas nas fases iniciais do desenvolvimento, como foco em: entender o que o cliente quer (*voice of customer*), entender as necessidades do negócio, entender as funções do produto e suas inovações, realizar previsões de desempenho, dar robustez ao projeto, gerenciar a variação e viabilizar a manufatura. Existem cinco passos para a sua implementação: identificar, definir, desenvolver, otimizar e verificar (PATIL; PAUL; ANDHALE, 2013).

Esta metodologia é importante porque quando uma organização embarca em um determinado projeto, o objetivo principal é satisfazer o cliente e, logo, precisa atender aos seus requisitos. O DFSS é uma maneira de garantir que o produto atenda ao especificado, abrangendo todos os aspectos do *design* do produto, desde a definição do conceito, definição crítica de requisitos, otimização do *design* e o item mais importante de todos, a qualidade (RAFIQUE, 2013).

Na técnica do DFSS é comum o emprego de métodos estatísticos para planejar os experimentos (*design of experiments* – DoE). A ideia de realizar um DoE é reduzir o número total de experimentos a serem executados para o desenvolvimento de um projeto. Dentre os tipos de DoE mais utilizados e suas variações, podem ser citados o de mistura, o de otimização, o de Taguchi e o de fatorial completo. Detalhando um pouco este último, existe o fatorial com três variáveis de influência e com dois níveis cada, ou seja:  $2^3$ . Este modelo de DoE pode ser representado por um cubo, onde cada vértice do cubo representa uma combinação de parâmetros, de modo que com 8 experimentos seja possível verificar a influência de cada parâmetro no fenômeno experimentado. Aprimorando este modelo, pode-se adicionar um ponto central ao cubo, realizando um também teste com os valores médios para cada variável de influência. Ademais, caso os dados não sejam robustos a ponto de validar o modelo experimentado, pode-se adaptá-lo com o método do central composto, em que cada face do cubo pode ter um novo ponto gerando mais 6 combinações de variáveis de influência, garantindo mais robustez ao retratar o fenômeno (MONTGOMERY, 2012).

Esse trabalho planejou os experimentos utilizando o conceito do DoE fatorial completo,

justamente para reduzir a quantidade de exames e, logo, o orçamento e o cronograma, além de fazer interações com clientes em potencial tendo em vista a aplicação do material em componentes de engenharia, obedecendo as boas práticas sugeridas pelo *DFSS*.

### 3 OBJETIVOS

Esta seção apresentará os objetivos a serem atingidos neste trabalho. Inicia trazendo e justificando o objetivo geral e posteriormente elenca os objetivos específicos.

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo desta pesquisa é desenvolver uma metodologia para que um material sinterizado consiga romper a barreira entre a escala laboratorial e industrial, focando em uma correlação entre parâmetros de sinterização, para que nos próximos projetos seja possível especificar as propriedades mais relevantes para uma dada aplicação, além de extrapolar resultados já na etapa de laboratório, para evitar problemas tardios em lotes piloto.

A justificativa disto é permitir a obtenção de um elevado grau de confiabilidade nos experimentos realizados no laboratório tendo em vista as alterações existentes nos diferentes sistemas termodinâmicos encontrados em equipamentos com capacidade e tecnologia laboratorial *versus* industrial. Logo, o mapeamento destas diferenças e dos resultados provocados pelas mesmas, permite a criação de uma metodologia padrão por correlação e extrapolação de parâmetros para as futuras linhas de pesquisa na tecnologia de materiais sinterizados, contribuindo para aumentar a velocidade de implementação de novos materiais de engenharia na indústria.

Um pouco diferente da maioria dos trabalhos relacionados à Ciência e Engenharia dos Materiais, quando novos materiais são desenvolvidos praticamente desde a geração de hipóteses, como nesse trabalho a ideia é realizar o escalonamento de um material de engenharia, um pressuposto é que antes de tal incremento tecnológico já exista uma série de ligas desenvolvidas até um certo ponto para que seja realizada uma seleção visando o escalonamento.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho possui os seguintes objetivos específicos considerando o material compósito auto-lubrificante selecionado:

- a) Estabelecer uma metodologia para escalonamento de materiais de engenharia, visando acelerar a implementação de novos materiais na indústria;
- b) Tendo em vista os custos da escala industrial, a partir de resultados prévios em

laboratório, criar uma matriz de otimização para definir uma combinação de parâmetros visando a sinterização de lote de centenas de peças em forno industrial, para correlacionar os diferentes sistemas termodinâmicos em função da escala;

- c) Entender a evolução microestrutural e correlacioná-la com propriedades mecânicas (LE e dureza), tribológicas (durabilidade, coeficiente de atrito, taxa de desgaste) aferidas nos diferentes sistemas termodinâmicos para estudar o efeito do fator escala;
- d) Comparar os resultados tribológicos obtidos em função da escala de sinterização com soluções tecnológicas atuais.

## 4 METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO

Neste capítulo serão abordados inicialmente alguns conceitos básicos que suportarão a continuidade da pesquisa. Posteriormente, será detalhada a estratégia de desenvolvimento empregada com vistas ao atingimento dos objetivos propostos.

### 4.1 CONCEITOS BÁSICOS PARA O DESENVOLVIMENTO

O presente assunto faz parte de um conjunto de temas que constituem uma linha de pesquisa do LabMat, que pretende desenvolver materiais metálicos que possuem específico comportamento tribológico, atendendo as demandas científicas e tecnológicas da sociedade para a redução do consumo de energia, redução do atrito, desgaste. Isto implica em desenvolver materiais auto-lubrificantes a seco com melhores propriedades mecânicas e melhor performance tribológica do que os atualmente disponíveis. Isto parece possível pela implementação simultânea de vários requisitos, utilizando os conhecimentos mais avançados de tribologia e as técnicas mais avançadas de processamento e caracterização de materiais a partir de matéria-prima na forma de pó hoje disponíveis.

Estes requisitos podem ser agrupados em dois conjuntos principais como segue:

- a) Otimização da microestrutura do compósito de forma a obter um elevado grau de continuidade da matriz metálica, que é a fase que confere a resistência mecânica ao compósito;
- b) Propriedades mecânicas (dureza, resistência mecânica e ao desgaste) das matrizes metálicas selecionadas para o compósito com fase de lubrificante sólido incorporada ao volume.

Para a otimização da microestrutura do compósito os seguintes aspectos devem ser considerados:

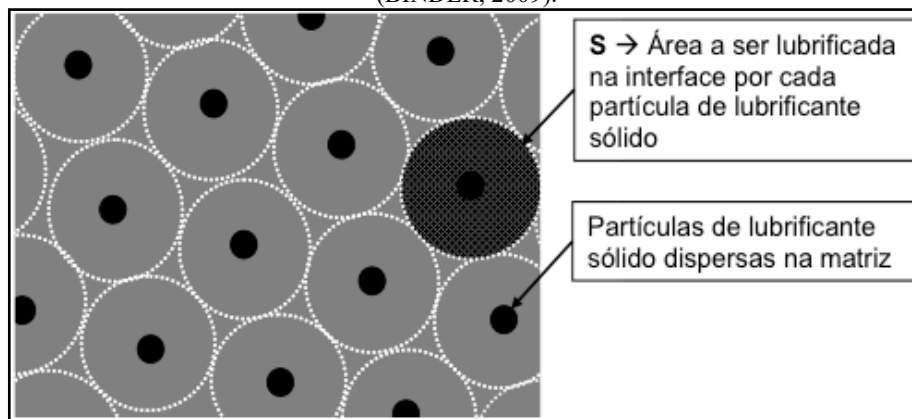
- i) Livre caminho médio entre as partículas de lubrificante sólido;
- ii) Tamanho e distribuição de tamanho das partículas de lubrificante sólido;
- iii) Teor de lubrificante sólido.

Certamente existe um tamanho ideal das partículas dispersas, bem como, um livre caminho médio ideal entre elas que permite a obtenção de uma matriz metálica completamente contínua, resultando na melhor combinação entre coeficiente de atrito e resistência mecânica que irá depender das condições de processamento. Assim, a tarefa de desenvolver o material que possua ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica é interdisciplinar e não requer apenas conhecimentos de ciência dos materiais e metalurgia do pó,

mas também de comportamento tribológico e mecânico de materiais. Um requisito indispensável é que se forme uma tribocamada na superfície do material capaz de evitar contato metal-metal e gerando com isto baixo coeficiente de atrito.

Anteriormente à etapa experimental é necessária a definição do modelo microestrutural do compósito, mirando o melhor desempenho tribológico e mecânico, baseado em informações existentes na literatura e adquiridas ao longo do tempo pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais da UFSC. A Figura 15 mostra, esquematicamente, a situação ideal desejada.

Figura 15 - Modelo idealizado da microestrutura de um compósito com fase de lubrificante sólido volumétrico. Fonte: (BINDER, 2009).



Fonte: Adaptado de (BINDER, 2009).

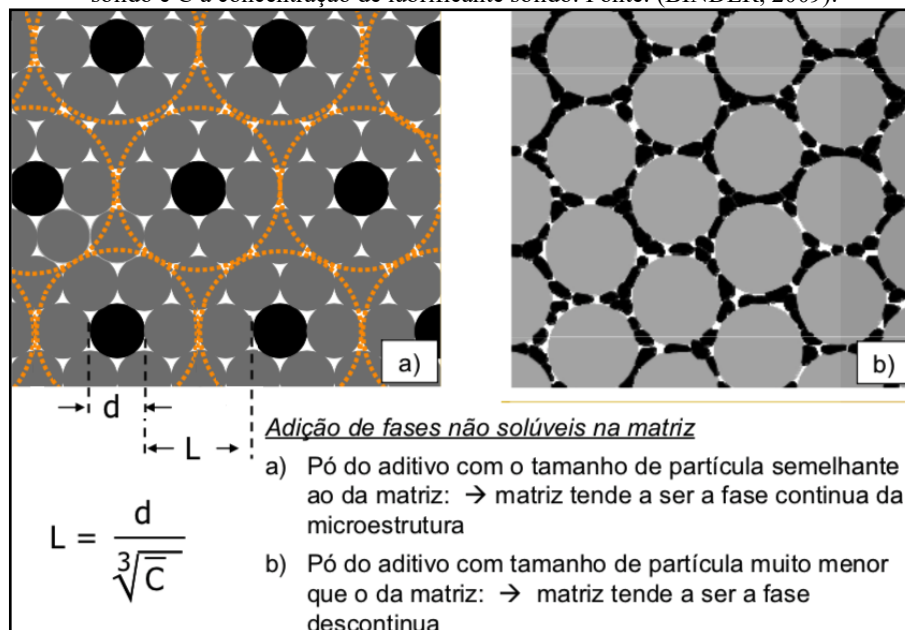
Conforme mostrado na Figura 15, teoricamente, uma distribuição do lubrificante sólido com um livre caminho médio o mais regular possível é desejável. Isto implica na utilização de partículas de lubrificante sólido, na medida do possível com uma distribuição de tamanho de partícula mono modal e relativamente estreita.

No modelo apresentado na Figura 15, cada partícula de lubrificante sólido deve fornecer o lubrificante necessário para a lubrificação de uma área bem definida da interface a ser lubrificada.

A quantidade relativa (% volume) da fase lubrificante sólido deve ser mantida tão baixa quanto possível a fim de minimizar a interrupção da matriz metálica, que possui a função de prover a resistência mecânica do compósito. Parece ser possível atingir coeficientes de atrito suficientemente baixos (em função do sistema tribológico) mesmo com uma baixa quantidade de lubrificante sólido em um compósito em que todos os parâmetros microestruturais e as propriedades mecânicas da fase matriz encontram-se otimizados em termos de conhecimento tribológico. Claro que o coeficiente de atrito também depende do tipo particular de lubrificante sólido utilizado.

Conforme proposto no modelo mostrado esquematicamente na Figura 15, a fase dispersa deve ser completamente descontínua. Para que isso ocorra, o tamanho das partículas do pó aditivo lubrificante sólido deve ser compatível ao tamanho de partícula do pó da matriz. Quando o tamanho de partícula da fase insolúvel misturada for muito menor do que o tamanho de partícula do pó da matriz, a fase insolúvel adicionada na matriz vem a se constituir na fase contínua da mistura. Isto deve ser evitado, pois a matriz metálica deve ser a fase contínua para conferir suficiente resistência mecânica, bem como adequado comportamento tribológico ao compósito. Utilizando partículas de pó da fase lubrificante sólido que possuem tamanho muito maior que as partículas de pó da fase matriz, tem-se a um livre caminho médio excessivamente grande. Além disso, devido à grande diferença de tamanho, poderão ocorrer problemas de retração anisotrópica comprometendo a estabilidade dimensional do componente, uma vez que este material será sinterizado. A Figura 16 mostra as duas situações extremas.

Figura 16 - Influência do tamanho das partículas do aditivo insolúvel sobre o grau de continuidade da matriz. a) modelo ideal; b) modelo indesejável. Sendo L o livre caminho médio, d o diâmetro médio da partícula de lubrificante sólido e C a concentração de lubrificante sólido. Fonte: (BINDER, 2009).



Fonte: Adaptado de (BINDER, 2009).

Além da microestrutura do compósito, sua resistência e seu comportamento tribológico dependem das propriedades intrínsecas da matriz metálica. Quanto às propriedades mecânicas da matriz metálica, para que o material compósito possua elevada resistência, é necessário que a resistência intrínseca da fase matriz também seja elevada. Além disso, a matriz metálica do compósito necessita ser suficientemente dura para evitar a ocorrência de microdeformação



plástica por atrito e desgaste sob operação. O fluxo de massa que ocorre por deformação plástica cobre gradualmente as partículas de lubrificante sólido, interrompendo o fornecimento de lubrificante sólido para a interface. Conseqüentemente, a lubrificação será deficiente e o coeficiente de atrito aumenta.

Para incorporar partículas de lubrificante sólido no volume de um material, teoricamente existem três possibilidades:

a) Produzir o material compósito a partir de matéria-prima na forma de pó e misturar partículas de lubrificantes sólidos não solúveis e não reativas com os pós que formam a matriz do compósito;

b) Produzir o material compósito a partir de matéria-prima na forma de pó e misturar partículas de lubrificantes sólidos solúveis com os pós que formam a matriz do compósito, porém adicionando algum elemento de liga para mitigar a solubilidade dos lubrificantes sólidos na matriz;

c) Gerar as partículas de lubrificante sólido no interior do material por precipitação ou por reação entre componentes, mediante um tratamento térmico ou durante a sua fabricação primária (processo de fabricação primária).

Nesta pesquisa optou-se pelas alternativas a) e b), ou seja, produzir o material compósito a partir de matéria prima na forma de pó, misturando partículas de lubrificantes sólidos solúveis (grafita) e não solúveis (h-BN) com a matriz. Para otimizar a situação da solubilidade das partículas lubrificantes sólidas reativas com a matriz, foi adicionado um elemento de liga (Si) para reduzir essa solubilização.

Uma partícula de lubrificante sólido inerte ao ferro que pode ser incorporada ao sinterizado é o h-BN. Existem outras partículas que são lubrificantes sólidos e que são facilmente solubilizadas por uma matriz de ferro, como é o caso do carbono em forma de grafita e do bissulfeto de molibdênio. Em elevadas temperaturas estes compostos são dissolvidos pela matriz e perdem o atributo de lubricidade. A fim de contornar o problema no caso da grafita, pode ser adicionado algum elemento de liga para blindar de alguma forma a solubilização das partículas de lubrificantes sólido para a matriz. Para conseguir tal efeito, estes elementos de liga devem ser estabilizadores da fase  $\alpha$  do ferro em altas temperaturas, fase na qual a solubilidade do carbono é irrisória comparando à fase austenita, o que contribui para a manutenção do carbono em forma de grafita. Exemplos de elementos químicos estabilizadores da fase  $\alpha$  do ferro são o silício e o fósforo, nesta pesquisa sendo utilizado o silício na liga visando blindar a difusão do carbono para a matriz.

Em operação, ou seja, em movimento relativo a outro corpo, esse material proporciona a formação de uma tribocamada de lubrificante sólido na interface dos materiais proveniente da fase de lubrificante sólido, impedindo o contato direto entre as superfícies promovendo baixo coeficiente de atrito e baixa taxa de desgaste, conferindo uma maior durabilidade ao tribossistema.

Cabe ressaltar que o alcance destas propriedades está diretamente relacionado aos parâmetros, escala e qualidade dos equipamentos de processo. O LabMat já conseguiu comprovar todos os conceitos relatados e atingir as propriedades requeridas em escala laboratorial. Na sequência será apresentado como esta pesquisa planeja replicar os experimentos para atingir os mesmos resultados a nível industrial, focando sobretudo nos fatores de influência na etapa de sinterização.

## 4.2 ESTRATÉGIA DE DESENVOLVIMENTO

A meta desta pesquisa foi desdobrada em alguns objetivos específicos para auxiliar a proposta da estratégia de desenvolvimento que será agora detalhada.

A metalurgia do pó convencional possui como principais etapas de processo: mistura, compactação, sinterização e pós processamento. Nesta tese, o foco é analisar o desenvolvimento microestrutural e, conseqüentemente, as propriedades do sinterizado auto-lubrificante em função das variações na etapa de sinterização e em diferentes níveis de escala de produção.

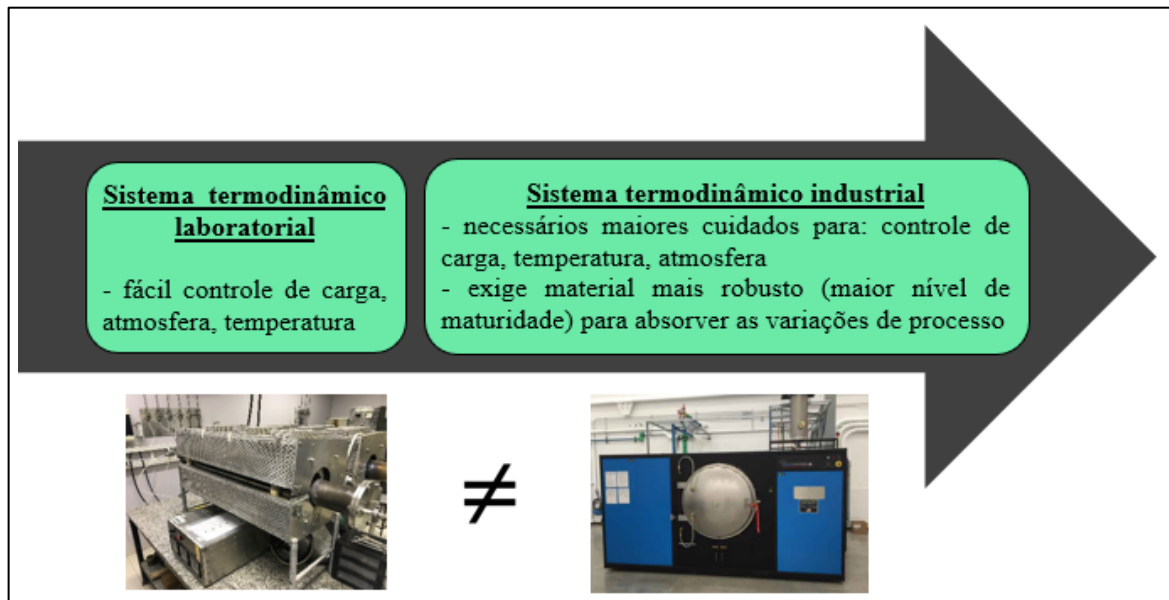
Didaticamente, as escalas foram divididas em dois níveis, que também podem representar dois diferentes sistemas termodinâmicos: laboratorial e industrial, sendo que para ambas as escalas os tratamentos térmicos foram executados em fornos a batelada. A nível laboratorial, é mais fácil de controlar as condições de operação, controle este que dificilmente é replicável em uma fábrica por questões de tempo, custo e da própria tecnologia embarcada nos equipamentos.

Deste modo, para que os materiais desenvolvidos no laboratório se tornem apropriados ao ambiente industrial, é necessário um delineamento dos parâmetros de processo, sendo que todas as etapas do processo são influenciadas em função da escala de produção. Sobre isso, a Figura 17 traz alguns aspectos a serem considerados devido ao efeito escala concernentes à etapa de sinterização.

Estes aspectos foram levantados com base em uma tentativa de escalonamento da tecnologia desenvolvida previamente em laboratório com equipamentos de maior capacidade produtiva, bem como com base em análises e caracterizações dos componentes processados e

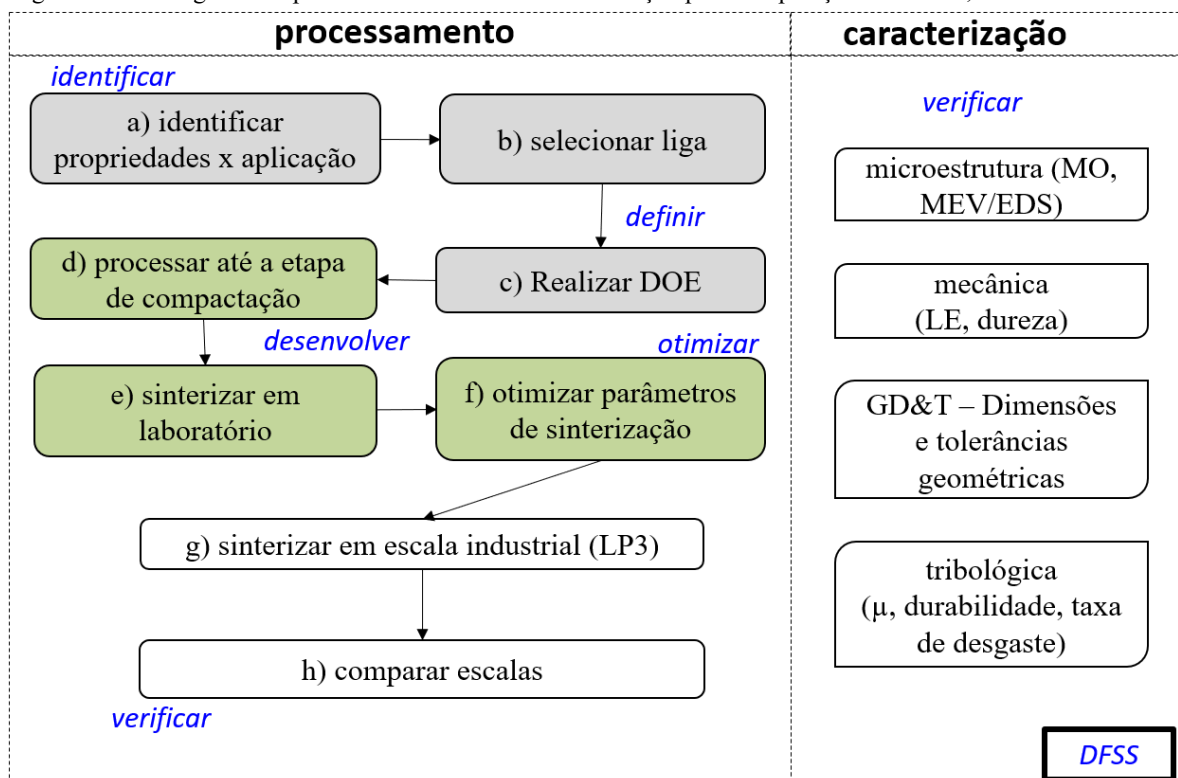
por meio de pesquisas bibliográficas. A Figura 18 exibe a sequência de etapas de processamento e caracterizações empreendidas para satisfazer os objetivos do presente trabalho, planejadas com base no DFSS.

Figura 17 – Sistemas de desenvolvimento.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Fluxograma de processos e técnicas de caracterização para comparação de escalas, com base no DFSS.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado no fluxograma da Figura 18, a metodologia de trabalho está baseada na ferramenta DFSS, a qual impõe as etapas de identificar, definir, desenvolver, otimizar e verificar. Esta técnica auxiliou na montagem do fluxograma, o qual foi planejado de forma pensada para viabilizar a replicação do modelo em futuras pesquisas e inovações tecnológicas na área de materiais. Além disso, as cores das caixas da Figura 18 representam a divisão das etapas de desenvolvimento da pesquisa, sendo que existiram 3 no total, de acordo com o que segue:

- Etapa 1 (caixas da Figura 18 com fundo cinza):
  - a) identificar as propriedades que cada liga possui e correlacioná-las com a aplicação;
  - b) definir ou selecionar a melhor liga;
  - c) realizar DoE;
- Etapa 2 (caixas da Figura 18 com fundo verde):
  - d) processar amostras até a etapa de compactação;
  - e) sinterizar em forno a batelada em escala laboratorial;
  - f) otimizar parâmetros de sinterização visando ciclo em maior escala;
- Etapa 3 (caixa da Figura 18 com fundo branco):
  - g) processar em forno industrial a batelada;
  - h) comparar as escalas.

A seguir, cada etapa do fluxograma do processamento será detalhada.

## 4.2.1 Etapa 1

### 4.2.1.1 Identificação das propriedades *versus* aplicação

Segundo o DFSS, o primeiro passo deve ser a identificação dos clientes, sendo neste caso os profissionais especialistas das áreas relevantes ligadas ao desenvolvimento do trabalho. Afinal, os clientes são uma fonte de conhecimento que ajudarão a identificar os requisitos do material e consequentemente direcionar a pesquisa. Logo, inicialmente foram levantadas as áreas chave e depois definido quem seriam os profissionais a serem entrevistados para a coleta de informações e posterior proposta de requisitos para o material.

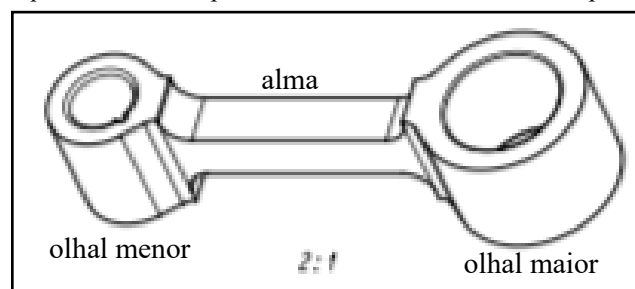
A primeira etapa foi baseada em entrevistas com especialistas para a coleta de informações relevantes, a fim de ouvir, entender e organizar as suas principais necessidades. Esta técnica também é sugerida pelo DFSS e é conhecida por *Voice of Customer* (VOC).

Segundo a metodologia DFSS, após a listagem do VOC, é necessário quantificar os requisitos qualificados, ou seja, transformar as informações coletadas pelas respostas dos clientes em números. Para isso, foi realizada uma segunda rodada de conversas precisamente para estimar estes números e viabilizar o levantamento de requisitos do compósito. Com isso, tais números foram confrontados com as propriedades de um portfólio de ligas desenvolvidas pelo LabMat para a seleção da liga mais apropriada para o desenvolvimento do projeto e do material.

Para materializar a coleta de informações com os clientes, foi escolhido um componente mecânico de compressor, uma biela, sendo um produto largamente conhecido no ramo da metalurgia do pó, fabricado por compactação mecânica e que facilitou a linha de raciocínio durante as entrevistas e consequentemente obtenção das respostas. Ela foi escolhida devido ao nível de criticidade intrínseco considerando o projeto do seu ferramental, sua fabricação em escala industrial, bem como sua atuação em um compressor hermético, sobretudo quanto aos esforços mecânicos submetidos e aos requisitos tribológicos imperativos como baixos atrito e desgaste.

Adicionalmente, a motivação para a escolha desta peça é a análise do desempenho do material por meio de uma biela escalonada com material auto-lubrificante a seco, em futuras pesquisas, sem a necessidade de tratamentos superficiais posteriores, como nitretação ou DLC. O intuito de fabricar esta biela com material auto-lubrificante é substituir o estado da técnica dos produtos de uma empresa parceira do LabMat, em que há o tratamento de ferroxidação e está sendo estudada a implantação de uma camada de nitretação na superfície de material ferroso para o mesmo componente. Porém, caso aprovada a rota proposta por esta pesquisa, o custo do processo tende a cair porque não será mais necessária a etapa de tratamento superficial e todos os processos adicionais mandatórios devido aos tratamentos citados de ferroxidação e nitretação. O referido componente mecânico possui a geometria como mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Desenho esquemático do componente mecânico biela, selecionado para as discussões do VOC.



Fonte: Autoria própria.

## 4.2.1.2 Seleção da melhor liga

O LabMat possui centenas de tipos de ligas de material auto-lubrificante a seco desenvolvidas em nível laboratorial. Dentre estes tipos, escolheu-se uma tabela considerando ligas desenvolvidas por compactação e com lubrificante sólido disperso no volume do material, considerando as seguintes especificações: densidade aparente e escoabilidade como propriedades tecnológicas; densidade a verde, densidade sinterizado, tensão de escoamento, tensão máxima, módulo elástico e dureza Brinell para propriedades mecânicas; coeficiente de atrito e durabilidade ao ar como propriedades tribológicas. Todas estas propriedades assim como as composições químicas e os custos relativos para cada uma das ligas estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Portfólio de ligas auto-lubrificantes desenvolvidas pelo LabMat.

Liga	custo relativo (R\$)	%m Fe	%vol hBN	%vol C	%m Si	%m Ni	d aprt (g/cm <sup>3</sup> )	escoab. (s)	d verde (g/cm <sup>3</sup> )	d sint (g/cm <sup>3</sup> )	módulo elástico (GPa)	LE (MPa)	Lmáx (MPa)	Along (%)	Dureza (HB5)	μ ao ar	Durabldd ar (N.m)
BL01	0,019	bal.	1,00	4,00	0,00	0,00	2,86	37,35	6,62	6,67	75,73	91,33	100,07		51,67	0,10	1111,93
BL02	0,030	bal.	1,75	3,25	0,00	0,00	2,90	32,95	6,67	6,51	67,99	81,23	86,08		57,77	0,15	35,81
BL03	0,038	bal.	2,50	2,50	0,00	0,00	2,86	33,25	6,67	6,75	60,71	66,33	66,42		55,87	0,18	236,72
BL04	0,021	bal.	1,00	6,50	0,00	0,00	2,71	40,09	6,54	6,55	48,73	54,60	58,53		56,33	0,12	2083,89
BL05	0,031	bal.	1,75	5,75	0,00	0,00	2,74	37,06	6,54	6,50	47,73	57,34	59,76		52,80	0,15	1505,05
BL06	0,041	bal.	2,50	5,00	0,00	0,00	2,79	33,39	6,46	6,52	47,14	58,93	56,65		55,57	0,15	972,33
BL07	0,023	bal.	1,00	9,00	0,00	0,00	2,68	59,38	6,41	6,51	106,10	215,00	263,87	0,94	102,13	0,10	7290,66
BL08	0,033	bal.	1,75	8,25	0,00	0,00	2,70	47,58	6,48	6,41	98,87	200,25	208,08	0,53	93,73	0,12	4623,06
BL09	0,043	bal.	2,50	7,50	0,00	0,00	2,62	51,14	6,52	6,52	35,86	47,50	50,75		52,30	0,13	4525,95
BL10	0,023	bal.	1,00	4,00	0,61	0,00	2,85	35,41	6,65	6,52	107,03	293,42	301,51		124,67	0,50	0,42
BL11	0,032	bal.	1,75	3,25	0,63	0,00	2,91	31,67	6,61	6,57	101,10	42,25	213,43		118,33	0,50	16,89
BL12	0,042	bal.	2,50	2,50	0,63	0,00	2,92	31,37	6,69	6,53	112,17	240,23	210,53		99,73	0,50	35,64
BL13	0,025	bal.	1,00	6,50	0,60	0,00	2,78	36,70	6,55	6,41	97,44	230,35	243,87	0,57	102,37	0,11	1282,96
BL14	0,035	bal.	1,75	5,75	0,60	0,00	2,80	34,92	6,54	6,39	96,48	219,49	239,59		100,30	0,15	1054,93
BL15	0,045	bal.	2,50	5,00	0,60	0,00	2,81	34,50	6,51	6,41	92,79	188,67	191,72		108,33	0,19	389,58
BL16	0,026	bal.	1,00	9,00	0,58	0,00	2,68	41,06	6,49	6,39	88,72	194,43	224,72	0,86	96,97	0,10	8033,84
BL17	0,037	bal.	1,75	8,25	0,58	0,00	2,69	42,10	6,42	6,28	83,64	152,05	164,93	0,54	88,73	0,09	6375,04
BL18	0,047	bal.	2,50	7,50	0,58	0,00	2,69	39,28	6,50	6,26	76,58	110,90	154,38		81,80	0,10	4714,88
BL19	0,026	bal.	1,00	4,00	1,26	0,00	2,94	32,81	6,58	6,54	121,70	240,45	280,52		97,40	0,15	70,47
BL20	0,036	bal.	1,75	3,25	1,26	0,00	2,94	32,75	6,60	6,43	117,56	263,68	302,80		119,67	0,20	51,77
BL21	0,046	bal.	2,50	2,50	1,23	0,00	2,88	34,55	6,50	6,42	111,64	213,50	233,90		100,53	0,24	13,03
BL22	0,028	bal.	1,00	6,50	1,21	0,00	2,81	37,43	6,47	6,36	96,20	202,82	215,40		118,67	0,18	1474,75
BL23	0,038	bal.	1,75	5,75	1,21	0,00	2,83	37,77	6,50	6,30	98,45	247,37	258,31		113,33	0,20	301,93
BL24	0,048	bal.	2,50	5,00	1,20	0,00	2,79	38,62	6,40	6,31	106,06	254,01	252,11		115,00	0,15	1609,73
BL25	0,030	bal.	1,00	9,00	1,13	0,00	2,64	36,30	6,50	6,16	83,89	159,58	173,02		73,10	0,10	6734,25
BL26	0,040	bal.	1,75	8,25	1,14	0,00	2,65	35,60	6,43	6,22	76,12	87,50	166,81		106,33	0,09	12200,31
BL27	0,051	bal.	2,50	7,50	1,15	0,00	2,68	36,03	6,47	6,24	78,24	124,16	170,33		107,67		5028,79
BL28	0,026	bal.	1,00	6,50	0,63	4,45	2,92	32,14	6,75	6,67	106,35	-	256,82	0,25	128,20	0,11	6629,17
BL29	0,026	bal.	1,00	6,50	0,61	4,35	2,86	32,44	6,76	6,71	115,73	-	324,02	0,34	148,20	0,08	17981,06
BL30	0,036	bal.	1,00	6,50	0,63	4,49	2,95	33,89	6,78	6,77	85,50	-	156,04	0,28	176,40	0,14	6029,87
BL31	0,036	bal.	1,00	6,50	0,62	4,40	2,90	33,12	6,77	6,77	88,79	-	154,20	0,26	184,80	0,14	473,55
BL32	0,034	bal.	1,00	6,50	0,50	4,00	2,83	31,78	6,73	6,69	81,46	197,29	205,36	0,41	123,20	0,11	18485,35

Fonte: Autoria própria.

Quanto aos elementos de liga, cada qual se justifica por alguma propriedade conferida às ligas do portfólio. O carbono em forma de grafita e o h-BN são adicionados para proporcionar o característico de lubrificante a seco à liga. O silício serve para estabilizar a fase  $\alpha$  do ferro e manter o carbono em forma de grafita, evitando a sua difusão em demasia para a matriz e, ainda, em conjunto com o níquel, atuam para elevar a dureza da matriz e evitar o fechamento dos estoques de lubrificante, conduzindo o compósito a superiores propriedades tribológicas.

#### 4.2.1.3 Realização do DoE

O DoE foi delimitado com base na literatura apresentada na revisão bibliográfica, bem como em conversas com os clientes da área de materiais sinterizados durante a coleta de VOC.

As principais variáveis da sinterização são tempo, temperatura e atmosfera. Por um lado, temperatura e tempo são parâmetros de fácil controle. Por outro, a atmosfera depende de uma série de outros fatores, principalmente pressão de processo, fluxo de gás e potencial redutor dos gases, que em conjunto configuram seu o ponto de orvalho e o seu potencial químico para tratamentos superficiais, tais como cementação, boretação e nitretação. Com este raciocínio, uma das novidades desta pesquisa é que além da temperatura, a atmosfera foi investigada na etapa de laboratório, por meio da variação do fluxo total de gás e das espécies gasosas, isto é, do potencial redutor. Estas variáveis influenciam diretamente no ponto de orvalho, o qual foi mensurado nos experimentos de laboratório.

Além disso, este raciocínio permitirá a aplicação do DoE de fatorial completo, em que com 8 experimentos é possível avaliar a interação de 3 fatores (ou variáveis) de processo com 2 níveis cada, ou seja,  $2^3$ . Já pensando no aprimoramento da técnica, sem substancial aumento de tempo e custo, decidiu-se por planejar também um experimento a mais, adicionando um ponto central. Com base nisso, a Tabela 6 mostra os experimentos realizados considerando a variação dos parâmetros de sinterização em escala laboratorial. O nome de cada ciclo representa a combinação das variáveis, sendo que o “L” no início de cada sigla representa “Laboratório”, indicando a escala laboratorial. Finalmente, as curvas de sinterização foram fixas, com extração de lubrificantes de compactação em 550°C, por 30 minutos e com o tempo de patamar na temperatura de sinterização, ou de encharque, igual a 20min. A pressão de processo foi 0,39atm, a qual é comumente utilizada em fornos industriais a batelada e a vácuo, já pensando em viabilizar a replicação de uma combinação de parâmetros otimizada no forno industrial do LabMat.

Tabela 6 – Planejamento dos experimentos a nível de laboratório

Nome do ciclo	Temperatura patamar (°C)	Fluxo de gás (L/min)	H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> (%)
L-70-0,5-00H	1070	0,5	0
L-70-1,5-00H	1070	1,5	0
L-70-0,5-20H	1070	0,5	20
L-70-1,5-20H	1070	1,5	20
L-95-1,0-10H	1095	1	10
L-120-0,5-00H	1120	0,5	0
L-120-1,5-00H	1120	1,5	0
L-120-0,5-20H	1120	0,5	20
L-120-1,5-20H	1120	1,5	20

Fonte: Autoria própria.

A justificativa da seleção de cada um dos níveis para cada dos três fatores são os seguintes:

- Temperatura de patamar: partindo-se da temperatura usual para sinterização industrial de ligas ferrosas, isto é 1120°C, foram criados mais dois níveis, reduzindo a temperatura de 25°C em 25°C, ou seja, foram estabelecidas as temperaturas de patamar 1095°C e 1070°C, além da temperatura de 1120°C. Sabe-se que os mecanismos de sinterização no estado sólido dependem fortemente da temperatura (porque dependem de difusão) e das transformações de fases. Por isso é esperado que, via de regra, quanto maior a temperatura, menor a porosidade final do material sinterizado. Mesmo reduzindo de 25°C em 25°C, para o selecionado material, austenita será a fase predominante entre 1070°C e 1120°C, ambas as temperaturas ainda são suficientemente altas para promover uma adequada sinterização no compósito de matriz ferrosa, e ao mesmo tempo podem contribuir para uma eventual redução de custo de energia elétrica e de vida útil de componentes de fornos caso sejam adotadas futuramente devido aos resultados da pesquisa.
- Fluxo de gás: a soma do fluxo dos diferentes tipos de gases aplicados durante um tratamento térmico de sinterização, independente do volume da retorta, geralmente é dimensionado pelo número de trocas por hora para estabelecer uma adequada sinterização, prevenir a ocorrência de reações indesejadas e simultaneamente não elevar custos por consumo demasiado de gases. Em geral, estes valores são especificados entre a faixa de 0,5 a 2,0 trocas de atmosfera por



hora. Logo, considerando o volume útil da retorta do forno laboratorial como 45L, para este fator foi adotado 0,5L/min, 1L/min e 1,5L/min como fluxo total, valores que correspondem, respectivamente, a 0,67, 1,33 e 2 trocas totais de atmosfera por hora. Conforme abordado na revisão bibliográfica, uma das melhorias que podem ser sugeridas com esta pesquisa é uma otimização do fluxo, permitindo que mesmo com menores fluxos seja possível garantir uma sinterização adequada desde que respeitados os fatores termodinâmicos a serem avaliados em conjunto com temperatura, potencial de H<sub>2</sub>, potencial de carbono e ponto de orvalho. Ou seja, fluxos mais baixos podem ter melhores resultados do que fluxos mais elevados, contribuindo para a redução de custos em operações industriais por minimizar o consumo total de gases durante o ciclo térmico.

- H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub>: este fator do DoE está relacionado diretamente com o potencial redutor e com o ponto de orvalho da atmosfera. Esta variável pode ser responsável tanto por reações superficiais (oxidação, descarbonetação) quanto pela sinterabilidade (resistência mecânica), ou seja, estas características no material final são afetadas pelo nível de hidrogênio misturado ao gás inerte nitrogênio. Após consultar a literatura e preocupando-se com fatores de segurança no laboratório devido ao caráter explosivo do gás hidrogênio (por exemplo, mistura Ar-H<sub>2</sub> é altamente explosiva na faixa de composições de 4% à 75% de H<sub>2</sub>, tendo ignição acima de 574°C), o percentual adotado foi de, no máximo, 20% de H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub>, fixando os níveis para este fator em 0%, 10% e 20% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Até estes dados níveis, as alterações microestruturais comentadas já são possíveis de serem averiguadas e é mais fácil controlar eventuais riscos na segurança operacional do laboratório.

## 4.2.2 Etapa 2

### 4.2.2.1 Processamento até a etapa de compactação

Após selecionado o material e delimitados os experimentos, foi possível planejar e processar as amostras e corpos de prova para a pesquisa. Assim, as principais etapas foram a preparação da mistura e a compactação, sendo que os equipamentos utilizados e os parâmetros de ambos estes processos foram sempre os mesmos.

A quantidade de peças produzida foi suficiente para as etapas posteriores do trabalho, apenas segregando as que iriam para a primeira etapa de sinterização em escala laboratorial das que seriam sinterizadas em escala industrial, reservando ainda algumas peças para eventuais experimentos adicionais. Todos os equipamentos e parâmetros envolvidos nestas etapas serão detalhados no capítulo 5, acerca de materiais e métodos.

#### 4.2.2.2 Sinterização em laboratório

O processamento de amostras em laboratório foi realizado para posterior comparação com uma maior escala de produção, sendo que neste momento as amostras foram processadas considerando-se todas as combinações do DoE. Os parâmetros e propriedades foram armazenados em um banco de dados para posterior otimização e depois comparação entre escalas.

Nesta etapa, foi utilizado um forno tubular com retorta de aço inoxidável, com volume útil de 45L, no qual a temperatura de encharque é atingida e permanece constante ao longo do patamar de sinterização.

Após a realização dos ciclos em laboratório, tanto a microestrutura quanto algumas das propriedades do material foram avaliadas. Inicialmente, foram executadas caracterizações microestruturais do núcleo e da superfície das amostras, além de ensaios de tração, para avaliar o grau de sinterização atingido, as fases formadas, a presença de estoques de lubrificantes, verificar eventuais impactos na superfície como oxidação ou descarbonetação, bem como determinar o limite de escoamento ( $\sigma_{esc}$ ).

Dos nove ciclos inicialmente executados, houve um afunilamento e escolheu-se três deles para ensaios de dureza, tribologia e interferometria, visando apurar a durabilidade, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste do compósito. A ideia foi direcionar os resultados para uma otimização dos parâmetros de sinterização tendo em vista o ciclo em forno industrial que foi posteriormente planejado.

#### 4.2.2.3 Otimização de parâmetros de sinterização

Após sinterização dos nove ciclos estabelecidos pelo DoE, foi executada uma análise para a otimização de parâmetros balizada nas técnicas de caracterização efetivadas visando fixá-los para um processamento posterior em escala industrial, no forno Elnik, a batelada e a vácuo, do

LabMat. Esta etapa utilizou uma matriz como ferramenta para a definição dos parâmetros, contando com a avaliação de critérios técnicos e financeiros referentes ao material e à rota de processamento experimentados.

O intuito da otimização foi viabilizar a continuidade da pesquisa, sobretudo considerando o nível dos custos financeiros para a execução de experimentos em laboratório comparado ao nível dos custos para utilizar um forno industrial de sinterização, então fatores como carga no forno, consumo de gases e de energia elétrica foram considerados na análise. Logo, um outro DoE para a combinação de parâmetros desencadeando em vários outros ciclos de escala industrial era inviável financeiramente, o que justificou a otimização dos parâmetros ora abordada.

### **4.2.3 Etapa 3**

#### **4.2.3.1 Sinterização em escala industrial (LP<sup>3</sup>)**

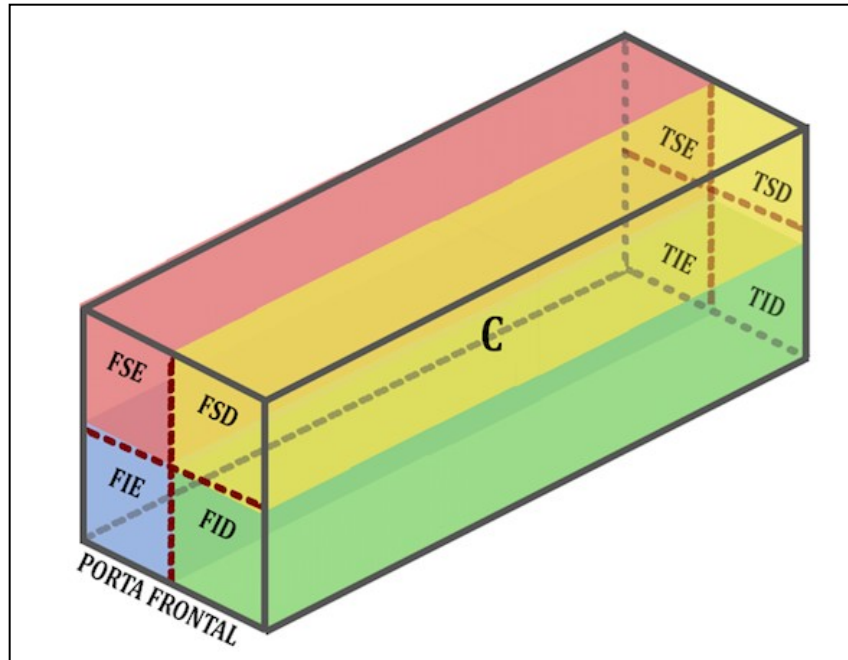
De posse dos resultados da otimização, definiu-se uma combinação de parâmetros a ser utilizada para um ciclo de sinterização em forno industrial. Para esta etapa foi utilizado um forno a batelada e a vácuo, da marca Elnik, instalado no LP<sup>3</sup> (Laboratório de Produção de Protótipos e Lotes Piloto) do LabMat.

Um ponto relevante é a diferença de volume útil entre os dois fornos de sinterização empregados nesta tese, pois enquanto o forno de laboratório possui apenas 45L de volume útil, o industrial tem 2340L, sendo que para igualar o tempo de residência das espécies gasosas em ambos é necessária uma vazão gasosa total 52 vezes maior no forno industrial. Portanto, 26L/min de vazão total no forno industrial representam 0,5L/min de vazão no forno tubular.

Além disso, a carga a ser alocada no forno industrial também deveria ser proporcional à sinterizada no forno tubular, sendo colocado 52 vezes a mais de massa de amostras no forno industrial. O raciocínio para delimitar todos estes parâmetros será apresentado na etapa de otimização de parâmetros de sinterização, capítulo 6.2.2.

De forma didática, o forno industrial Elnik foi dividido em 9 partes, considerando os seus 8 vértices e o centro, de modo que a Figura 20 traz um esquema apresentando a referida divisão.

Figura 20 – Divisão didática em função das zonas do forno Elnik industrial. Legenda das posições: C = centro / FSE = frente superior esquerda / FSD = frente superior direita / FIE = frente inferior esquerda / FID = frente inferior direita / TSE = traseira superior esquerda / TSD = traseira superior direita / TIE = traseira inferior esquerda / TID = traseira inferior direita.



Fonte: Autoria própria.

Visando entender as diferenças das propriedades finais do material em função da posição no forno, amostras e corpos de prova foram estrategicamente posicionados para a sinterização. A suspeita de desenvolvimento de propriedades levemente distintas entre uma posição e outra se deu devido ao volume total do forno, muito superior em relação ao forno de laboratório, bem como por causa da expectativa de uma leve diferença da curva térmica dentre as posições.

#### 4.2.3.2 Comparação entre as escalas

Após sinterização em escala industrial no forno Elnik, a ideia foi investigar até que ponto o efeito escala influencia na evolução da microestrutura e propriedades do compósito. Destarte, a mesma combinação de parâmetros adotada para o ciclo no Elnik foi utilizada para um ciclo posterior no forno tubular de laboratório para uma comparação o mais fidedigna possível entre as escalas, isolando todas as demais variáveis.

Buscando contornar estas diferenças tecnológicas, neste último ciclo no forno tubular duas ações foram tomadas para repetir com maior acuracidade a curva térmica do Elnik:

- Primeiro, a taxa de aquecimento usual do forno tubular é cerca de duas vezes maior do que a do forno industrial Elnik, fazendo com que o tempo e aquecimento seja de cerca de 3h no forno tubular e de cerca de 7,5h no industrial. Neste último ciclo, embora não sendo usual para o forno tubular, a taxa de aquecimento foi propositalmente a mesma utilizada no forno Elnik;
- Segundo, levantou-se a manta superior do forno tubular logo após o patamar e ligou-se um ventilador simulando o soprador do Elnik, de modo a conseguir uma taxa de resfriamento mais parecida com o que ocorre no forno industrial Elnik, isto é, uma taxa de resfriamento maior. Esta prática não é comumente aplicada e nem indicada ao forno tubular de laboratório, por isso não foi utilizada para todos os ciclos anteriores. O motivo é que este procedimento de resfriamento forçado reduz drasticamente a vida útil da retorta de aço inoxidável do forno, sendo indicada apenas para casos extremos.

A ideia da comparação foi identificar as características do material compósito auto-lubrificante a seco entre o nível laboratorial e o nível industrial, com ênfase na etapa de sinterização, de forma que nos próximos desenvolvimentos fosse possível extrapolar resultados já na etapa de laboratório e evitar problemas quando da implementação em lotes piloto em fornos industriais para os materiais desenvolvidos no laboratório. Isto serviu para mostrar que a faixa de tolerâncias e ajustes dos parâmetros utilizados em laboratório tiveram de ser alargados visando reproduzir com mais fidedignidade o que acontece posteriormente quando o material for escalonado, pois, em suma, de nada adianta desenvolver um ótimo material, a nível de laboratório, se o estado da arte das tecnologias industriais não tem capacidade para replicar a sua produção em larga escala, sugerindo que quanto maior o grau de maturidade do material quando da sua entrada na produção, melhor.

## 5 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Para especificar os parâmetros de processo foram consultados bibliografia e especialistas na área de metalurgia do pó ferrosa, dentre professores e profissionais do ramo. Depois de reuniões e análises, definiram-se as variáveis para as etapas de mistura, compactação e sinterização em forno a batelada. Os fatores e níveis para DoE de sinterizações em laboratório já foram apresentados no capítulo anterior. Assim, a Tabela 7 sumariza os parâmetros vinculados a mistura e compactação, assim como a faixa de temperatura para a remoção de lubrificantes, fixa para todos os ciclos.

Tabela 7 – Parâmetros fixos relacionados às etapas de mistura, compactação e fixos de sinterização.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor especificado</b>
Quantidade de lubrificante adicionado à mistura	0,8%vol
Tempo de rotação em misturador Y	45min
Pressão de compactação	600MPa
Faixa de temperatura para remoção de lubrificante	490°C – 550°C

Fonte: Autoria própria.

A fim de caracterizar os pós e os corpos de prova, foram levantadas as propriedades tecnológicas (escoabilidade e densidade aparente do pó), propriedades mecânicas (tensão de escoamento e dureza) e análises tribológicas contaram com ensaios de durabilidade, com a medição do coeficiente de atrito do material e a taxa de desgaste por meio da técnica de interferometria, responsável por investigar minuciosamente a topografia do corpo de prova ensaiado para mensurar o volume desgastado. Além disso, buscando entender os mecanismos responsáveis pelos resultados, foram utilizadas técnicas de caracterização por microscopia ótica e eletrônica para investigações sobre os microconstituintes, assim como espectrometria por energia dispersiva (EDS) para estudar a natureza química das regiões analisadas nas amostras.

A Tabela 8 mapeia caracterizações, geometrias e equipamentos: misturador, prensa e fornos. A partir da secção 5.2 serão delineadas as especificações dos equipamentos, os desenhos das geometrias bem como os tipos de caracterizações empreendidas. Contudo, antes de detalhar a Tabela 8, a secção 0 detalhará as matérias-primas utilizadas na pesquisa.

Tabela 8 – Planejamento de geometrias de amostras a serem processadas.

<b>Técnica de Caracterização/Ensaio</b>	<b>Geometria</b>	<b>Misturador</b>	<b>Prensa</b>	<b>Forno</b>
MO/MEV/EDS/Tribologia/Dureza	bucha	Solab 30L	Gabbrielli 80t	Fortelab 45L – Tubular laboratorial
Tração	cotonete			Elnik 2340L - Industrial a vácuo

Fonte: Autoria própria.

## 5.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Como matérias-primas para a execução deste projeto foram empregados pós metálicos, cerâmicos e polímeros (ceras). A Tabela 9 apresenta os pós responsáveis por gerar a microestrutura do material, seu tamanho de partícula e o respectivo fabricante. A matéria-prima utilizada para a matriz ferrosa dos compósitos foi o pó de ferro puro AHC 100.29 atomizado em água pela Höganäs do Brasil. Os elementos de liga adicionados para conferir aumento de dureza foram o silício, o níquel e o carbono, introduzidos na forma de pó pré-ligado (Alloy Fe45Si) e na forma de pó puro (Ni (MIM) e Micrograf 99545 HP). Este último, juntamente com o h-BN (AC-6028) são responsáveis por gerar as fases de lubrificante sólido no compósito. Finalmente, o silício adicionado na forma de Fe45Si serve também para blindar a difusão do carbono em direção à matriz ferrosa. O silício age como estabilizador da fase  $\alpha$  (CCC) do ferro, na qual a difusão do carbono no ferro é menor do que na fase  $\gamma$  (CFC).

Tabela 9 – Pós utilizados no desenvolvimento dos compósitos auto-lubrificantes.

Elemento	Nome Comercial	Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Fornecedor
Fe	AHC 100.29	100 ( $d_{50}$ )	Höganäs do Brasil
Fe45Si	Alloy Fe45Si	< 10 ( $d_{90}$ )	Osprey Sandvik
Ni	Pure Nickel Ni (MIM)	10,5 ( $d_{50}$ )	Osprey Sandvik
Grafita	Micrograf 99545 HP	40 ( $d_{50}$ )	Nacional de Grafite
h-BN	AC-6028	125 ( $d_{50}$ )	Momentive

Fonte: Autoria própria.

As matérias-primas selecionadas foram utilizadas ao longo dos últimos anos para o desenvolvimento de uma série de ligas patenteadas pelo LabMat. Todas essas ligas são classificadas como materiais auto-lubrificantes a seco, pois obedecem aos requisitos de coeficiente de atrito menor do que 0,2 e taxa de desgaste menor do que  $10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$ .

## 5.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Todos os pós foram misturados com a adição de 0,8% em massa de Kenolube® da fabricante Höganäs, lubrificante a base de polímero e amida graxa para redução do atrito entre as partículas de pó e entre as partículas e as cavidades da matriz, com o intuito de auxiliar na etapa de compactação, bem como melhorar a resistência à verde das peças compactadas. Visando homogeneização das matérias-primas foi utilizado um misturador em Y, industrial, da marca Solab, com volume total de 30L e capacidade entre 4,5L e 15L. O tempo de rotação foi de 45 minutos, com rotação de 35rpm e a temperatura ambiente. Não foram utilizadas esferas

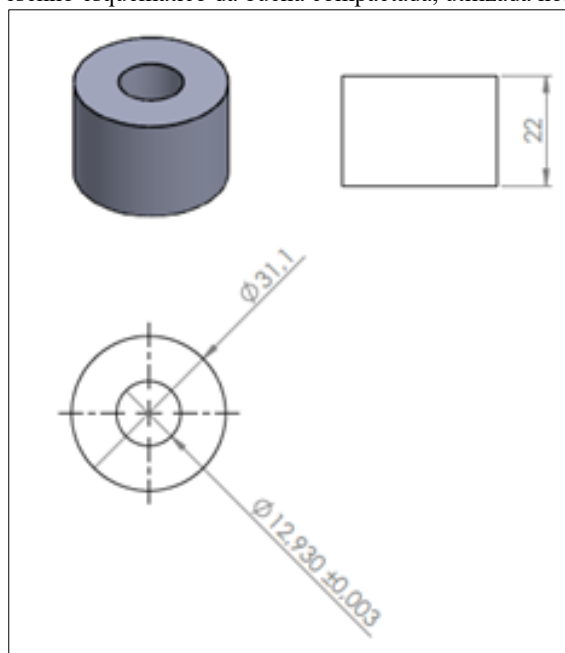
de aço durante as misturas buscando reduzir o cisalhamento entre as partículas de lubrificante sólido (grafita e h-BN).

### 5.3 COMPACTAÇÃO

Após a preparação das misturas, foi efetuada a compactação de buchas e cotonetes para ensaio de tração. Nesta etapa foi utilizada uma prensa automática controlada por fim de curso, da marca Gabbrielli, com capacidade nominal de 80t e com matriz de duplo efeito que produz uma melhor distribuição de densidade ao longo dos compactados. Para todos os casos a pressão de compactação adotada foi de 600MPa.

O LabMat possui uma ferramenta para compactação de buchas, desenvolvida especificamente para simular e investigar o comportamento tribológico de mancais por meio de ensaios tribológicos, conforme mostra a Figura 21, sendo as cotas definidas como: altura = 22mm, diâmetro externo = 31,1mm e diâmetro interno =  $12,930 \pm 0,003$ mm. A única cota que apresenta tolerância dimensional é o diâmetro interno da bucha, porque é a região de interesse para mancal, ou seja, a região onde consegue-se simular o comportamento na zona mais crítica de uma biela em operação. Aproveitou-se estas amostras para a execução das técnicas de caracterização por MO, MEV/EDS, tribologia, interferometria e dureza.

Figura 21 – Desenho esquemático da bucha compactada, utilizada nos experimentos.

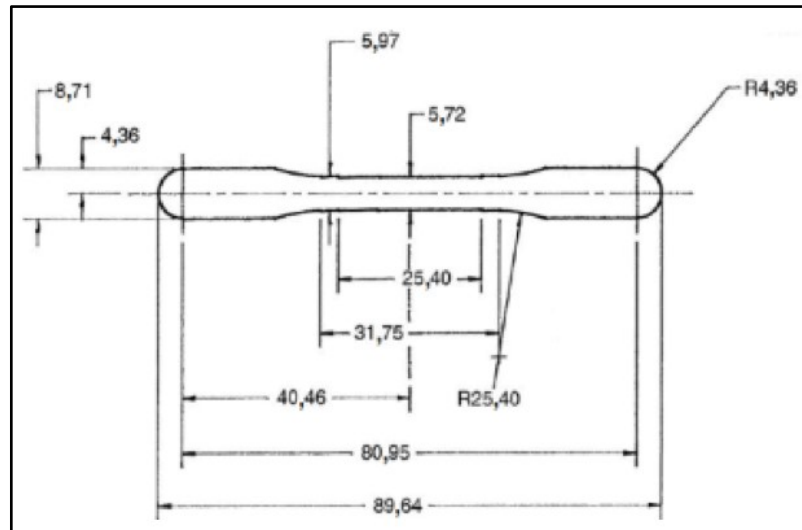


Fonte: Autoria própria.



Os cotonetes, corpos de prova para ensaio de tração, foram compactados também a 600MPa, em matriz respeitando as dimensões e tolerâncias ditadas pela norma MPIF *Standard* 10 (MPIF, 2012c). O desenho técnico do “cotonete” é mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Vista superior de corpo de prova para ensaio de tração: cotonete. Adaptado de (MPIF *Standard* 10).



Fonte: Autoria própria.

#### 5.4 SINTERIZAÇÃO

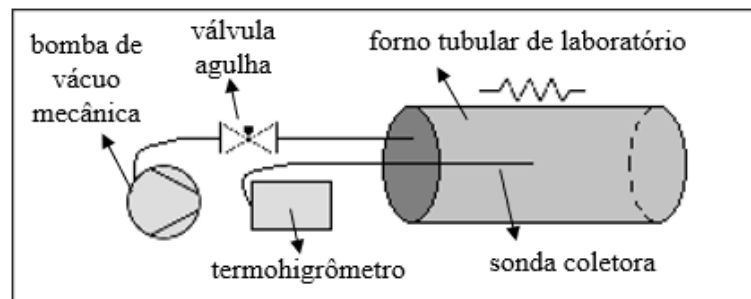
A etapa de sinterização foi realizada em dois sistemas termodinâmicos distintos, isto é, em dois tipos de forno, ou em duas escalas de produção:

- a) Forno tubular de laboratório com atmosfera controlada, a batelada, da marca Fortelab, com retorta de aço inoxidável AISI 310, elemento resistivo Kanthal, capacidade para aquecimento até 1150°C, volume útil de 45L e capacidade de massa de 500g.
- b) Forno industrial à vácuo com atmosfera controlada, a batelada, da marca Elnik, modelo MIM3012T-180-HXB-AB-CE-110, com anteparos da retorta e elemento resistivo de molibdênio, com capacidade para aquecimento até 1600°C, volume útil de 2340L e capacidade para 500kg de massa.

Inicialmente, as buchas e cotonetes foram sinterizadas no forno tubular de laboratório. Após, foram sinterizados no forno industrial Elnik e, por fim, no forno laboratorial novamente. Com esta metodologia foi possível comparar a evolução da microestrutura e propriedades das peças com o auxílio das técnicas de caracterização abordadas na seção subsequente.

O ponto de orvalho da atmosfera foi monitorado durante todos os ciclos de sinterização em ambiente laboratorial visando correlacionar os resultados com o nível de umidade na atmosfera. Para isso, foi utilizada o termohigrômetro da marca Furnace Doctor da empresa Furnace Control Corp, modelo T-DPT-1000, que capturou amostras da atmosfera com auxílio de uma sonda coletora posicionada próximo ao cadinho das amostras no interior do forno tubular. Ademais, nesta etapa um registro do tipo válvula agulha foi instalado entre uma bomba de vácuo mecânica e o forno para controlar a pressão durante os ciclos, a qual foi menor do que a atmosférica no interior do tubo. O esquema completo pode ser verificado na Figura 23.

Figura 23 – Esquema do aparato experimental envolvido na etapa de sinterização em forno tubular de laboratório.



Fonte: Autoria própria.

Infelizmente, devido à dúvidas quanto à instalação do dispositivo termohigrômetro, não houve segurança operacional suficiente para repetir o monitoramento do ponto de orvalho no forno industrial do modo que foi tomado no forno laboratorial, por isso o ponto de orvalho da sinterização no forno Elnik foi estimado com base nos parâmetros utilizados, bem assim em conceitos da literatura (GERMAN; PARK, 2008).

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO

As amostras e corpos de prova foram caracterizadas de acordo com a sua microestrutura, propriedades mecânicas e tribológicas, lastreando-se nos procedimentos descritos na sequência.

### 5.5.1 Caracterização microestrutural

#### 5.5.1.1 Preparação metalográfica

A preparação metalográfica se fez necessária para permitir posterior análise das amostras por meio das técnicas de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Neste sentido, as amostras sinterizadas foram seccionadas por meio de uma máquina de corte (Leco 4000) com disco adiamantado de baixa densidade. Em seguida, embutidas com resina epóxi de alta dureza (Isofast – Struers) com a finalidade de minimizar o arredondamento das bordas. Após, foram submetidas a uma sequência de lixamento e polimento. Para todas as metalografias, a microestrutura foi revelada utilizando-se Nital 2% (98mL de álcool etílico PA e 2mL ácido nítrico).

#### 5.5.1.2 Microscopia óptica

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia óptica, utilizando o microscópio Leica – DM 4000 M com câmera digital acoplada (Leica DC 300). As imagens foram obtidas em tonalidades de cinza com resolução de 2088 e 1555 pixels na vertical e horizontal, respectivamente.

Esta técnica permite analisar as fases formadas, o nível de porosidade, o formato dos poros, eventuais reações superficiais como descarbonetação ou carbonetação, entre outras características da microestrutura do material.

#### 5.5.1.3 Microscopia eletrônica

A caracterização da superfície e secção transversal das amostras foi efetuada em microscópio eletrônico de varredura modelo Tescan Vega3 LM. A composição química foi obtida por meio de uma microsonda de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV. As imagens da superfície foram registradas em diferentes aumentos, utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE), bem como também foram capturadas imagens com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) no intuito de destacar a presença de elementos de baixo peso molecular.

Além do mais, esta técnica de caracterização permite identificar mais detalhes das fases formadas na microestrutura final do material. Por exemplo, é possível investigar uma região da amostra para inferir se corresponde a um poro ou a estoque de lubrificante (grafita, no caso), o que é mais difícil de averiguar pela microscopia óptica. Também é possível verificar a

existência de oxidação superficial ou volumétrica com o auxílio do EDS e de ferramentas do software, como por exemplo o mapa de cores (*color map*). Todos estes artifícios foram aplicados visando entender da melhor forma possível o desenvolvimento da microestrutura do material em função das variáveis da pesquisa.

## 5.5.2 Caracterização mecânica

### 5.5.2.1 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizadas em máquina universal de ensaios MTS, de acordo com a norma MPIF *Standard* 10 (MPIF, 2012c), em que cotonetes foram utilizados como corpos de prova, conforme apresentou a Figura 22. Para cada combinação de variáveis, foram utilizados 6 corpos de prova buscando a determinação dos valores de tensão limite de escoamento ( $\sigma_{esc}$ ). Os valores de alongamento e tensão de ruptura também foram registrados nos ensaios, contudo não foram reportados na tese pelos seguintes motivos: o alongamento é praticamente nulo no caso de materiais compósitos auto-lubrificantes compactados, permanecendo na faixa entre 0,5% e 2%, devido ao grau de porosidade final bem como pelo fato dos estoques de lubrificante volumétricos não conferirem resistência à tração. Além disso, a tensão de escoamento foi elegida para uma investigação minuciosa, em detrimento da tensão de ruptura, porque o DFSS indicou que o LE é a propriedade mais importante quando se especifica um material para um componente mecânico.

Então, foi executado um tratamento estatístico mais aprofundado após a aquisição e tratamento dos dados na etapa de laboratório (nove ciclos iniciais). Foram analisados quanto e como os parâmetros das atmosferas de sinterização (temperatura, fluxo gasoso e concentração de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>) influenciaram no comportamento do material tanto individualmente quanto com combinações entre eles. Para examinar o relacionamento entre os fatores, foi utilizada a análise do experimento fatorial (AEF) após uma análise de variância (ANOVA) no software Minitab, específico para tratamento estatístico, em que a variável resposta foi o valor do LE e os valores de entrada foram os parâmetros de temperatura, fluxo gasoso e concentração de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Este procedimento foi executado visando a otimização de parâmetros de sinterização já bordada na seção 4.2.2.3.

Finalmente, a tensão de escoamento está diretamente ligada à confiabilidade do material em operação. É uma propriedade muito importante para definir se um determinado material

pode ou não ser especificado para a fabricação de um componente mecânico de um sistema, tendo em vista a carga que será submetida ao mesmo quando em trabalho.

#### 5.5.2.2 Dureza

O ensaio de dureza é uma técnica de caracterização de propriedade mecânica, a qual via de regra sinaliza que quanto maior a dureza, maior a resistência mecânica de um determinado material. Já a respeito da relação entre a dureza e o comportamento tribológico, cada material possui um desempenho diferente devido ao caráter sistêmico da tribologia, portanto o nível de dureza, principalmente da dureza superficial, pode ser considerada um indicativo das propriedades tribológicas quando se conhece o contra-corpo, o ambiente de operação, as solicitações envolvidas, bem como a natureza do eventual elemento interfacial; caso contrário fica difícil sugerir o comportamento tribológico do material em função de sua dureza.

Ensaio de microdureza foram realizados na seção transversal das amostras a partir de suas superfícies, de acordo com a norma e MPIF *Standard* 51. Para tal, foi utilizado o aparelho Shimadzu, modelo HMV-2 e a escala Vickers para determinar a microdureza superficial.

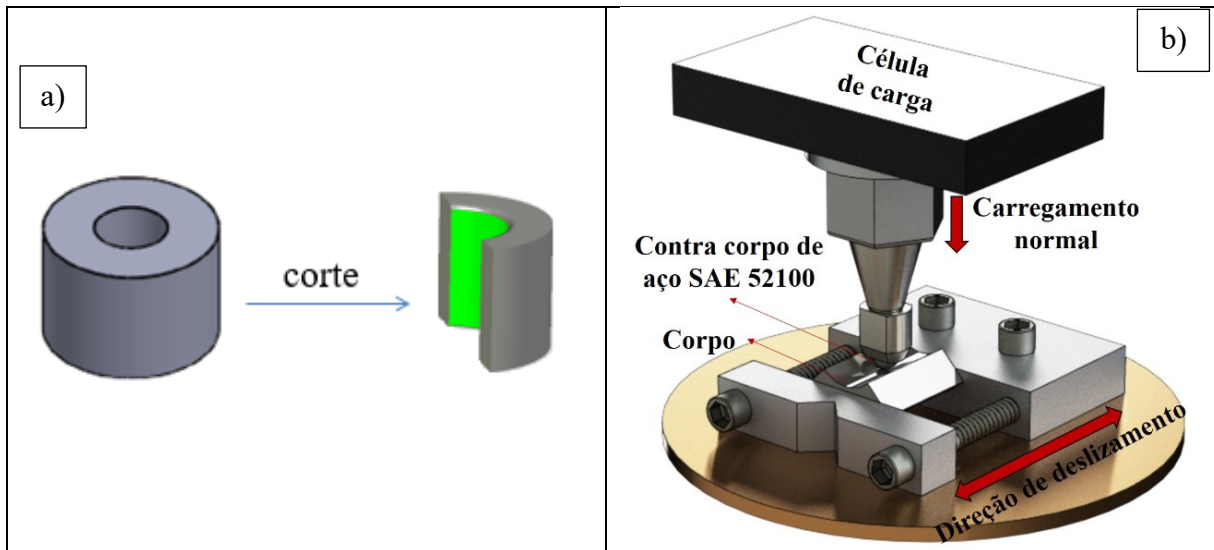
Ademais, a dureza indica fenômenos ocasionados devido ao processamento de um mesmo material em sistemas termodinâmicos distintos, a exemplo do que se propõe nesta tese. Se é tido um material com a mesma composição química e processado por uma mesma rota, alterando apenas a escala de produção (laboratório *versus* indústria), a execução desta técnica pode ajudar a explicar uma eventual diferença microestrutural, por exemplo pela diferença do nível de carbono existente na microestrutura final de um aço, pois em geral quanto mais carbono formando fases como perlita, ou cementita, maior a dureza do material caso compare-se com outro que teve descarbonetação gerada durante um ciclo de sinterização, no qual haja a predominância de ferrita nas primeiras centenas de micrometros a partir de uma superfície descarbonetada.

#### 5.5.3 Caracterização tribológica

Dois tipos de avaliações visaram investigar o comportamento tribológico do compósito em função das condições de ciclo de sinterização: ensaios de durabilidade e ensaios de taxa de desgaste. Para ambos, foram geradas três pistas buscando tratamento estatístico para representar valores mais coerentes, e todos os ensaios foram efetuados no equipamento tribômetro CETR UMT.

A durabilidade do material compósito foi definida como o trabalho (em Nm) necessário para que o coeficiente de atrito ultrapassasse 0,2, excedendo o limite de auto-lubricidade, sendo fundamentado com base no deslizamento alternado com elevação gradual do carregamento, considerando um incremento de 7N a cada 10min, conforme metodologia descrita e padronizada em trabalho anterior (DE MELLO, 2006). Esta técnica é vastamente utilizada para a caracterização de materiais auto-lubrificantes e, portanto, serve como base de comparação, a exemplo do que ocorreu em alguns trabalhos recentes (DE MELLO, 2017) (DOS SANTOS, 2015). As pistas analisadas tiveram origem no seccionamento das buchas, de modo a buscar simular, de forma fiel, a tribocamada gerada durante operação de um par tribológico pistão-biela. O contra-corpo foi uma esfera de aço rolamento ASTM 52100, com 5mm de diâmetro, a frequência dos ensaios foi de 2Hz, o comprimento das pistas foi de 10mm, o ambiente foi ao ar, a temperatura de  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$  e a umidade relativa do ar em 50%. A Figura 24 apresenta ambos: a amostra retirada da bucha e o desenho em três dimensões representando o ensaio de durabilidade no referido tribômetro, sendo a amostra indicada como “corpo”.

Figura 24 – a) Amostra retirada da bucha, com a face em verde simbolizando a área para o deslizamento do contra-corpo. b) Desenho em três dimensões representando o ensaio de durabilidade no referido tribômetro.



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros medidos e monitorados ao longo do teste foram a frequência, o coeficiente de atrito (vide força tangencial) e o potencial de contato. O ensaio de durabilidade é um forte indicativo de como o material atuará quando em trabalho, com ele é possível estimar o tempo de duração de um componente crítico em um sistema operando com um dado tipo de material.

Quanto à taxa de desgaste, esta foi obtida pela variação volumétrica determinada pelo conjunto das análises da calota desgastada da esfera de aço rolamento AISI 52100 (contracorpo) mais as análises através de interferometria no corpo, técnica que possibilita a avaliação da topografia da superfície desgastada. O equipamento utilizado foi um interferômetro de luz branca modelo NewView 7300 da fabricante Zygo. Neste caso, cada ensaio teve o tempo total de 1h, a carga aplicada foi de 7N constante, pista de 10mm, ambiente ao ar, temperatura de  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 50%. Este ensaio também serve para comparar diferentes tipos de materiais, visando entender seu desempenho em aplicações na engenharia mecânica. Ademais, para estas avaliações, foram realizados quatro exames por amostra em uma área de  $2\times 1$  mm, com uma densidade de pontos de  $1000 \times 500$  nas direções X e Y, respectivamente. As amostras foram analisadas no estado sinterizado após o ensaio de desgaste com carga constante, e visando quantificar o volume desgastado foi adquirido um único mapa topográfico da pista de desgaste. Os dados foram tratados com auxílio do software MountainsMap 7 e os cálculos realizados após remoção da forma cilíndrica do corpo de prova utilizando um polinômio de grau 2 como referência. O volume desgastado foi calculado pela área do desgaste encontrado no perfil bidimensional transversal médio da pista de desgaste, multiplicado pelo comprimento da pista (10mm).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão detalhados e discutidos os resultados da pesquisa, organizados conforme detalhado na secção 4.2.

### 6.1 ETAPA 1

Os resultados aqui apresentados dizem respeito à identificação das propriedades que cada liga possui e a correlação com a aplicação estipulada. Após, será apresentado o raciocínio para a seleção da melhor liga dentre o catálogo de ligas para a presente pesquisa, visando elevar o nível de maturidade tecnológica dos materiais compósitos auto-lubrificantes desenvolvidos pelo LabMat nos últimos anos.

#### 6.1.1 Identificação das propriedades *versus* aplicação

Conforme metodologia descrita na secção 4.2.1.1, o primeiro passo foi identificar os clientes, de acordo com a técnica DFSS, os quais contribuíram para o desenvolvimento da pesquisa por trazer informações relevantes quanto às suas respectivas áreas de atuação. Estes especialistas foram identificados e estão listados na Tabela 10.

Tabela 10 – Lista de clientes por área.

Área chave	Especialista (Cliente)
Materiais	Prof. Aloísio Klein
Tribologia	Prof. Daniel Biasoli
Lubrificação Sólida	Prof. Cristiano Binder
Metalurgia do Pó – Mistura e Compactação	Almir Escalise
Metalurgia do Pó – Sinterização	Ribamar Gomes
Desenvolvimento Tecnológico	Roberto Binder
Mercado de Compressores	Felipe Darabas
Suprimentos – Matérias-primas e Equipamentos	Sidnei Devegili

Fonte: Autoria própria.

Após a identificação dos clientes, foi formulada uma lista de perguntas para as entrevistas com cada um deles. Tais questões com as suas respectivas respostas em conjunto com a quantificação das mesmas formaram o VOC, apresentado na Tabela 11.

A Tabela 11 contribuiu para o prosseguimento da pesquisa, direcionando a escolha dos parâmetros de sinterização a serem avaliados, a otimização destes parâmetros, os valores metas para as propriedades do material auto-lubrificante a seco, bem como as técnicas de caracterizações realizadas ao longo da pesquisa.



Tabela 11 – Apresentação da *Voice of Customer* (VOC) por área técnica e a sua respectiva quantificação.

Área	Assunto	Necessidades (VOC)	Quantificação VOC
Materiais / Tribologia / Lubrificação Sólida	Qual deve ser o LE mínimo?	Suficiente p/ evitar deformação na alma	LE > 100 MPa
	Como garantir o desempenho tribológico?	Baixo $\mu$ e alta resistência ao desgaste	$\mu < 0,2$ tx desg < $10^{-6}$ mm <sup>3</sup> /NM
	É importante controlar a rugosidade?	Sim, está diretamente relacionada à durabilidade	Tp > 85% após 3um do pico
	O material deve ser auto-lubrificante?	Deve garantir confiabilidade de 20 anos	durabilidade > 5000Nm
	O $\mu$ pode variar ao longo da vida da peça?	Pode, desde que não leve a falha	$\mu < 0,2$
	É necessário camada de revestimento?	Evitar tratamento superficial	camada superficial = 0 $\mu$ m
Processo Metalurgia do pó (Compactação e Sinterização)	Qual deve ser a densidade aparente do pó?	Deve ser a maior possível: curso em Y disponível na prensa	dap > 2,75g/cm <sup>3</sup>
	Qual deve ser o tamanho e formato do pó?	Não esféricos. Pó de Fe não pode ter d90 baixo	d90 ~ 100 $\mu$ m
	Qual deve ser a escoabilidade do pó?	A maior possível	Esc. < 32g/50s - MPIF 04
	Qual a temperatura máxima de sinterização?	Quanto menor, melhor, evitando incremento de custo	1120°C
	Qual o ponto de orvalho da atmosfera?	Quanto maior, melhor (menor o custo), desde que não haja oxidação	-30°C
	Qual o tempo de sinterização?	Quanto menor, melhor, evitando incremento de custo	20min
	Qual a taxa de aquecimento necessária?	Quanto maior a taxa de aquecimento, melhor. Atentar à remoção do lubrificante	10°C/min
	Qual a taxa de resfriamento necessária?	Quanto maior a taxa de resfriamento, melhor, desde que não comprometa a dureza	10°C/min
	Qual o gradiente de densidade máximo?	Quanto menor, melhor, desde que não comprometa as propriedades mecânicas	6,8 +/- 0,1 g/cm <sup>3</sup>
	Qual deve ser a pressão de compactação?	Suficiente p/ atingir propriedades mecânicas especificadas	600MPa
	Qual a quantidade de lubrificante na mistura?	Suficiente p/ garantir a homogeneidade da mistura	> 0,6%vol
	É necessário alguma etapa pós sinterização?	Calibração e cunhagem, porém seria melhor evitar para reduzir custos	deformação plástica < 0,2%
	Qual o tempo de mistura da liga?	Por tempo suficiente para garantir a homogeneidade	45min
Desenvolvimento Tecnológico / Suprimentos / Mercado	Qual o volume de vendas esperado?	Alguns milhões por ano	2 milhões
	Qual o prazo para construir uma ferramenta?	Em geral, leva alguns meses	3 meses
	Qual o valor para construir uma ferramenta?	Em geral, algumas dezenas de milhares de reais	< R\$ 50.000,00
	É possível comprar pós de: Fe, hBN, Grafita, Ni, Si, S2Mo?	Sim, deve ser atentado o custo máximo do componente	< 75,00R\$/kg

Fonte: Autoria própria.

### 6.1.2 Seleção da melhor liga

Com base nas quantificações do VOC, bem como na Tabela 5 - Portfólio de ligas auto-lubrificantes desenvolvidas pelo LabMat., a definição da liga foi baseada sobretudo nas

propriedades de escoabilidade (a liga deve possuir escoabilidade menor do que 32g/50s); coeficiente de atrito (quanto menor, melhor), durabilidade, resistência mecânica, dureza (quanto maior, melhor) e custo relativo, considerando levantamento baseado em cotações de matérias-primas realizadas durante o segundo semestre de 2019, considerando-se a massa de uma biela equivalente a 8,94g, assim como um volume de compras usualmente consumido pela empresa parceira do LabMat para matérias-primas do referido componente mecânico. A ideia aqui não foi definir o custo final do componente, mas sim relativizá-lo, ponderando as matérias-primas entre uma liga e outra, assim como assumindo a inexistência de variações nos parâmetros de produção do produto.

Com isso, a liga BL32 foi selecionada tendo em vista suas propriedades e custo mais adequados às necessidades do cliente para o desenvolvimento do produto, no caso a hipotética biela. A Tabela 12 mostra os principais aspectos da referida liga.

Tabela 12 – Liga BL32: composição e propriedades registradas em estudos anteriores.

Liga BL32			
Composição Química		Propriedades	
%m Fe	bal	densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,83
%vol hBN	1,0	escoabilidade (g/50s)	31,78
%vol C	6,5	densidade a verde (g/cm <sup>3</sup> )	6,73
%m Si	0,5	densidade sinterizado (g/cm <sup>3</sup> )	6,69
%m Ni	4,0	módulo elástico (GPa)	81,46
		limite ao escoamento LE (MPa)	197,29
		limite de resistência à tração L <sub>máx</sub> (MPa)	205,36
		alongamento (%)	0,41
		dureza (HB5)	123,20
		coeficiente de atrito $\mu$ ao ar	0,11
		durabilidade ao ar (N.m)	18485,40

Fonte: Autoria própria.

## 6.2 ETAPA 2

A etapa 2 consiste na apresentação dos resultados referentes às atividades de sinterização em forno tubular a batelada de escala laboratorial e, após, otimização dos parâmetros de sinterização visando ciclo em maior escala.

## 6.2.1 Sinterização em laboratório

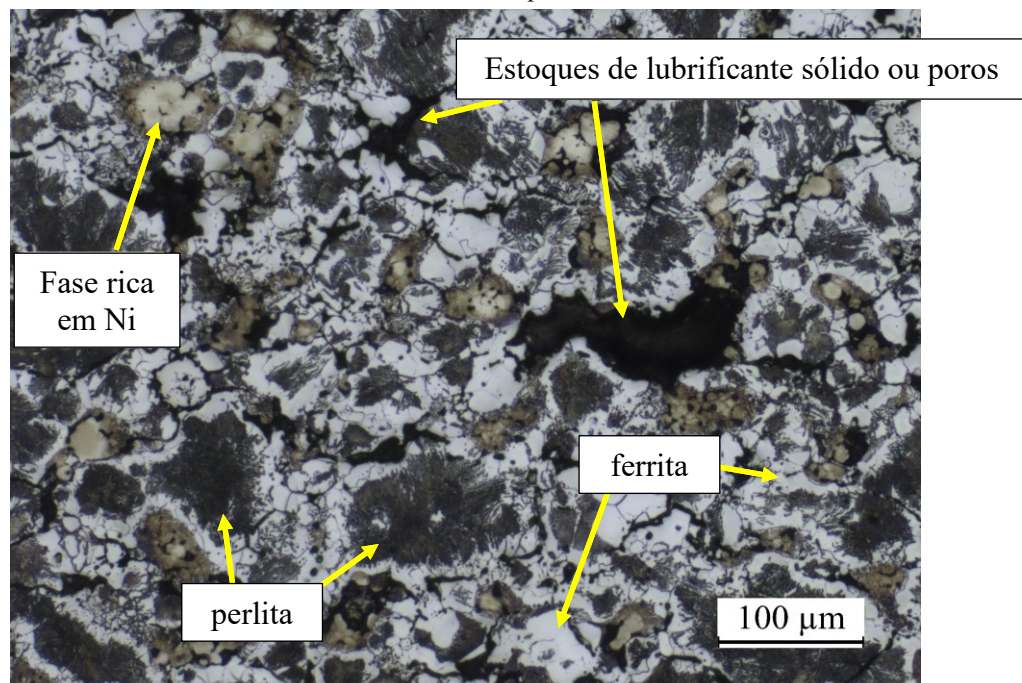
### 6.2.1.1 Caracterização microestrutural

Após a sinterização em laboratório dos 9 ciclos definidos pelo DoE fatorial completo, cada um com os parâmetros conforme apresentado na Tabela 6 – Planejamento dos experimentos a nível de laboratório, as primeiras caracterizações realizadas foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura em conjunto com EDS e ensaios de tração.

Deste modo, no início foi revelada a microestrutura do núcleo do material, posteriormente analisada a microestrutura da superfície e, por fim, ensaios de tração mensuraram a resistência ao escoamento do material em função dos parâmetros de ciclo.

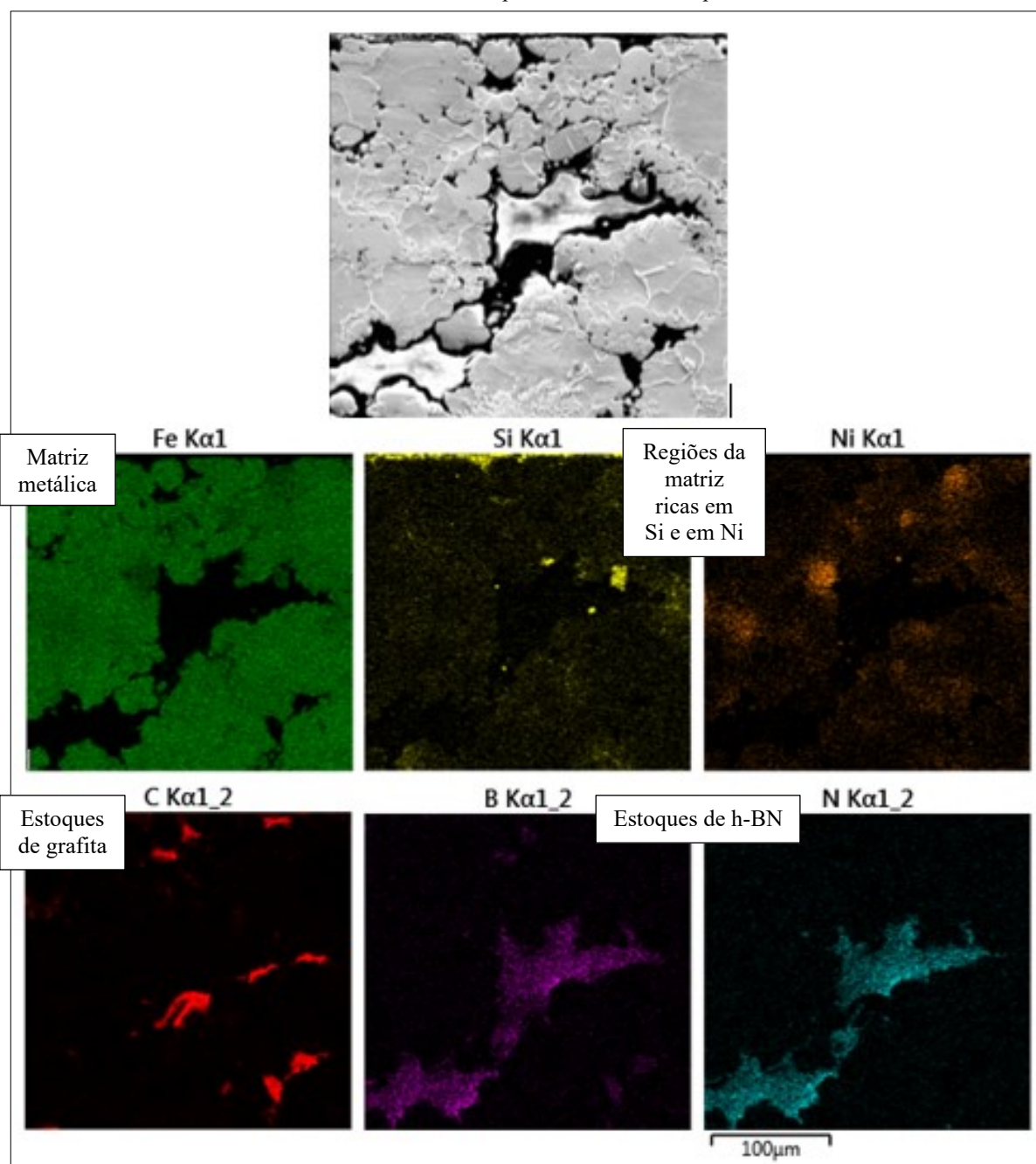
A análise metalográfica do núcleo permitiu afirmar que os mesmos microconstituintes foram revelados após todos os ciclos térmicos, conforme representa a típica microestrutura da Figura 25. Isto foi corroborado com análises combinando as técnicas MEV e EDS, vide Figura 26, a qual aduz imagens da ferramenta mapa de cores do núcleo das amostras.

Figura 25 – Imagem de microscópio óptico com aumento de 200x, vista de corte: núcleo do material sinterizado em laboratório, com os microconstituintes ferrita, perlita, fases ricas em níquel e estoques de lubrificante sólido. Amostras de todos os nove ciclos realizados em escala laboratorial apresentaram similar microestrutura no núcleo.



Fonte: Autoria própria.

Figura 26 – Análise de mapa de cores desempenhada via MEV/EDS do corte de uma amostra sinterizada em forno laboratorial indicando a microestrutura típica do núcleo do compósito auto-lubrificante.



Fonte: Autoria própria.

Além de investigar as microestruturas visando entender eventuais diferenças geradas pelos diferentes parâmetros de ciclo, a ideia de empreender estas técnicas foi investigar a continuidade da matriz metálica bem como sua interação com os elementos de liga e com os estoques de lubrificante sólido. A Figura 26 destaca os elementos químicos Fe, C, Ni, Si, N e B, conseqüentemente auxiliando a identificar, na Figura 25, as seguintes fases na

microestrutura: ferrita com silício dissolvido, perlita, regiões ricas em níquel, bem como os estoques de grafita e h-BN.

Por um lado, estoques de h-BN são mais fáceis de se identificar devido ao tamanho de partícula deste composto, com  $d_{50} = 125\mu\text{m}$ . Por outro lado, embora não tenha sido possível diferenciar poros típicos da metalurgia do pó dos estoques de grafita através da técnica de microscopia óptica, análises de MEV/EDS permitiram revelar estoques de lubrificante compostos por grafita, como indica a Figura 26. Tais constatações levam a sugerir que a microestrutura do material final foi composta por ambos tipos de lubrificantes sólidos, balizando a possibilidade de utilização do compósito auto-lubrificante em uma faixa mais ampla de ambientes e sistemas tribológicos.

Quanto à grafita, é possível afirmar que a sua formação na microestrutura do compósito possibilita a aplicação onde houver umidade disponível, o que não seria alcançado caso houvesse somente h-BN como lubrificante sólido. Já o h-BN credencia a aplicação em uma larga faixa de temperaturas, pois dentre os lubrificantes sólidos existentes, este composto é o que possui a mais alta resistência térmica ao ar e pode ser permanentemente utilizado até temperaturas da ordem de  $900^{\circ}\text{C}$ , na qual outros tipos de lubrificantes sólido sofreriam oxidação ou seriam decompostos em temperaturas muito inferiores a esta. Além disso, para o caso da presente pesquisa, em que o h-BN foi adicionado em matriz de ferro como principal elemento, o crescimento de grão ferrítico é inversamente proporcional ao aumento do teor de h-BN no compósito, auxiliando assim também nas propriedades mecânicas como resistência ao escoamento (SUEYOSHI *et al.*, 2001).

Adicionalmente, havia uma certa preocupação quanto a uma eventual oxidação do silício devido ao fato de que este elemento tem a curva de formação do seu óxido ( $\text{SiO}_2$ ) posicionada em uma região mais abaixo no diagrama de Ellingham, comparando com a formação dos óxidos de níquel, além de monóxido e dióxido de carbono, indicando maior susceptibilidade à oxidação devido a sua maior energia livre de formação, em módulo. No entanto, não foi percebida oxidação que fizesse com que as partículas de Fe-Si permanecessem isoladas da matriz, gerando alta descontinuidade, a ponto de sugerir uma baixa resistência mecânica do material. Ou seja, é coerente afirmar que mesmo no caso de pontos de orvalho mais elevados, houve um adequado grau de sinterização mesmo com uma atmosfera com maior teor de umidade.

Deste modo, as avaliações permitem afirmar que, devido ao grau de continuidade da matriz e do livre caminho médio entre os estoques de lubrificante, foram atingidas microestruturas típicas de um compósito auto-lubrificante fabricado pela rota da metalurgia do

pó convencional, compactado a 600MPa e sinterizado a temperaturas da ordem de 1100°C. Com isso, nos ensaios de tração seria esperado obter tensões de resistência ao escoamento na faixa 100MPa a 150MPa, sendo esta estimativa levantada correlacionando esta pesquisa com resultados de limites de resistência à tração de compósitos auto-lubrificantes similares, processados também por metalurgia do pó convencional, sinterizados por 1h a 1120°C em atmosfera contendo 95% de argônio e 5% hidrogênio, que haviam sido compactados a 500MPa e a 700MPa, e que apresentaram limites de resistência à tração de 137MPa e 163MPa, respectivamente (HAMMES, 2014).

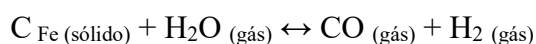
Outra questão relevante é que não foi encontrada oxidação nas investigações pelo mapa de cores no núcleo da amostra, também apoiando a hipótese mencionada sobre um satisfatório grau de sinterização obtido durante o ciclo térmico e, conseqüentemente, o atingimento dos níveis de resistência ao escoamento mencionados.

Além da avaliação da microestrutura do núcleo, também merece destaque uma análise da superfície das amostras voltadas para a atmosferas do forno e, por isso, mais susceptíveis a reações termoquímicas devido a interações com espécies químicas gasosas existentes na atmosfera, tais como oxidação e descarbonetação.

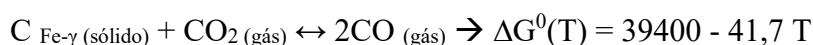
Antes de trazer as imagens obtidas por microscópio óptico para esta região das amostras, serão aduzidos os níveis de pontos de orvalho lidos durante os ciclos de sinterização. Observando a Tabela 13 é possível verificar que a variação entre os pontos de orvalho monitorados foi de -51°C até 8°C. Corroborando as expectativas levantadas de acordo com uma análise na literatura, a sinterização na presença de H<sub>2</sub> resultou nos maiores pontos de orvalho, de 2°C a 8°C. Isso está associado ao efeito redutor de H<sub>2</sub> e à formação de vapor d'água a partir da redução dos filmes de óxido de ferro na superfície do pó e da dissociação do lubrificante durante a rampa de aquecimento do ciclo térmico. Atmosferas mais secas (com menor teor de umidade) foram percebidas quando N<sub>2</sub> puro e alto fluxo de gás foram usados, mesmo considerando que o O<sub>2</sub> residual está especificado em menos de 1 ppm nas garrafas de ambos os gases: H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> 5.0.

Como o material possui um alto teor de carbono, mesmo em atmosferas neutras em relação ao carbono (N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>), era de se esperar que com uma variação tão grande nos pontos de orvalho, houvesse conseqüentemente descarbonetação das camadas superficiais sobretudo nas amostras de atmosferas em que os pontos de orvalho foram mais elevados, pois nestes casos até 720°C (equilíbrio de Boudouard) conforme o diagrama de Ellingham adaptado da Figura 27, a oxidação do hidrogênio é preponderante em relação à oxidação do carbono, ou em outras

palavras, a formação de H<sub>2</sub>O acontece preferencialmente em relação à formação de CO e de CO<sub>2</sub>. Entretanto, a partir da citada temperatura, a curva relativa à formação de CO passa a ter uma energia livre de Gibbs mais elevada, em módulo, indicando que, caso haja carbono no material e oxigênio disponível na atmosfera, haverá a descarbonetação porque o oxigênio tenderá a se ligar preferencialmente com o carbono em detrimento do hidrogênio, formando principalmente CO, segundo a seguinte equação (FANG, 2010):

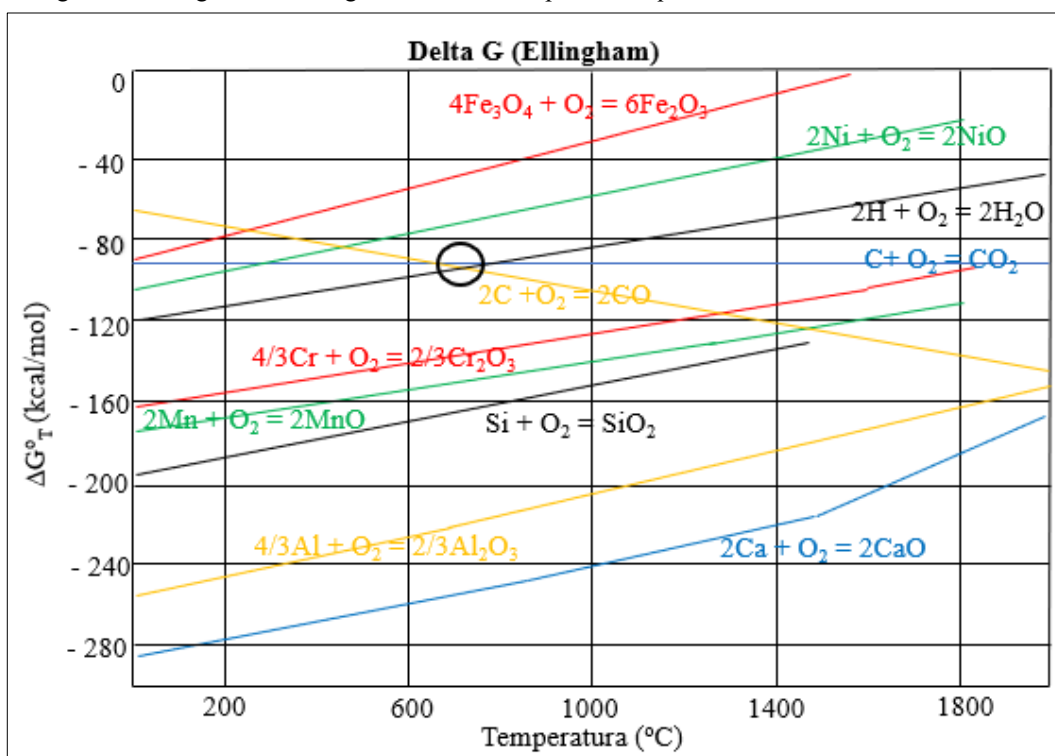


Além disso, a reação de Boudouard indica que, a partir de 670°C, ocorre a reação de oxidação ou queima do carbono, caso haja uma maior quantidade de carbono no material e/ou menos CO<sub>2</sub> na atmosfera em relação à quantidade do equilíbrio termodinâmico. Neste caso, a reação que governa é a seguinte:



Com isso, novamente é formado CO, acarretando em provável descarbonetação.

Figura 27 – Diagrama de Ellingham destacando o ponto de equilíbrio de Boudouard com o círculo.



Fonte: Adaptado de (ELLINGHAM, 1944).

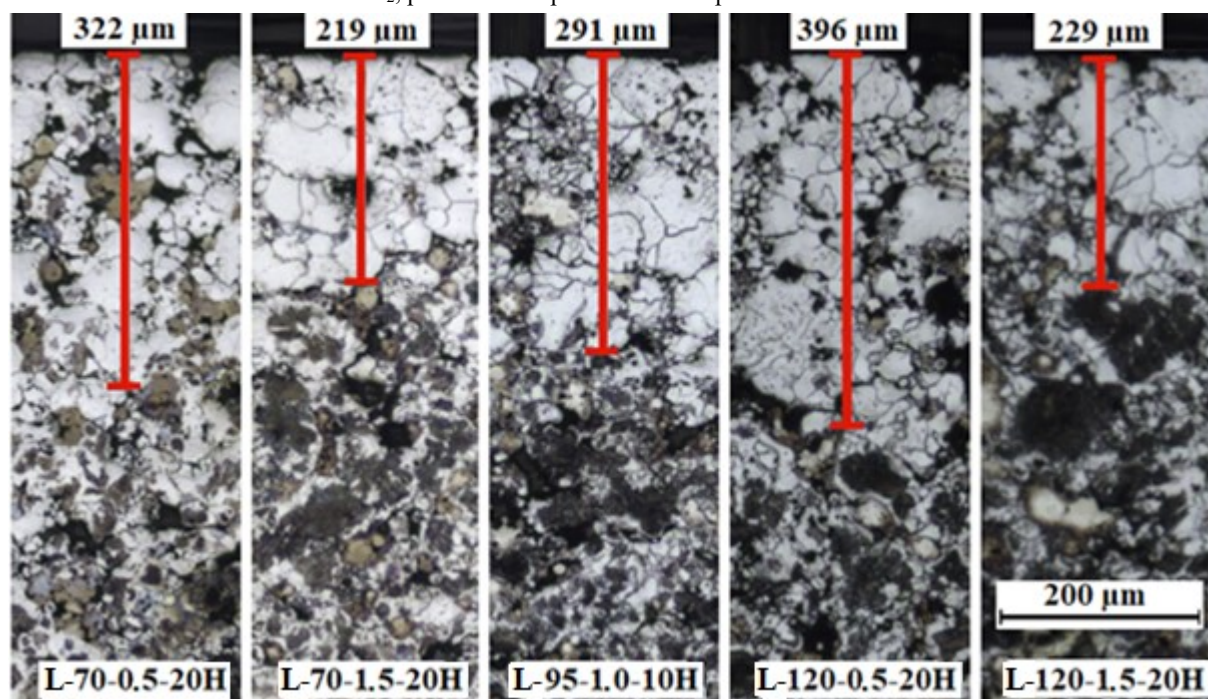
Portanto, a Tabela 13, além de trazer os pontos de orvalho, também aduz a profundidade da camada descarbonetada e a Figura 28 corrobora os valores elencados na Tabela 13 concernentes à profundidade da camada descarbonetada, as quais foram estimadas com base em imagens obtidas pela técnica de caracterização de microscopia óptica.

Tabela 13 – Parâmetros de ciclo, ponto de orvalho medido e profundidade da camada descarbonetada.

Nome do ciclo	Temperatura Patamar (°C)	Fluxo de gás (L/min)	H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> (%)	Ponto de orvalho (°C)	Profundidade da Camada descarbonetada (µm)
L-70-0,5-00H	1070	0.5	0	-23	-
L-70-1,5-00H	1070	1.5	0	-51	-
L-70-0,5-20H	1070	0.5	20	8	322
L-70-1,5-20H	1070	1.5	20	2	219
L-95-1,0-10H	1095	1	10	5	291
L-120-0,5-00H	1120	0.5	0	-23	-
L-120-1,5-00H	1120	1.5	0	-51	-
L-120-0,5-20H	1120	0.5	20	8	396
L-120-1,5-20H	1120	1.5	20	2	229

Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - Imagem de seção transversal destacando a camada de descarbonetação de amostras de ciclos com conteúdo de H<sub>2</sub>, partindo da superfície voltada para a atmosfera.



Fonte: Autoria própria.

Ao analisar a Tabela 13 e as imagens da Figura 28, percebe-se que o fenômeno da descarbonetação foi visto somente e sempre que hidrogênio estava presente na atmosfera de

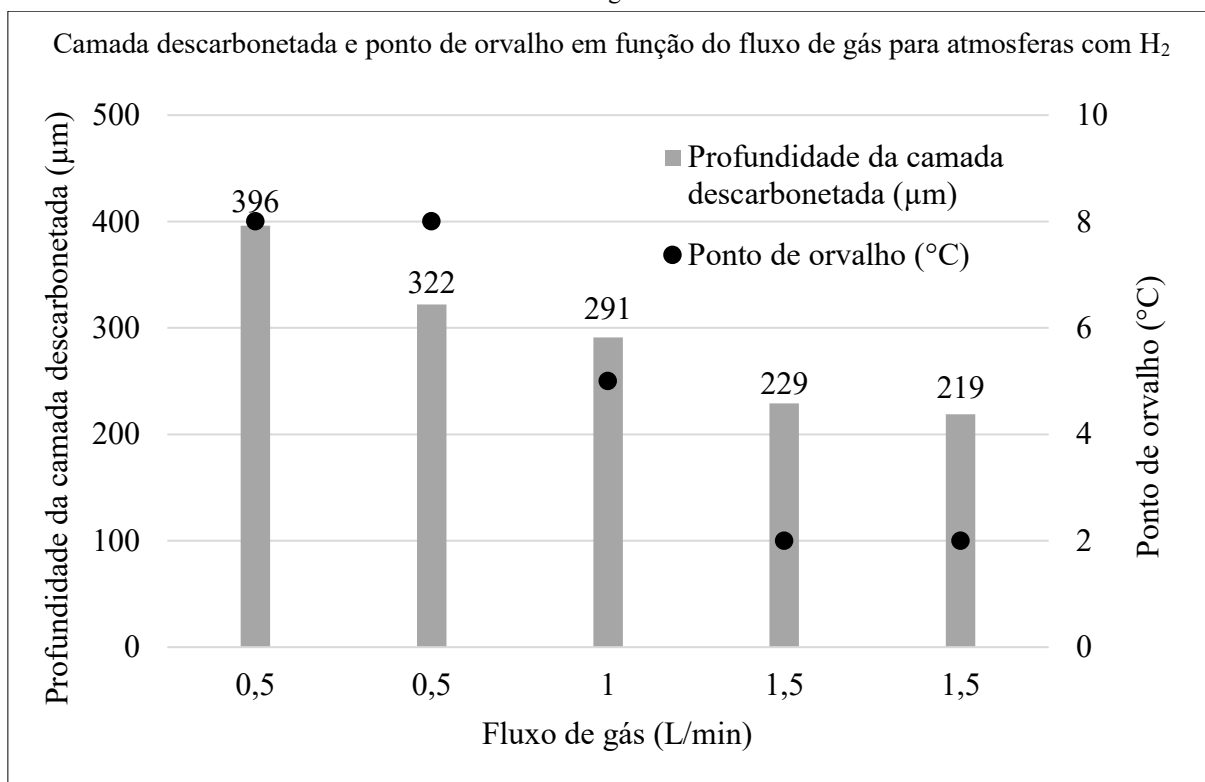


sinterização, ou seja, nos ciclos com ponto de ponto de orvalho mais elevado, por estes principais motivos:

- a) método de fabricação dos gases: o  $N_2$  é obtido pela destilação fracionada do ar líquido (STRATTON, 2002), enquanto o  $H_2$  provém da eletrólise da água (CHISHOLM; CRONIN, 2016). Então, o ponto de orvalho intrínseco de uma garrafa de  $H_2$  é maior que o ponto de orvalho intrínseco de uma garrafa de  $N_2$ , apesar do mesmo grau de pureza (5,0 = 99.999%). Logo, é sabido que quando maior o ponto de orvalho de uma atmosfera, mais fácil de haver reações de oxidação e, neste caso, de descarbonetação.
- b) O  $H_2$  não reduz o ponto de orvalho, mas possui elevada atratividade com  $O_2$ , formando  $H_2O$ , sendo recomendado para onde não é fácil impedir a atmosfera contra a infiltração de  $O_2$ . Logicamente, ao reduzir todos os óxidos de materiais com os quais entra em contato (como a própria amostra e a retorta do forno), o  $H_2$  forma água e eleva o ponto de orvalho, o que não ocorreria caso um gás inerte fosse injetado na atmosfera, tais quais Ar, He ou  $N_2$ . Além disso, o  $H_2$  pode desencadear descarbonetação reagindo com o carbono em solução sólida na austenita se a atmosfera não tiver concentração de carbono suficiente (comumente na forma de  $CH_4$ , CO ou  $CO_2$ , conforme ocorre quando utilizado endogás ou exogás) para evitar a combinação de  $H_2$  com o carbono superficial do aço, formando monóxido de carbono ou até mesmo hidrocarbonetos como o  $CH_4$ , ou se a atmosfera tiver uma alta concentração de umidade, a qual foi gerada anteriormente pela combinação entre o  $H_2$  das garrafas com o  $O_2$  proveniente das superfícies das amostras, das paredes do forno ou proveniente da própria garrafa, ou até mesmo devido a um processo inadequado de remoção dos lubrificantes adicionados para facilitar o processo de compactação (NAYAR; WARTENBERG, 2017), reagindo com carbono de camadas superficiais de algumas centenas de micrometros, descarbonetando o material.

Além disso, outro aspecto analisado foi que isolando a temperatura de patamar e considerando somente atmosferas com a presença de  $H_2$  diluído em  $N_2$ , como mostra o gráfico da Figura 29, também é possível verificar que quanto maior o fluxo de gás, menor a profundidade da camada descarbonetada, pois analisando a Figura 29 é possível concluir que quando o fluxo de gás foi de 0,5L/min, a média da profundidade da camada descarbonetada foi 359 $\mu$ m, contra 291 $\mu$ m com 1,0L/min e, finalmente, 224 $\mu$ m for 1,5L/min. Isto ocorreu provavelmente porque o vapor de  $H_2O$  foi mais diluído em maiores fluxos de gás.

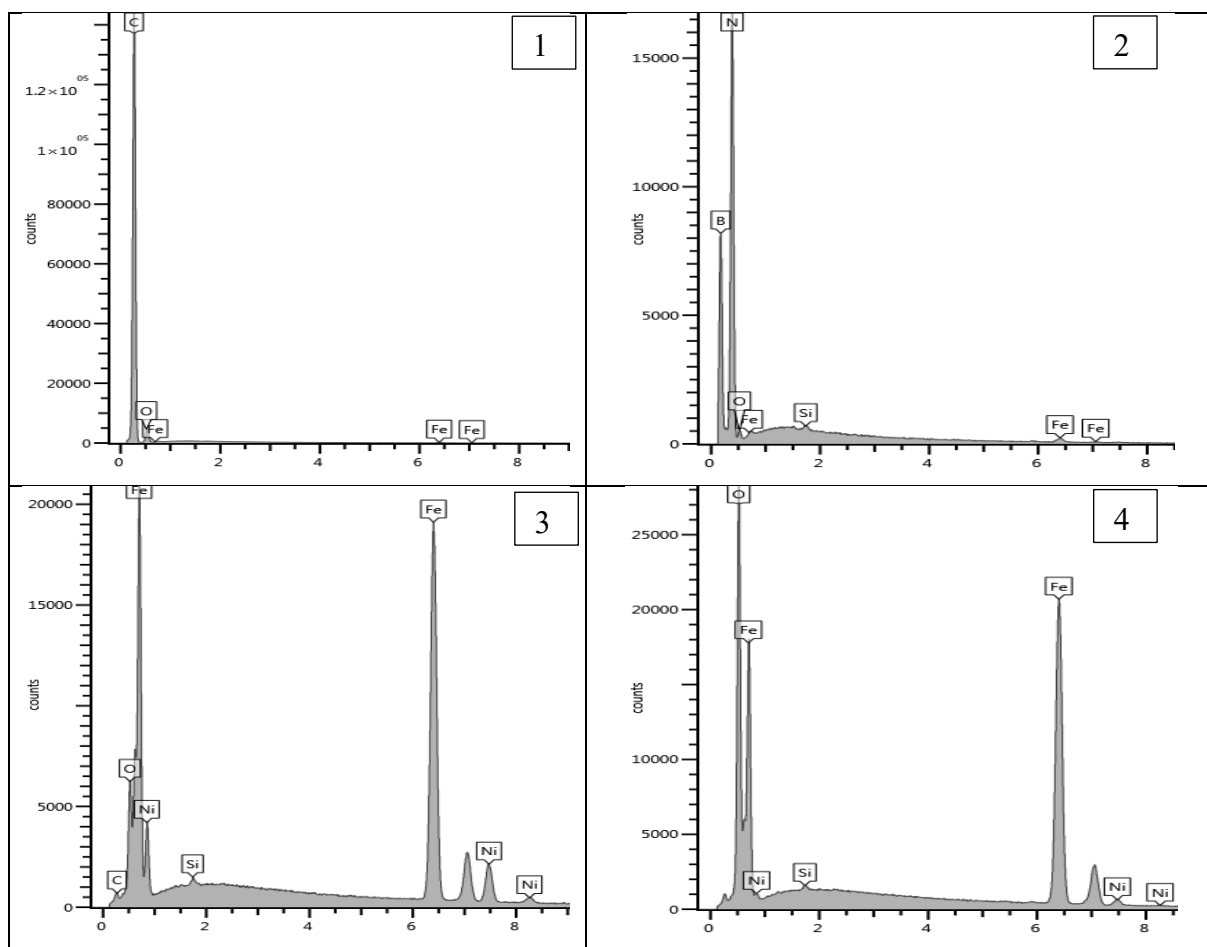
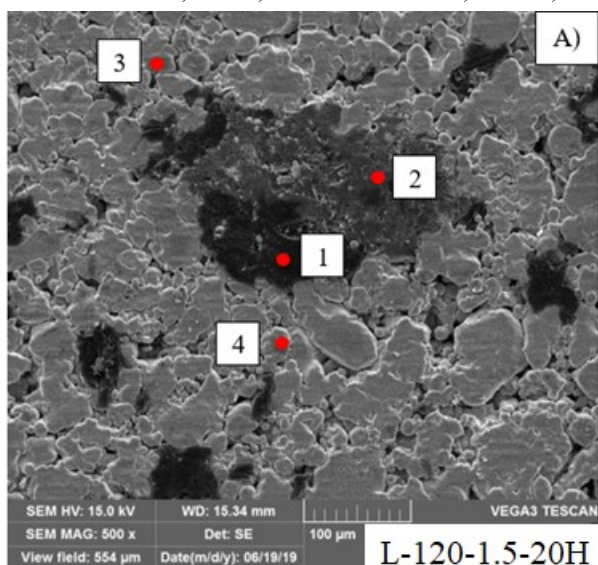
Figura 29 – Camada descarbonetada e ponto de orvalho em função do fluxo de gás para atmosferas contendo hidrogênio.



Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente em relação à superfície do material, foi encontrada oxidação e descarbonetação com análises de MEV/EDS realizadas da superfície em contato com a atmosfera, como mostrado na Figura 30. Já que a sinterização foi adequada, ou seja, como houve um apropriado grau de densificação como observado nas micrografias do núcleo do material, é muito provável que a oxidação foi originada durante a etapa de resfriamento, quando o processo de sinterização já estava consolidado. Provavelmente, essa oxidação também foi ocasionada pela pressão de trabalho a qual o tratamento foi submetido, de 0,39atm, sendo uma pressão abaixo do que se costuma utilizar no forno tubular do LabMat, entretanto, como já abordado, esta especificação se fez necessária com vistas à repetição dos parâmetros de ciclo no escalonamento subsequente para a sinterização em um forno industrial que utiliza esse nível de pressão. A razão para a ocorrência de oxidação reside no fato de ser facilitada a infiltração de oxigênio provindo de regiões de fora para dentro da retorta devido ao baixo nível de pressão que atuou no sistema, o que contaminou a atmosfera e conseqüentemente oxidou superficialmente as amostras.

Figura 30 – Imagem capturada em MEV da superfície da amostra L-120-1.5-20H, típica para todas as amostras que contiveram H<sub>2</sub> na atmosfera, com manutenção dos estoques de grafita mesmo com oxidação e descarbonetação e na matriz. A: imagem de elétrons secundários com 500x de ampliação; 1 – estoque de grafita; 2 – estoque de h-BN; 3 – matriz ferrítica com Ni, Si e O; 4 – fase rica em Ni, com Fe, Si e O.



Fonte: Autoria própria.

Apesar da redução do nível de carbono associado ao ferro ter reduzido drasticamente na superfície de amostras sinterizadas em atmosferas contendo hidrogênio, os estoques de lubrificante compostos por grafita permaneceram na microestrutura final. Isto pode ser explicado porque, embora a remoção de carbono do material tenha ocorrido simultaneamente em todas as fases (grafita, austenita e compostos como  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) a altas temperaturas, o volume de carbono era muito maior na fase de carbono livre (grafita), evitando com que houvesse tempo suficiente para erradicar tais partículas livres de carbono da superfície.

Com isso, era esperado que o comportamento tribológico fosse afetado sobretudo devido à diferença da dureza superficial em função dos parâmetros de ciclo causada pela descarbonetação, mas não tanto devido à diferença de quantidade de estoques de grafita na superfície dos corpos de prova.

Os mecanismos de descarbonetação podem ser descritos como três eventos distintos: reações na superfície de um aço, difusão interatômica do carbono intersticial e, por último, dissolução de carbonetos na matriz do aço (CALLISTER, 2000). Nesta pesquisa foram encontrados os três eventos, pois houve uma queda considerável de perlita nas microestruturas descarbonetadas, indicando que antes disso houve tanto reações na superfície quanto eliminação do carbono em solução sólida intersticial resultando na predominância da fase ferrita na região descarbonetada.

Em alguns casos, a descarbonetação pode ser uma etapa proposital do processo de fabricação ou, de maneira oposta, pode ser provocada por algum descuido ou falha durante o processamento, atuando de forma positiva ou negativa nas propriedades finais do material. No presente estudo, os dois principais grupos de propriedades a serem investigadas são as mecânicas e as tribológicas, neste sentido as próximas seções abordarão a influência da descarbonetação e dos demais aspectos microestruturais nas citadas propriedades do compósito.

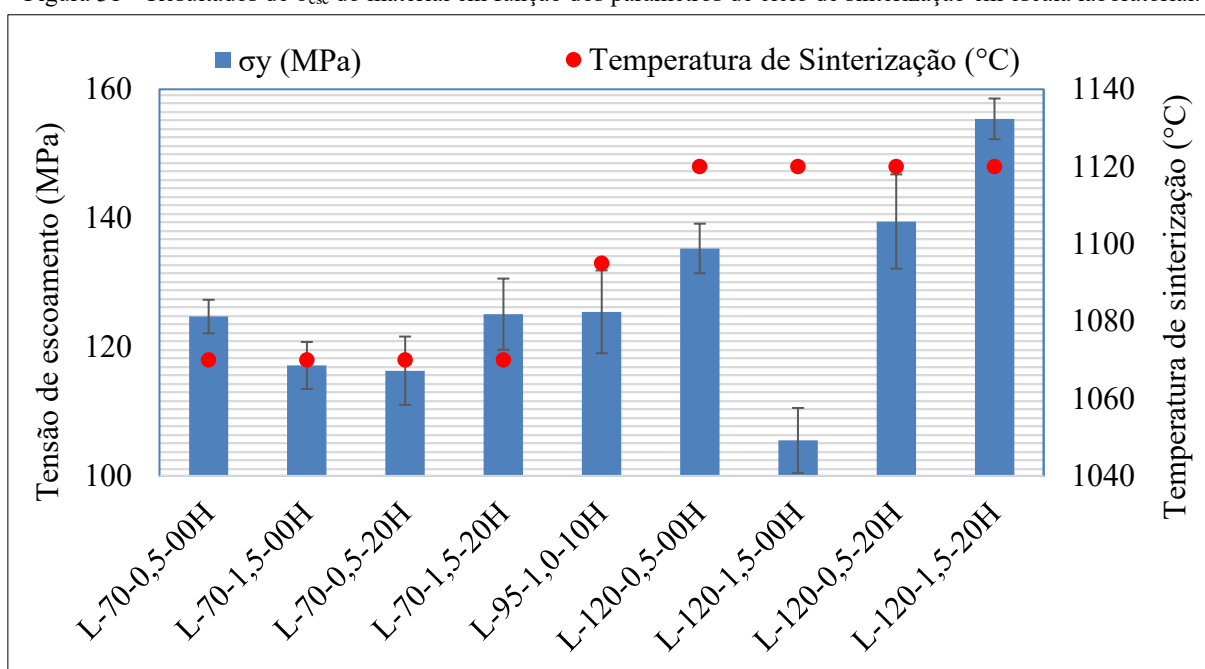
#### 6.2.1.2 Ensaio de resistência à tração

Após a averiguação da microestrutura, ensaios de resistência à tração foram realizados para inspecionar a influência dos parâmetros da atmosfera (temperatura de patamar, nível do fluxo de gás e concentração de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$ ) na resistência ao escoamento dos carbonetos sinterizados em forno de escala laboratorial.

O intuito da análise foi verificar quais as variáveis ou quais as combinações de variáveis influenciam na tensão de escoamento do material, o quanto e como influenciam, isto é, se são

inversa ou diretamente proporcionais aos ganhos na propriedade, a qual é comumente utilizada para especificar um determinado material para o projeto de um dado componente mecânico de engenharia. Esta etapa do trabalho serviu para direcionar os futuros experimentos, sendo que os resultados aqui apresentados serviram de base para a seleção dos ciclos que deveriam ser investigados por ensaios tribológicos, visando a otimização das variáveis da atmosfera de sinterização para posterior escalonamento em escala industrial. Os resultados da tensão de escoamento para cada um dos ciclos estão apresentados na Figura 31.

Figura 31 – Resultados de  $\sigma_{esc}$  do material em função dos parâmetros de ciclo de sinterização em escala laboratorial.



Fonte: Autoria própria.

De posse dos resultados, o tratamento estatístico conhecido por análise do experimento fatorial (AEF) com o uso do software Minitab foi realizado, tendo como o primeiro passo a execução de uma análise de variância (ANOVA). Dentre os resultados da ANOVA, foi criado um modelo para prever o comportamento das respostas com as variáveis do sistema, ou seja, uma equação por regressão, em unidades não codificadas, conforme segue:

$$\sigma_{esc} = -125,8 + 0,2375 A + 48,2 B + 1,9 C - 0,0522 A * B - 0,00210 A * C - 31,58 B * C + 0,02937 A * B * C$$

Onde:

A  $\rightarrow$  temperatura de sinterização ( $^{\circ}\text{C}$ );

B → fluxo total de gases (L/min);

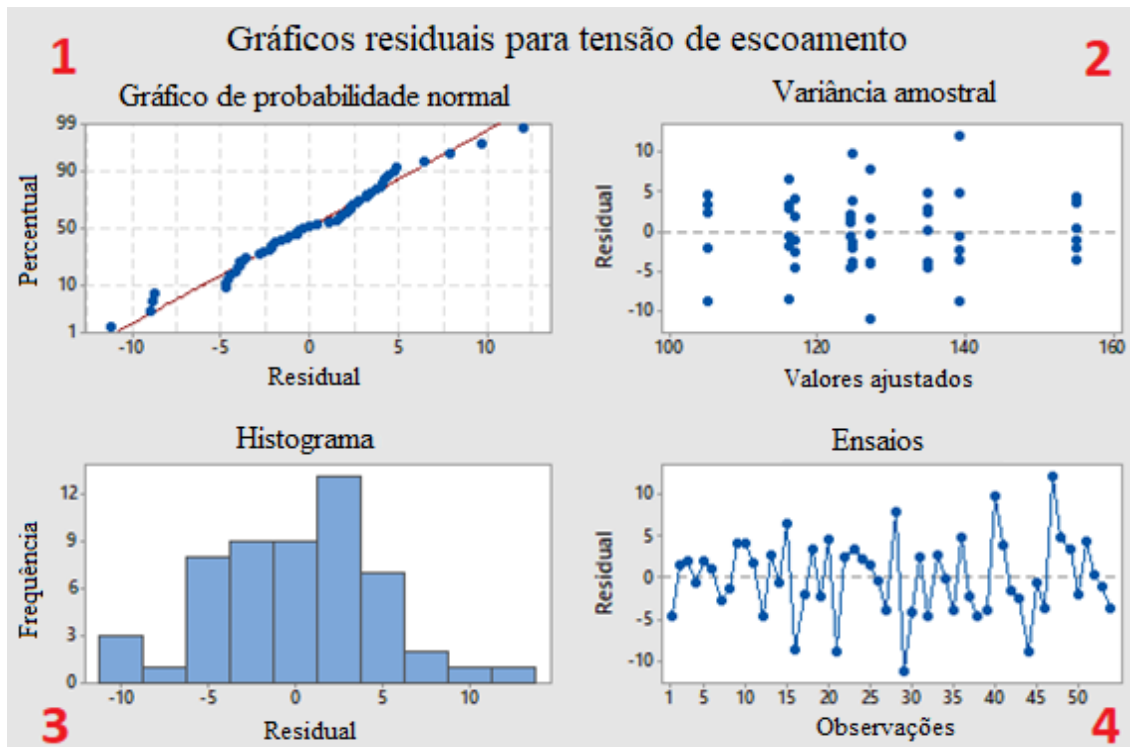
C → H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> (%);

Um elevado grau de confiança para o modelo foi atingido, com mais de 90,03% de aderência, sendo que teoricamente quando um modelo tem 90% ou mais de aderência é porque as suas respostas possuem uma apropriada representatividade do fenômeno em estudo. Isto pode ser corroborado pelos gráficos Figura 32, que mostram:

- 1 – a distribuição de probabilidades, validando a regressão realizada;
- 2 – graficamente a variância das amostras está bastante regular, o que também valida a regressão, pois aponta que o erro é homocedástico;
- 3 – o histograma apresentando a distribuição normal, e;
- 4 – o residual não cresce à medida que os experimentos são executados, ou seja, não existe um viés indicando que há um fator cumulativo que levasse a um erro sistemático.

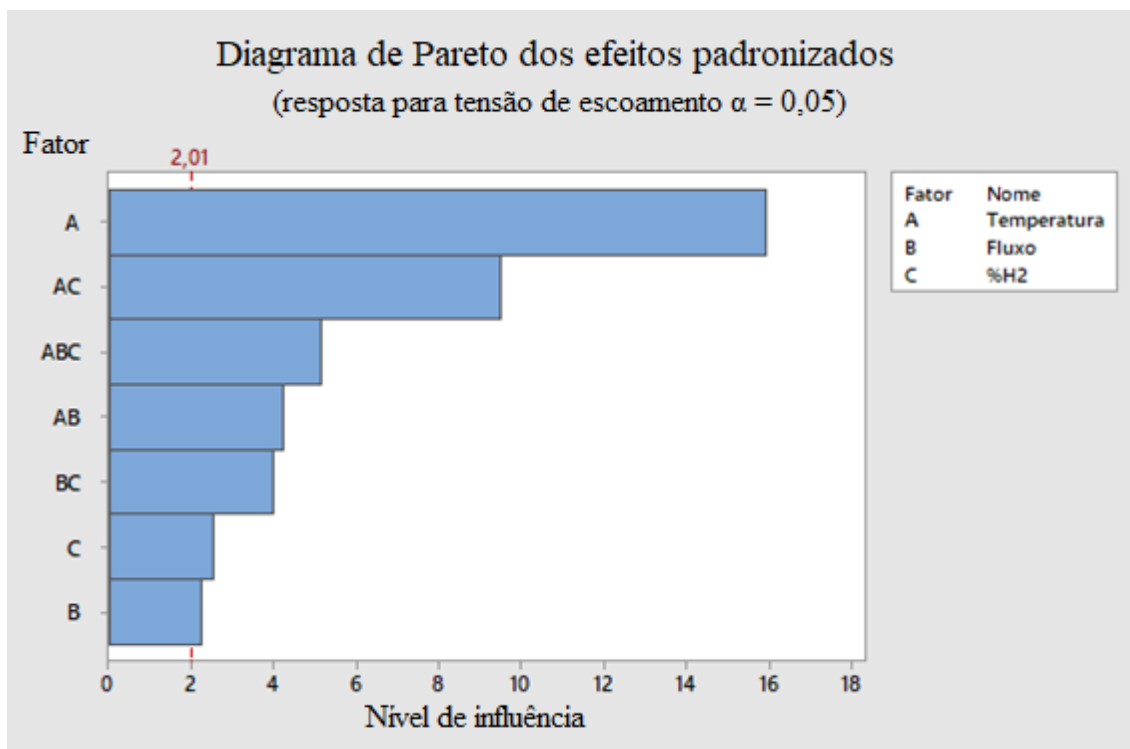
Além disso, foi verificado que todas as variáveis individualmente influenciam no resultado bem como a interação entre elas. Conceitualmente, quando uma variável ou uma combinação de variáveis ultrapassa do valor de influência 2 do gráfico de Pareto, isto simboliza que a variável ou a combinação de variáveis possui relevância na resposta. Como pode ser visto no gráfico Figura 33, com o diagrama de Pareto, a variável de maior influência é a temperatura (A), seguida pela combinação de temperatura e %H<sub>2</sub> (AC), após a interação entre as três variáveis (ABC) de ciclo e assim sucessivamente.

Figura 32 – Resultados estatísticos por análise experimento fatorial. 1 – Distribuição de Probabilidades. 2 – Variância. 3 – Histograma. 4 – Erro residual.



Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Diagrama de Pareto, apresentando a influência das variáveis e de suas combinações na resposta da análise estatística.



Fonte: Autoria própria.

Ao analisar a Figura 31, a Figura 32 e a Figura 33, percebe-se uma tendência do aumento da resistência ao escoamento com o aumento da temperatura. Isto pode justificar-se com lastro no fato de que quanto maior a temperatura, maior é a sinterabilidade da liga de aço devido à maior taxa de transporte de massa, principalmente por difusão atômica.

Além disso, quando em atmosfera de nitrogênio (sem hidrogênio), quanto maior o fluxo de gás, menor o limite de escoamento, o que pode significar que a atmosfera do forno estava ligeiramente oxidante. Assim, quanto maior o fluxo de gás, maior o aporte de impurezas oxidantes durante a sinterização. Este fato pode ser percebido comparando L-70-0,5-00H com L-70-1,5-00H e L-120-0,5-00H com L-120-1,5-00H no gráfico da Figura 31, quando em ambos os casos houve uma redução do limite de escoamento com um aumento do fluxo de  $N_2$ .

Ainda, quanto maior a concentração de  $H_2$ , maior a tensão de escoamento, devido ao seu efeito de redução, permitindo mais contatos de metal com metal. Destarte, conforme esperado, quanto maior o nível de sinterabilidade, menor a porosidade residual, o que contribui para uma melhor resistência mecânica.

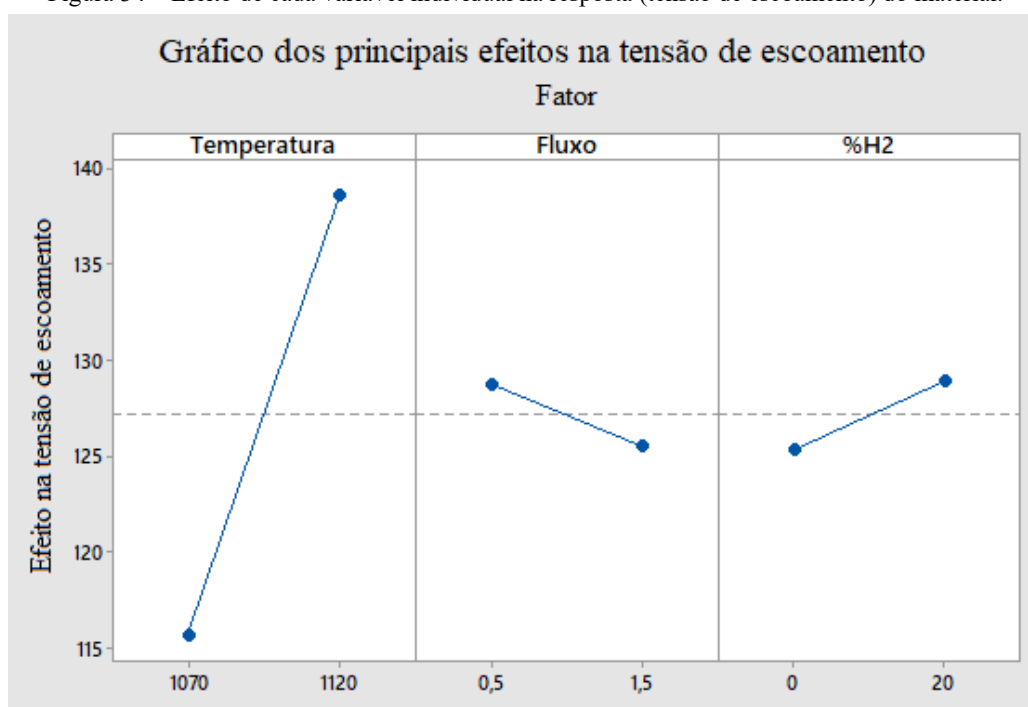
Com as análises executadas também é possível verificar se as variáveis influenciam positiva ou negativamente os resultados. Na Figura 34, é mostrado que a temperatura (A) e o percentual de  $H_2$  (C) influenciam positivamente as propriedades mecânicas, enquanto que o aumento do fluxo é inversamente proporcional ao aumento da tensão de escoamento. Adicionalmente, conforme a Figura 35, quase todas as combinações 2 a 2 entre as variáveis apontam que o efeito na tensão é positivo quando seus valores aumentam, sendo que a única combinação inversamente proporcional ao aumento da tensão é o incremento do fluxo sem a presença de  $H_2$ , isto é, uma atmosfera composta de  $N_2$  puro.

Com a análise estatística realizada (ANOVA seguida por AEF), pode-se concluir que todas as variáveis afetam o desempenho da  $\sigma_{esc}$  do material, sendo a de maior interferência a temperatura, depois a combinação entre temperatura e % $H_2$  em  $N_2$ , seguido pela interação entre as três variáveis (temperatura, % $H_2$  em  $N_2$  e fluxo de gases).

Além disso, quase todas as combinações entre as variáveis são diretamente proporcionais ao ganho na tensão de escoamento, sendo que a única combinação inversamente proporcional é o incremento do fluxo sem a presença de  $H_2$ , com  $N_2$  puro na atmosfera. Portanto, desde que haja hidrogênio na atmosfera, o aumento do fluxo contribui para o aumento da resistência ao escoamento do material.

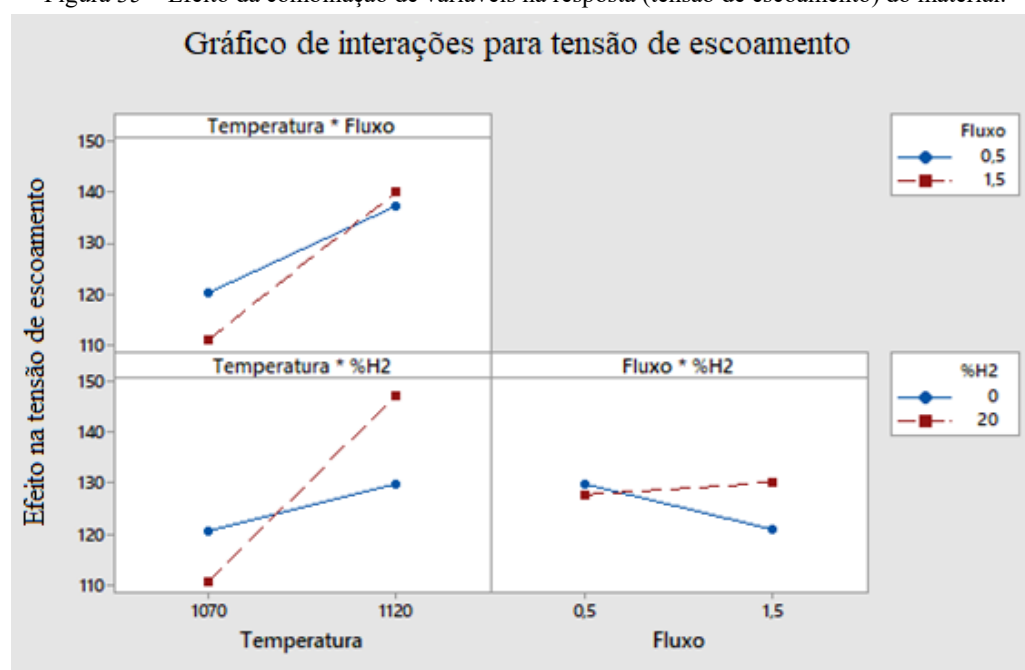


Figura 34 – Efeito de cada variável individual na resposta (tensão de escoamento) do material.



Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Efeito da combinação de variáveis na resposta (tensão de escoamento) do material.



Fonte: Autoria própria.

Vindo ao encontro do parágrafo anterior, mesmo não tendo o menor ponto de orvalho, as amostras L-120-1,5-20H tiveram um melhor desempenho em tração provavelmente devido à maior temperatura de sinterização e porque em comparação ao N<sub>2</sub> puro, mesmo com pontos de

orvalho superiores (ordem de 5°C comparados a -51°C) o H<sub>2</sub> consegue reduzir o material, fazendo com que os óxidos sejam eliminados e contribuindo para um maior nível de contatos entre metal-metal e, conseqüentemente, para elevar o grau de sinterização.

### 6.2.1.3 Avaliação tribológica

Para a análise tribológica dos compósitos desenvolvidos é necessário primeiro definir qual o ensaio mais adequado. Além do tipo de ensaio, as condições nas quais serão executados também são fundamentais. Várias configurações tribológicas são de uso comum para a avaliação de atrito e desgaste. Como exemplos de ensaios rotativos existem as configurações pino sobre disco, bloco sobre anel e quatro esferas. Esses testes podem ser utilizados em condições de movimento unidirecional ou rotativo e, em geral, as principais desvantagens dos testes rotativos são que os componentes reais não podem ser ensaiados, pois pode ocorrer um contato não conforme e as características superficiais dos componentes podem ser afetadas. Com isto, o método que proporciona um movimento alternativo se mostra mais promissor para estas análises. A principal vantagem destes ensaios são que componentes reais podem ser avaliados e principalmente as características superficiais podem ser preservadas (FRIDRICI *et al.*, 2003). Como configuração destes ensaios a geometria esfera sobre plano ou cilindro são as mais utilizadas, pois assim é facilitada a montagem e a avaliação do desgaste do corpo e contra corpo (TUNG *et al.*, 2001). Por estas questões escolheu-se por um ensaio com movimento alternativo na configuração esfera sobre cilindro na região interna, sendo o compósito sinterizado o cilindro (corpo), cortado a partir de uma bucha sinterizada e com direção de deslizamento paralela ao eixo da bucha.

A apresentação dos resultados dos ensaios tribológicos foi dividida em duas etapas, a primeira da análise da durabilidade e a segunda da taxa de desgaste dos materiais desenvolvidos. Os resultados são apresentados e discutidos nas próximas secções.

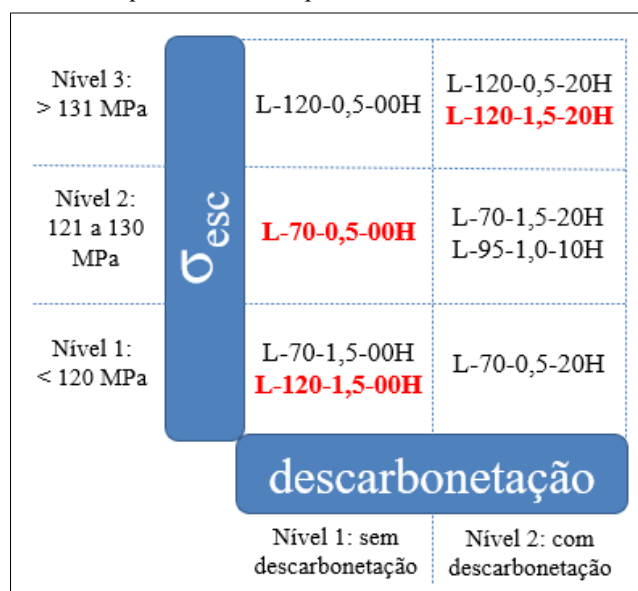
#### 6.2.1.3.1 Avaliação da durabilidade dos compósitos sinterizados em laboratório

Com base nas análises metalográficas as quais auxiliaram a inferir se haveria ou não uma grande diferença no comportamento tribológico do material, bem assim nas análises estatísticas pelos resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração, definiu-se que as avaliações

tribológicas de durabilidade e taxa de desgaste seriam realizadas em amostras de três combinações de parâmetros, ainda com o processamento em escala laboratorial.

Os resultados foram distinguidos em três níveis de resistência ao escoamento (nível 1 < 120MPa; nível 2 entre 121MPa e 130MPa; nível 3 > 131MPa), e cruzados com o desencadeamento ou não de descarbonetação verificada após a sinterização, sendo que este último fator gerou uma grande expectativa em relação a eventuais diferenças no comportamento tribológico do material. Deste modo, optou-se por escolher três ciclos com três níveis distintos de tensão de escoamento e, pelo menos um caso em que houve descarbonetação e um que não houve. A matriz de decisão da Figura 36 destaca os três ciclos eleitos para investigações tribológicas adicionais, enquanto a Tabela 14 sumariza os parâmetros dos referidos ciclos.

Figura 36 – Matriz de decisão para eleger amostras de ciclos a serem investigadas por ensaios tribológicos, com destaque em vermelho para os ciclos selecionados.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 14 – Ciclos a terem as amostras avaliadas por ensaios tribológicos.

Nome do ciclo	Temperatura Patamar (°C)	Fluxo de Gás (L/min)	H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> (%)	Profundidade da Camada Descarbonetada (μm)	Média da $\sigma_{esc}$ (MPa)
L-120-1,5-00H	1120	1,5	0	-	Nível 1: 105
L-70-0,5-00H	1070	0,5	0	-	Nível 2: 124
L-120-1,5-20H	1120	1,5	20	229	Nível 3: 139

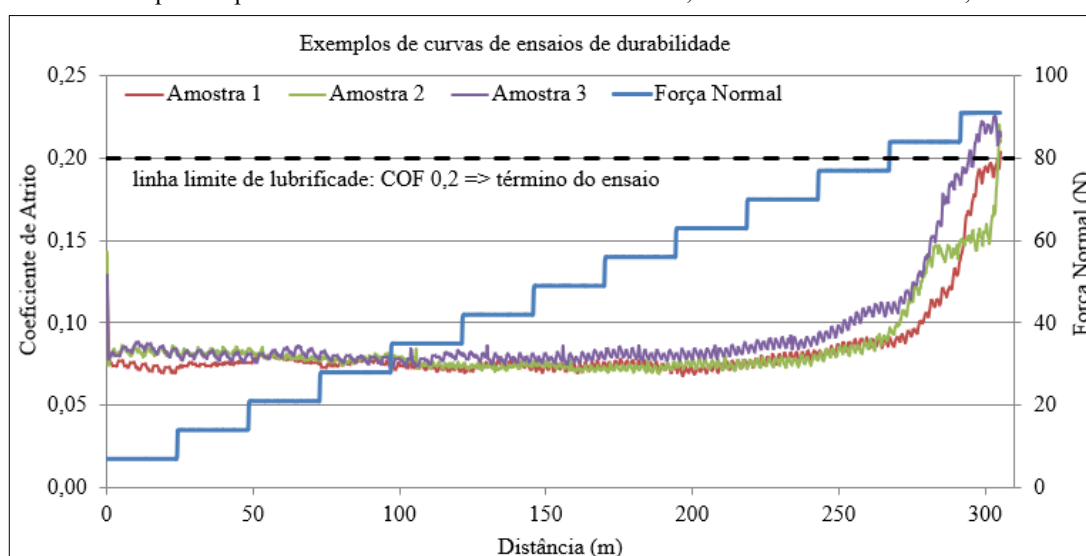
Fonte: Autoria própria.

A primeira investigação tribológica realizada foi o ensaio de durabilidade, ou seja, a ideia consistiu em apurar o trabalho (em Nm) necessário para que o coeficiente de atrito ultrapassasse 0,2, excedendo o limite de auto-lubricidade. Durante os ensaios foram gerados gráficos

plotando o coeficiente de atrito (COF) em função da força normal e da distância de deslizamento. A Figura 37 mostra um gráfico destes, no caso para um ensaio realizado para os corpos de prova do ciclo L-120-1,5-00H, os quais obtiveram uma média de 24.898Nm.

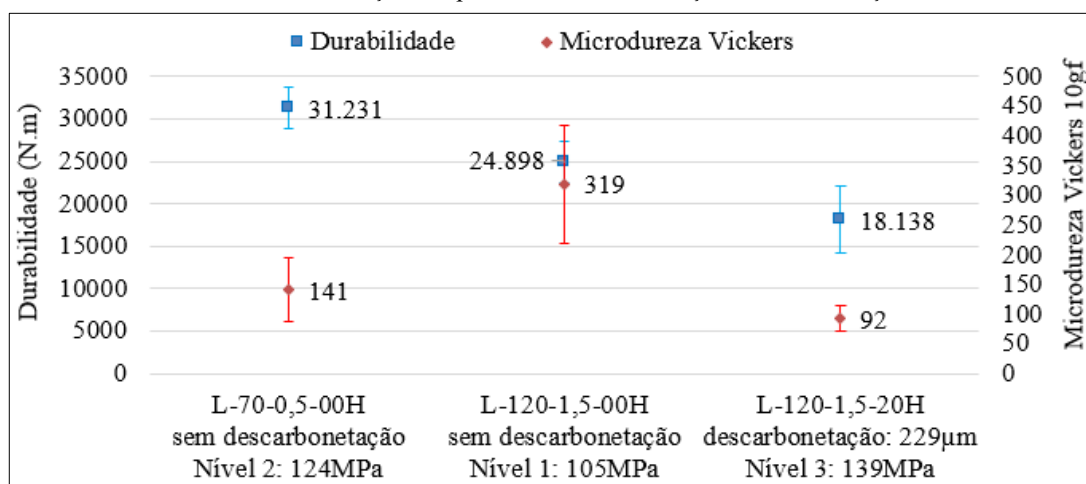
Os resultados dos ensaios podem ser vistos no gráfico da Figura 38, onde também estão apresentados os valores da média da microdureza Vickers 10gf tomada na superfície das amostras, com uma profundidade máxima de 200 $\mu$ m, para representar a diferença de dureza em função da descarbonetação e, com isso, gerar inferências para fomentar discussões.

Figura 37 – Curva típica gerada em ensaio de durabilidade. Coeficiente de atrito em função da distância e da força normal aplicada para uma amostra sinterizada em laboratório, referente ao ciclo L-120-1,5-00H.



Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Durabilidade e dureza em função dos parâmetros de sinterização, descarbonetação e tensão de escoamento.



Fonte: Autoria própria.

Primeiramente, indentações em até 200 $\mu$ m de profundidade registraram a menor microdureza média em HV 92 e a maior média em HV 319, ou seja, uma diferença de quase 3,5 vezes entre o menor para o maior registro. Embora o ciclo L-70-0,5-00H tenha atingido uma durabilidade 72,18% superior ao L-120-1,5-20H (31.231Nm contra 18.138Nm, respectivamente), ambas as amostras de condições atmosféricas distintas atingiram um alto nível de durabilidade da tribocamada provavelmente porque as microestruturas geradas possuem estoques de carbono e h-BN relativamente distantes, com um livre caminho médio adequado e, portanto, com força de interação fracas entre si, constantemente retroalimentando a tribocamada com lubrificante sólido. Quando o contra-corpo desliza sobre esses estoques de grafite e h-BN, suas lamelas cisalham facilmente entre as superfícies em contato, formando um filme de baixo atrito. Ao mesmo tempo em que mais grafite e h-BN proporcionam redução do coeficiente de atrito, a matriz é endurecida devido à dissolução de silício e níquel bem como devido ao encruamento da matriz metálica pela deformação plástica da superfície.

Também, ao analisar o gráfico, é possível verificar que não existe uma correlação linear entre a microdureza superficial e o desempenho em durabilidade do material. Entretanto, é possível sugerir que existe uma faixa de dureza ótima, a qual possivelmente ronda os 140HV, que gerou a durabilidade mais elevada entre estes ensaios, na ordem dos 31.231Nm conforme observado para a amostra do ciclo L-120-1,5-00H. Isto pode ser explicado porque por um lado, uma microdureza superficial média muito alta, ou seja, acima de 200HV, não é a melhor opção por não levar a um desgaste suficiente a ponto de permitir que os lubrificantes sólidos existentes em estoques (grafita e h-BN) inicialmente não aparentes acessem facilmente a tribocamada, o que manteria o tribossistema em regime de auto-lubricidade por mais tempo. De forma oposta, em amostras com uma microdureza superficial média abaixo de um dado valor, no caso menor do que 100HV, a deformação plástica provavelmente ocorre com maior intensidade, a ponto de rapidamente fechar os estoques de lubrificante fazendo com que a tribocamada não tenha uma quantidade adequada de partículas de lubrificante sólido a ponto de manter-se em regime de auto-lubricidade, gerando a menor durabilidade entre as amostras ensaiadas. Estes comportamentos podem ser corroborados por estudos anteriores, como no caso de Lim e Brunton (1986), que detalharam o comportamento do deslizamento a seco de ferro puro sinterizado em testes realizados em um tribômetro pino-sobre-disco no interior de um MEV e constataram dois mecanismos de desgaste em função da pressão de contato: o primeiro de microcorte, predominante em altas pressões de contato e outro por delaminação, preponderante em baixas tensões. Com isso foi evidenciada a necessidade de um certo nível de porosidade

superficial visando na produção e aprisionamento dos fragmentos de desgaste. Quando os poros ou, neste caso, os estoques de lubrificante ficam saturados ou inacessíveis devido ao preenchimento pelo fluxo de material deformado, não existe mais a possibilidade do acesso às camadas de lubrificante, reduzindo a durabilidade tribológica do material.

Além disso, era de se esperar que, para o caso das amostras sem descarbonetação, quanto maior a tensão de escoamento, maior a dureza do núcleo e consequentemente a maior microdureza superficial, no entanto isto não foi verificado conforme a Tabela 15. A comparação das microestruturas dos ciclos L-70-0,5-00H e L-120-1,5-00H (ambos sem descarbonetação superficial) na Figura 39 ajuda a entender por que isto não aconteceu na prática. Aparentemente, houve uma maior incidência de formação de perlita nos primeiros 200 $\mu$ m (região de tomada da microdureza) na microestrutura do ciclo L-120-1,5-00H do que na do ciclo L-70-0,5-00H, onde foi apresentado uma maior incidência de ferrita (indicando quase o início de uma leve descarbonetação), fase que possui uma dureza menor do que a perlita, gerando uma menor microdureza apesar de uma maior tensão de escoamento.

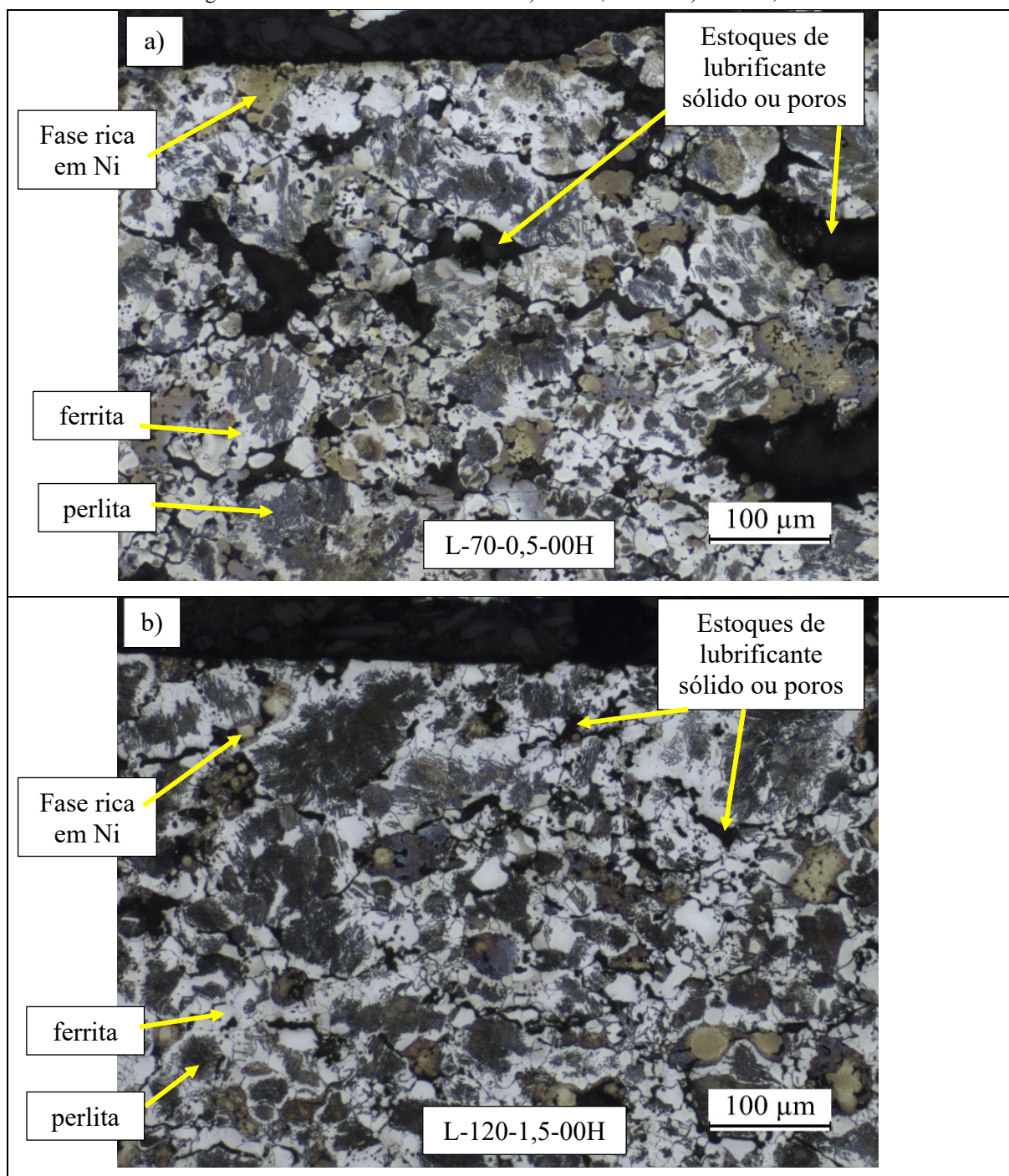
Tabela 15 – Comparação entre  $\sigma_{esc}$  e microdureza superficial dos ciclos L-70-0,5-00H e L-120-1,5-00H.

Ciclo	L-70-0,5-00H	L-120-1,5-00H
Tensão de escoamento média (MPa)	124	105
Microdureza superficial média (HV10gf)	141	319

Fonte: Autoria própria.

Outro ponto interessante refere-se ao nível do desvio padrão em função da existência ou não de descarbonetação na microestrutura final. As microindentações destes ensaios são capazes de avaliar fases, constituintes e regiões microestruturais específicas. Logo, como o esperado, nas microestruturas onde houve descarbonetação, o desvio padrão da média da microdureza superficial foi menor do que nas amostras onde não houve descarbonetação. Isso se justifica devido a uma maior homogeneidade microestrutural nas amostras descarbonetadas, onde existe uma maior predominância de ferrita, sobretudo devido à ausência de perlita.

Figura 39 – Microestruturas dos ciclos a) L-70-0,5-00H e b) L-120-1,5-00H.



Fonte: Autoria própria.

#### 6.2.1.3.2 Avaliação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito dos sinterizados em laboratório

Continuando as análises tribológicas, ensaios adicionais com a carga constante foram executados para detectar a taxa de desgaste total dos tribossistemas, considerando o corpo (amostra cortada da bucha) e o contra-corpo (esfera com 5mm de raio, liga AISI 52100). Os

parâmetros para o ensaio de carga constante, visando mensurar a taxa de desgaste foram os elencados na sequência, executando-se três repetições em uma amostra de cada ciclo. Todos estes parâmetros foram definidos com base em ensaios anteriores para investigar a taxa de desgaste de outras soluções tribológicas para que fosse possível realizar uma comparação direta na parte final desta tese, vide Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros dos ensaios tribológicos de taxa de desgaste a carga constante.

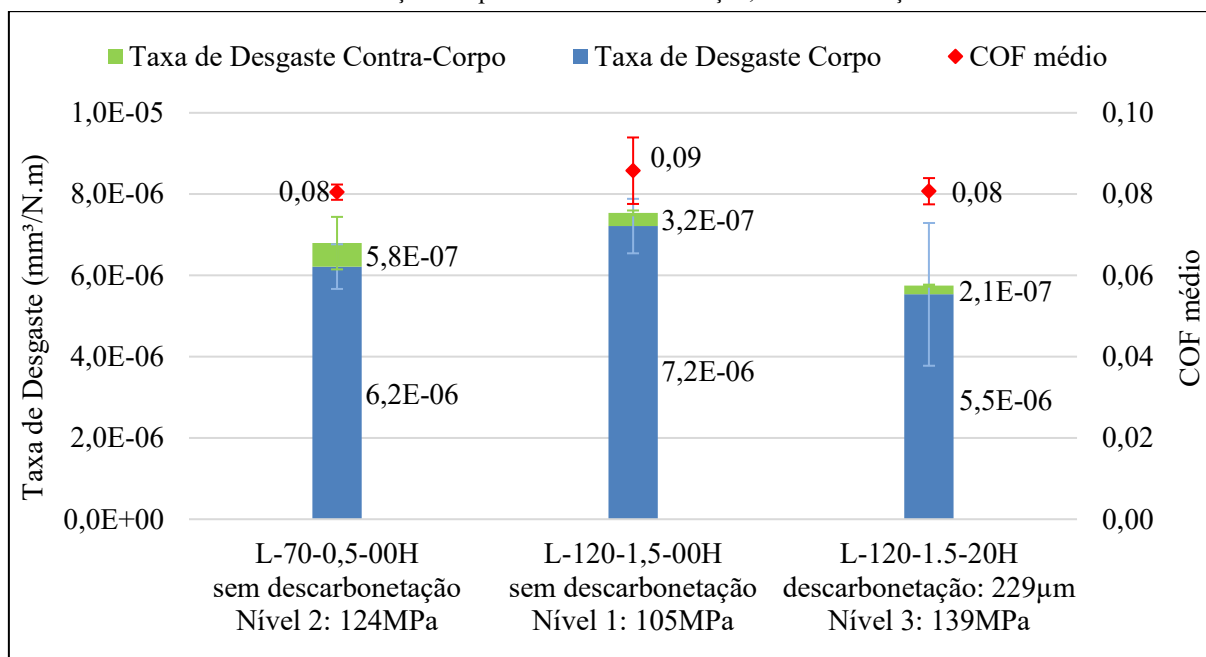
Parâmetro	Valor	Unidade
Tempo de ensaio	1	h
Carga	7	N
Pista	10	mm
Frequência	2	Hz
Atmosfera	Ar	-
Temperatura	22±2	°C
Umidade relativa do ar	50	%
adição de elemento interfacial lubrificante	não	-

Fonte: Autoria própria.

Ao lado dos resultados de taxa de desgaste, nesta secção serão apresentados os valores dos coeficientes de atrito (COF) médios até o atingimento do patamar de 0,2, isto é, limite de auto-lubricidade, tomados durante os ensaios de durabilidade. Os resultados destas propriedades estão apresentados na Figura 40, em função dos parâmetros de sinterização, da existência ou não de decarbonetação, bem como da tensão de escoamento dos compósitos.



Figura 40 – Coeficiente de atrito médio até 0,2 e taxa de desgaste do corpo, taxa de desgaste do contra-corpo e coeficiente de atrito médio em função dos parâmetros de sinterização, descarbonetação e tensão de escoamento.



Fonte: Autoria própria.

Inicialmente pode-se afirmar que não há evidência suficiente para sugerir que existe diferença estatística entre as propriedades apresentadas na Figura 40, pois existe uma sobreposição de valores se forem considerados os desvios padrão para as três características: taxa de desgaste do corpo, do contra corpo e COF médio. No entanto, mesmo assim, caso for considerada somente as médias de cada propriedade, é possível enxergar uma tendência apontando para uma relação diretamente proporcional entre o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste, ou seja, como o esperado, quanto menor o coeficiente de atrito do tribossistema, menor o seu desgaste ao longo dos ciclos de movimento recíproco proporcionados durante os ensaios. Nesta tendência diretamente proporcional pode-se incluir ainda a microdureza superficial apresentada no gráfico da Figura 38. Este comportamento diretamente proporcional pode ser explicado devido a maior dificuldade em ocorrer deformação plástica na matriz com o aumento da microdureza superficial, consequentemente reduzindo ou até mesmo evitando o selamento das regiões onde se encontram os estoques de lubrificante sólido no compósito, formados por grafita ou h-BN. Um resultado muito similar a este foi encontrado em trabalho anterior (BINDER, 2009).

Ainda, devido ao caráter sistêmico da tribologia, ao comparar o gráfico da Figura 38 com o da Figura 40, é possível constatar que nem sempre quando se tem uma maior taxa de desgaste no sistema, será atingida a menor durabilidade ou vice-versa. É interessante o conhecimento

deste tipo de informação para saber quando aplicar um determinado material, sempre buscando a redução das perdas por atrito, desgaste, bem como uma maior vida útil para o sistema mecânico de engenharia.

#### 6.2.1.4 Considerações finais da sinterização em laboratório

Com todo este cenário, é possível otimizar os parâmetros do processo de sinterização visando induzir melhores propriedades dependendo da aplicação. Por exemplo, o fluxo de gás mais alto em atmosferas de N<sub>2</sub> puro (nomenclaturas de ciclos com “1,5-00”) são indicadas para inibir a formação de óxidos e descarbonetação. De forma oposta, uma combinação de parâmetros poderia ser planejada, em um outro projeto, buscando gerar uma camada superficial de óxidos (magnetita) já durante a sinterização e evitar que tratamento posterior de ferroxidação necessitasse ser realizado para conferir baixa resistência ao desgaste como investigado em estudos anteriores (AMSALLEM, 1973).

Finalmente, ensaios de durabilidade mostraram os melhores resultados em amostras sem descarbonetação, sugerindo que haja uma microdureza superficial ideal visando potencializar esta propriedade. No entanto, a maior resistência ao escoamento não foi encontrada na amostra de maior durabilidade tribológica, claramente levando a crer que a aplicação final é que vai balizar os parâmetros de processo de sinterização, ou seja, pode-se projetar a microestrutura e as propriedades finais, privilegiando uma propriedade em detrimento de outras em função da aplicação final do material.

### 6.2.2 Otimização de parâmetros de sinterização

Visando à continuidade dos experimentos, após o arcabouço de informações levantadas concernentes às análises microestruturais, avaliações estatísticas dos resultados da tensão de escoamento e ensaios tribológicos, foram especificados os parâmetros para um ciclo de sinterização no forno Elnik industrial buscando realizar experimentos para o escalonamento da solução tecnológica envolvendo o material auto-lubrificante da liga BL32.

Sabendo que as principais diferenças entre as escalas de produção são as consequências devido aos níveis tecnológicos dos fornos e o custo envolvidos nas operações, uma matriz para a justificativa do raciocínio para a definição de cada parâmetro de sinterização a ser especificado no forno industrial Elnik foi criada. Esta matriz, apresentada na Figura 41, levou

em conta critérios de avaliação referentes às propriedades do material, bem como critérios sobre viabilidade técnico-financeira para o incremento do nível tecnológico, sempre em função dos conhecimentos adquiridos, tendo em vista as diferentes combinações de parâmetros de ciclo variados durante as experiências em laboratório (temperatura de patamar, fluxo total de gases e concentração de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>). Os resultados estão resumidos no gráfico da Figura 42.

A matriz da Figura 41 conta ainda com pesos por critério e nota. Os pesos, variando de 3 a 5, serviram para dar destaque aos critérios mais importantes, identificados durante as entrevistas do VOC (*Voice of Customer*), sendo, por exemplo, os mais relevantes a tensão de escoamento e o potencial de aceitação por processos industriais, como critério técnico e de viabilidade, respectivamente. Já as notas serviram para quantificar o nível de intensidade do resultado de um determinado parâmetro em relação a um determinado critério, divididos em 0, 1 e 2. A conclusão final foi gerada comparando coluna por coluna, onde o resultado de cada linha foi estabelecido pelo somatório dos produtos entre os pesos e as notas de cada parâmetro versus critério.

Figura 41 – Matriz para seleção por otimização dos parâmetros de sinterização a serem aplicados em nível industrial.

Matriz Otimização de Parâmetros: Escala Laboratorial --> Industrial														
Critérios de avaliação		Peso	Nota			Temperatura (°C)			Fluxo de gás (L/min)			H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> (%)		
			0	1	2	1070	1095	1120	0,5	1	1,5	0	10	20
Propriedades da atmosfera ou do material	Tensão de escoamento $\sigma_e$ média (MPa)	5	baixa	média	alta	0	1	2	2	1	0	0	1	2
	Durabilidade média (Nm)	4	baixa	média	alta	2	1	0	2	1	0	2	1	0
	Taxa de desgaste média (mm <sup>3</sup> /Nm)	4	baixa	média	alta	1	1	1	1	1	1	0	1	2
	Ponto de orvalho X Probabilidade de Oxidação	3	alto	médio	baixo	0	1	2	0	1	2	1	1	0
	Probabilidade de Descarbonetação	2	alta	média	nula	1	1	1	0	1	2	2	1	0
Viabilidade Técnico-Financeira	Custo da variável do processo	3	alto	médio	baixo	2	1	0	2	1	0	2	1	0
	Potencial de aceitação por processos industriais	5	baixa	média	alta	2	2	2	2	1	0	0	2	2
						30	31	32	38	26	14	21	31	28

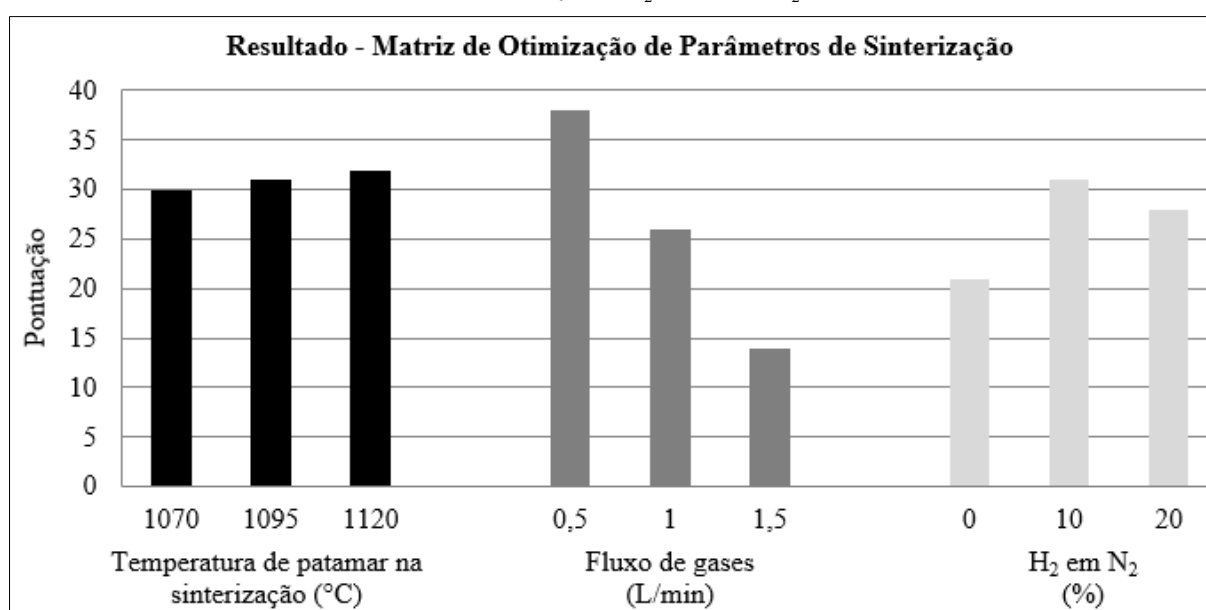
Fonte: Autoria própria.

O raciocínio de análise foi sempre o mesmo, cruzando individualmente os parâmetros escolhidos (temperatura de patamar, fluxo total de gases e concentração de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>) ora com os resultados da propriedade e ora com o impacto na viabilidade técnico-financeira, dependendo do critério em avaliação. Tomando-se como exemplo o cruzamento entre o critério “tensão de escoamento” e o parâmetro “temperatura”, análises estatísticas concluíram que a propriedade é

diretamente proporcional ao parâmetro, permitindo a escolha dos números 0, 1 e 2, respectivamente, em função do aumento da temperatura, ou seja, 0 para 1070°C, 1 para 1095°C e 2 para 1120°C, indicando, neste caso, que para um melhor desempenho do material, a maior temperatura dentre estas três deveria ser especificada durante a sinterização na etapa industrial posterior.

Ao repetir a metodologia empregada para todos os outros cruzamentos impostos pela matriz, tem-se os resultados apresentados na Figura 42, a qual sugere a adoção de um ciclo no forno industrial Elnik a 1120°C, com um fluxo correspondente a 0,5L/min do forno laboratorial e com 10% de H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub>. Logicamente, estes parâmetros devem respeitar o manual de operações do forno industrial, de forma que caso necessário, devem ser refinados mirando o adequado funcionamento do equipamento.

Figura 42 – Resultado das análises realizadas durante a montagem da matriz de otimização de parâmetros de sinterização, sugerindo a adoção de um ciclo a 1120°C, com um fluxo correspondente a 0,5L/min do forno laboratorial e com cerca 10% de H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria.

A partir desta otimização de parâmetros, seguiu-se com as demais especificações para a sinterização em escala industrial. Para dar início a um ciclo de sinterização no forno industrial Elnik, as seguintes variáveis foram configuradas:

- Temperatura para remoção de lubrificantes e para o patamar de sinterização;
- Taxa de aquecimento até a temperatura para remoção de lubrificantes e até o patamar de sinterização;

- Pressão parcial no interior da retorta;
- Seleção do gás de processo;
- Quantidade do gás de processo;
- Seleção de gás de processo da zona quente;
- Quantidade do gás de processo da zona quente;
- Temperatura de acionamento do soprador durante o resfriamento;

Além da especificação das variáveis de entrada, também é necessário definir a quantidade de peças, ou carga, a ser alocada no interior do forno para sinterizar.

Conseqüentemente, a otimização de todos os parâmetros de ciclo a serem configurados bem como a carga a ser posicionada no forno foram individualmente analisadas e cada uma delas será abordada na sequência.

Temperatura para remoção de lubrificantes e para o patamar de sinterização e taxa de aquecimento até a temperatura para remoção de lubrificantes e até o patamar de sinterização: a união destes itens nada mais é do que o ciclo térmico do forno até o final do patamar. Foi planejado para ser o mais parecido possível com os experimentos realizados a nível de laboratório, contudo era esperado isto ser uma fonte de variação devido à diferença de inércia térmica entre os dois equipamentos, pois no forno tubular, com apenas 45L de volume útil, a inércia térmica é consideravelmente menor do que o forno industrial Elnik, com os seus 2340L. Embora este inconveniente possa ser corrigido pela substancial maior potência elétrica do forno industrial, existe a questão da transferência de calor, a qual poderia contribuir para um diferente tempo de homogeneização das temperaturas no interior dos dois equipamentos. A única questão que foi definida com base nos experimentos em laboratório, para este conjunto de variáveis, foi a temperatura de patamar, a ser adotada em 1120C°, como abordado anteriormente neste trabalho, uma temperatura adequada para a sinterização do material selecionado, a qual está dentro do intervalo de 60% a 80% da temperatura de fusão da liga.

Pressão parcial no interior da retorta: durante o treinamento do comissionamento do forno industrial Elnik no LabMat, as boas práticas de uso do equipamento consideraram que a pressão parcial no interior da retorta, visando conservar sua vida útil, deve ser configurada na ordem dos 0,39atm, ou 400mbar. Por conta disto que os ciclos em escala laboratorial foram realizados nesse nível de pressão, sendo utilizado o mesmo patamar de pressão parcial que seria posteriormente aplicado no forno Elnik. Este nível de pressão é indicado justamente visando reduzir o consumo de gases, pensando na viabilidade financeira da operação do equipamento, bem como para reduzir o potencial de oxigênio na atmosfera do forno, o qual contribui para a

formação de óxidos em elevadas temperaturas, sobretudo dos anteparos e das resistências elétricas do equipamento, componentes em molibdênio.

Seleção do gás de processo, da quantidade do gás de processo, do gás de processo da zona quente e da quantidade do gás de processo da zona quente: a especificação destes parâmetros para a escala industrial possuiu uma forte influência dos resultados dos experimentos em laboratório. Primeiramente, o gás de processo selecionado foi o N<sub>2</sub>, devido ao custo comparado com o Ar ou com o He, todos de característica inerte e com baixíssimos pontos de orvalho, por isso a escolha do nível de pureza 5.0. Já a seleção do gás de processo da zona quente, bem como a sua quantidade a ser diluída no N<sub>2</sub>, levou em conta tanto o ponto de orvalho quanto o potencial redutor necessário, com foco no elemento de liga com o óxido mais estável do material em estudo, no caso o silício, adicionado na liga em forma de Fe45Si. Os experimentos em laboratório ajudaram a definir a quantidade de 10% de H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub> como valor mais aconselhado, de acordo com a matriz de otimização conforme abordado anteriormente. Além disso, aqui também foi estabelecido o fluxo de gás total a ser adotado, com base nos fluxos experimentados em laboratório. Neste caso, foi criada uma correlação para identificar quantas trocas de atmosferas por hora existiram com o fluxo de gases selecionado através da matriz de otimização, no caso 0,5L/min. Por meio de uma regra de três simples, tendo como base os volumes úteis das retortas de cada forno, sendo 45L para o laboratorial e 2340L para o industrial, multiplicando 0,5L/min por 2340L e depois dividindo por 45L chegou-se no resultado de 26L/min, fluxo de gás total a ser aplicado, o que representa, em ambos os fornos o total de 0,67 trocas de atmosfera por hora, número obtido dividindo-se o fluxo total (em horas) pelo respectivo volume útil do forno. A Tabela 17 resume estes dados, correlacionando as duas escalas, e também mostra qual a quantidade de cada gás a ser empregado na escala industrial.

Tabela 17 – Correlação entre os fluxos de gases das escalas laboratorial e industrial para a definição da atmosfera industrial, com destaque para o parâmetro trocas de atmosfera por hora, que serviu para balizar o escalonamento.

Parâmetro	Unidade	Laboratorial	Industrial
Fluxo de gás total	L/min	0,5	26,0
Volume útil	L	45	2340
<b><u>Trocas de atmosfera por hora</u></b>	<b>trocas/h</b>	<b>0,67</b>	<b>0,67</b>
Quantidade relativa de N <sub>2</sub>	%	90	90
Fluxo N <sub>2</sub>	L/min	0,45	23,4
Quantidade relativa de H <sub>2</sub>	%	10	10
Fluxo H <sub>2</sub>	L/min	0,05	2,6

Fonte: Autoria própria.

Temperatura de acionamento do soprador durante o resfriamento: durante o treinamento do comissionamento do forno industrial Elnik no LabMat, as sugestões de boas práticas de uso do equipamento advertiram que se deve evitar acionar o soprador em temperaturas acima de 700°C durante o resfriamento, também considerando os materiais envolvidos nos componentes internos do forno, com vistas a evitar eventuais nucleações de trincas por choque térmico e consequentemente redução da vida útil das peças. Portanto, foi definida a temperatura de 700°C para evitar o inconveniente relatado e, mesmo assim, buscar atingir propriedades mecânicas elevadas tendo em vista as curvas TTT (temperatura, tempo, transformação) para a liga à base de ferro (CALLISTER, 2000). Aqui cabe uma observação: as taxas de resfriamento foram provavelmente menores nos nove primeiros ciclos executados no forno de laboratório do que a taxa atingida no forno industrial, porque baixas taxas de resfriamento são indicadas para o forno tubular laboratorial tendo em vista a maior vida útil da sua retorta de aço inoxidável. O uso do soprador a partir de 700°C durante o resfriamento também aumenta a taxa de resfriamento das peças, principalmente na porção central do forno para onde o soprador é direcionado, possivelmente levando a diferenças nas temperaturas entre cada região. Além disso, o resfriamento por convecção forçada diminui drasticamente o tempo de ciclo depois de desligadas as resistências de aquecimento, contribuindo para a redução do custo de operação do equipamento, uma vez que é necessário manter o fluxo dos gases por menos tempo. Esta é outra diferença relevante no fator escala, ou seja, em laboratório obtém-se um resultado e depois, em escala industrial pode ser que seja obtido outro, neste caso justamente devido às curvas TTT mencionadas, que contribuem fortemente tanto na microestrutura quanto nas propriedades finais de um material. Logo isto será investigado com maior profundidade na etapa de comparação entre as escalas.

Carga do forno: uma análise foi feita para justificar a quantidade e tipo de corpos de prova alocados no ciclo térmico de sinterização no forno industrial, visando manter a proporcionalidade entre a carga e o volume útil existente quando dos tratamentos térmicos empreendidos em laboratório. Esta correlação foi levantada analogamente ao parâmetro de trocas de atmosfera por hora, portanto considerando os mesmos volumes úteis das retortas, que um cotonete tem a massa média de 0,025kg e que um tubo (bucha) tem a massa média de 0,1kg. Como estavam planejados ensaios de tração para investigar diferentes propriedades em função da posição no interior do forno industrial, a retorta foi dividida no total de 9 diferentes posições de acordo com o alojamento dos nove termopares como apresentou a Figura 20, portanto, no mínimo, o ciclo deveria ter 72 cotonetes, sendo 7 alocados em cada uma das 9 posições do forno

Elnik. O número de 7 cotonetes teve como base o número de corpos de prova estabelecido pela norma técnica para os ensaios de tração (MPIF, 2012c). Com isso, a Tabela 18 mostra os dados para a definição da carga da sinterização no forno industrial Elnik.

Tabela 18 – Metodologia para determinação da quantidade e dos tipos de amostras a serem alocadas na sinterização em escala industrial no forno Elnik.

volume útil (L)		Escala	tipo de amostra	quantidade de amostras total	carga (kg/L)
tubular laboratorial	45	Laboratorial	cotonete	8	0,00444
Elnik industrial	2340			carga total	0,00444
massa unitária (kg)		Industrial	cotonete	72	0,00077
cotonete	0,025		bucha	86	0,00368
tubo	0,100		carga total	0,00444	

Fonte: Autoria própria.

Com o raciocínio por trás da construção da Tabela 18, pode-se verificar que o forno industrial deveria ser carregado com 72 cotonetes, como previsto, sendo 7 em cada uma das 9 diferentes posições, além de 86 buchas para completar a carga do forno. As buchas foram alocadas nas mesmas prateleiras dos cotonetes, também visando representar resultados em função da posição. Desta maneira iria garantir uma repetibilidade da carga do forno, sendo que em ambas as escalas foi sinterizado 0,00444kg/L, ou seja, 0,00444 quilogramas de material por litro de volume útil da respectiva retorta.

Após a definição de todos estes valores para serem empregados tanto como parâmetros a serem configurados quanto como carga a ser carregada no ciclo, foi realizado um ciclo de sinterização em escala industrial, de acordo com a nomenclatura e com as especificações sumarizadas na Tabela 19, sendo os seus resultados apresentados na etapa seguinte.

Tabela 19 – Nomenclatura e especificações do ciclo industrial realizado no forno Elnik.

Nome do ciclo	Temperatura Patamar (°C)	Fluxo de gás (L/min)	H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> (%)
I-120-26-10H	1120	26	10

Fonte: Autoria própria.

### 6.3 ETAPA 3

Os resultados desta etapa referem-se às atividades de processamento em forno industrial Elnik a batelada, do ciclo I-120-26-10H, bem como à comparação entre as escalas por meio da



caracterização dos ciclos térmicos em função da escala de produção e das técnicas de caracterização de materiais utilizadas nesta pesquisa.

### 6.3.1 Sinterização a nível industrial e comparação entre as escalas

#### 6.3.1.1 Caracterização do ciclo térmico em escala industrial

Os parâmetros do ciclo de sinterização em escala industrial foram definidos com base em dois principais aspectos. Primeiramente, foi levado em conta o manual de boas práticas de operação do forno industrial Elnik, considerando fatores como a taxa de aquecimento máxima e a taxa de resfriamento máxima indicadas. Diferentemente do forno tubular de laboratório, onde foi aplicada uma taxa de aquecimento de 5°C/min até o patamar de 550°C para a extração de lubrificantes e depois disso 10°C/min até o patamar de sinterização, no caso do forno industrial essas taxas tiveram de ser menores. Outro ponto relevante foi o modo como pode ser realizado o resfriamento no equipamento industrial depois do patamar de sinterização, o qual possui um soprador alocado exatamente no centro da porta frontal, que pode ser acionado somente quando o termopar localizado no centro do forno ler a temperatura de 700°C. Estes fatores limitantes, ao lado dos dados obtidos pela otimização anterior balizaram os parâmetros a serem adotados para a sinterização em escala industrial, de acordo com o que está exposto na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros de sinterização adotados para a configuração do ciclo no forno industrial I-120-26-10H.

<b>Parâmetro</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Tipo de segmento (R=Rampa, P=Patamar)	R	R	P	R	P	R
Temperatura Programada (0-1650°C)	350	550	550	1120	1120	75
Taxa ou Tempo (°C/min ou min)	3	1	30	5	20	15
Extração de Lubrificantes (S/N)	S	S	S	N	N	N
Sinterização (S/N)	N	N	N	S	S	N
Pressão Parcial (0-1atm)	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
Fluxo de gás H <sub>2</sub> zona quente (0-50L/min)	2	2	2	2	2	2
Seleção do gás de processo (N <sub>2</sub> ou Ar)	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Fluxo de gás de processo zona quente (0-50L/min)	24	24	24	24	24	24
Temperatura de resfriamento (0-800°C)	0	0	0	0	0	700
Ventilação/Purga N <sub>2</sub> (S/N)	N	N	N	N	N	S
Soprador (S/N)	N	N	N	N	N	S

Fonte: Autoria própria.

Além disso, como abordado anteriormente, era esperada uma leve diferença nas curvas de aquecimento e resfriamento para a sinterização em escala industrial em função das posições do forno, por causa do projeto do soprador e devido à inércia térmica existente no equipamento, embora compensada pela diferença de potência elétrica atrelada a cada equipamento, a potência do forno industrial não é suficientemente alta para igualar as taxas de aquecimento atingidas quando comparado com o forno tubular de laboratório, com um volume útil total 52 vezes menor.

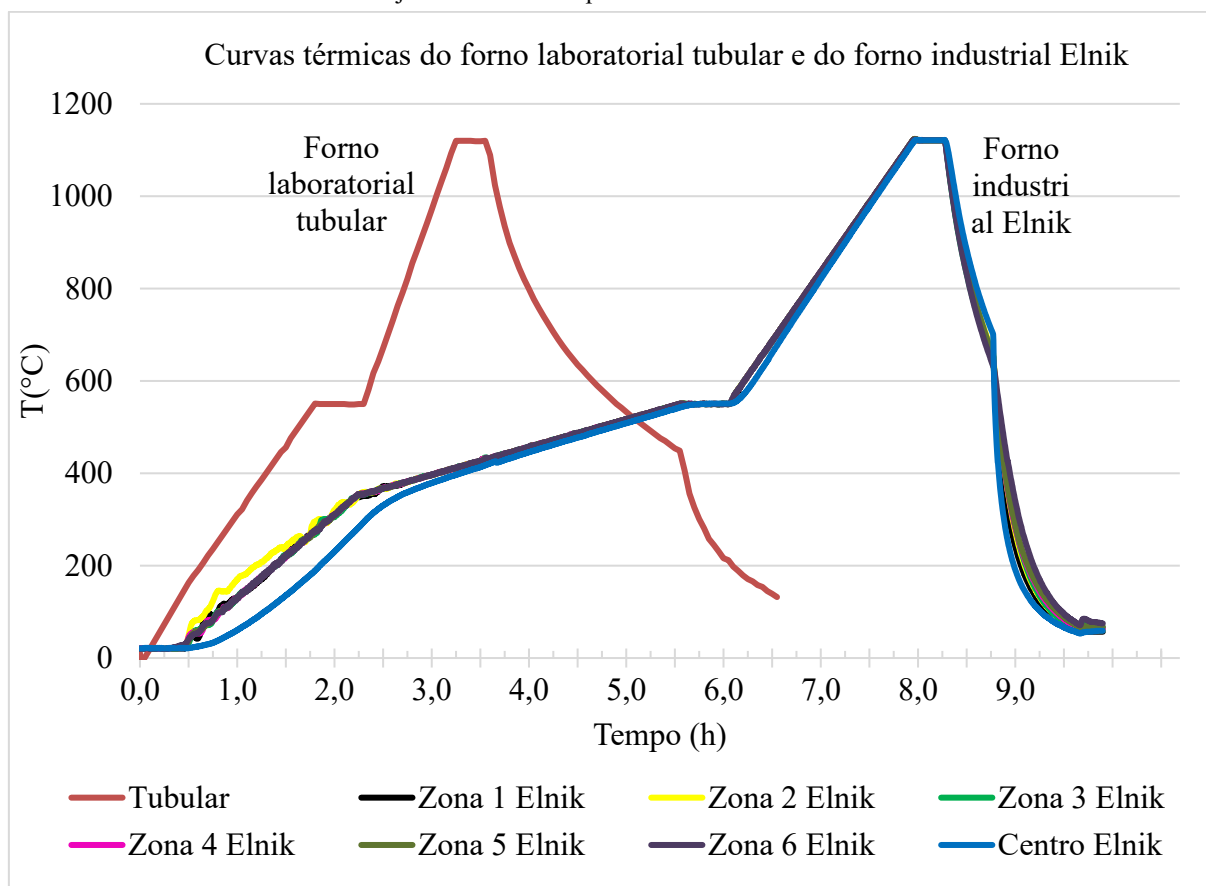
Então, dois aspectos principais foram esperados: primeiramente, durante o resfriamento a expectativa era de que o centro resfriaria mais acentuadamente do que as outras posições a partir do momento em que o soprador fosse acionado. Este comportamento foi comprovado de acordo com o que mostra a Figura 43, na qual as curvas térmicas em função de cada um dos 7 termopares alojados no forno estão plotadas, a direita no gráfico.

Ademais, ao comparar a curva mais à esquerda do gráfico (referente ao ciclo térmico do forno tubular) com quaisquer uma das demais curvas, acerca do forno industrial, é possível afirmar que o tempo do ciclo laboratorial é muito mais rápido, com uma duração total de cerca de 6,5 horas, enquanto o tratamento térmico industrial tomou mais de 10 horas para ser executado, sobretudo devido às diferentes taxas de aquecimento.

Outro fator importante é a diferença existente na taxa de resfriamento, mais elevada no forno industrial, o que é possível perceber bastando atentar-se à inclinação média das curvas após os respectivos patamares na Figura 43, mais inclinada no caso do forno industrial Elnik. Na média, as taxas de resfriamento foram de  $21,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para o forno industrial e  $5,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  na escala de laboratório entre a temperatura de patamar e  $400^{\circ}\text{C}$ , isto é, as amostras sinterizadas no forno industrial Elnik atingiram temperaturas da ordem de  $400^{\circ}\text{C}$  em um tempo de cerca de 4 vezes menor do que as sinterizadas em escala laboratorial após o patamar máximo. Logo, é razoável afirmar que isto pode conduzir a uma diferença nas propriedades mecânicas ( $\sigma_{\text{esc}}$  e dureza) da liga BL32, que contém a presença de elementos de liga que conferem resistência mecânica (carbono, níquel e silício), aspecto que pode ser explicado pela curva TTT do material, pois como a taxa de resfriamento em escala industrial foi maior, houve um menor tempo entre a temperatura de sinterização e a temperatura ambiente, provavelmente formando fases com maiores níveis de tensões internas, causando uma maior resistência mecânica final no compósito sinterizado. Aspectos como estes relatados são fatos corriqueiros, que podem passar despercebidos, quando existe a tentativa de transferência tecnológica de um material do

laboratório para a indústria, e que via de regra são negligenciados, causando insucesso nas tentativas de escalonamento.

Figura 43 – Curvas térmicas no forno tubular laboratorial e do forno industrial Elnik em função da posição de alojamento dos termopares no interior da retorta.



Fonte: Autoria própria.

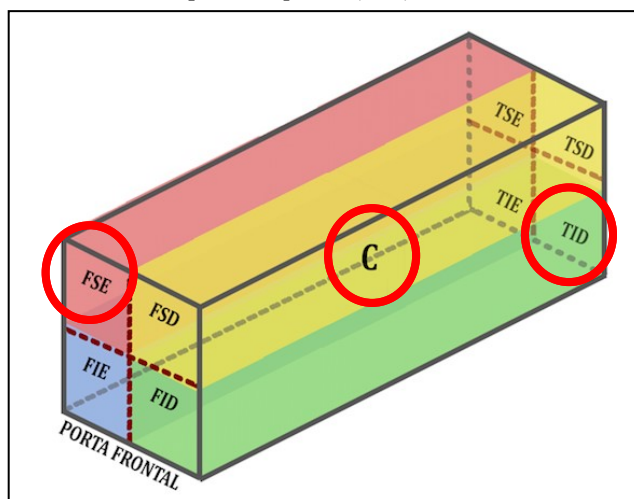
Além disso, a análise das curvas térmicas da Figura 43 permite algumas constatações:

- No início do ciclo, o centro não consegue acompanhar a taxa de aquecimento das outras posições, sendo atingida uma diferença máxima de temperatura no tempo de aproximadamente 1,5h de ciclo, isto é, um delta de aproximadamente 75°C, sendo que enquanto o centro ainda estava em cerca de 130°C, a zona 2 já estava em cerca de 215°C. Isto poderia causar uma diferença na eficiência da extração dos lubrificantes caso ela estivesse no limite, o que poderia desencadear reações termodinâmicas indesejadas na atmosfera e no material a elevadas temperaturas e até mesmo distorções dimensionais no sinterizado final.
- Por outro lado, após cerca de 400°C e até o resfriamento, não foi percebida nenhuma diferença significativa que levasse a crer que existiria uma diferença na

microestrutura e nas propriedades mecânicas e tribológica tendo em vista as diferentes posições no Elnik.

Tendo em vista os comentários tecidos neste item, foram selecionadas amostras de três regiões para caracterização microestrutural, mecânica e tribológica, sendo as regiões o centro, a frente superior esquerda (FSE) e a traseira inferior direita (TID), visando entender se foram geradas diferenças na microestrutura e propriedades do material compósito auto-lubrificante e até que ponto as diferenças do ciclo térmico afetaram-nas. A Figura 44 detalha as posições selecionadas com um desenho esquemático da retorta do forno Elnik.

Figura 44 – Posições das amostras sinterizadas no forno industrial Elnik avaliadas, com destaque em círculos em vermelho: centro, frente superior esquerda (FSE) e traseira inferior direita (TID).



Fonte: Autoria própria.

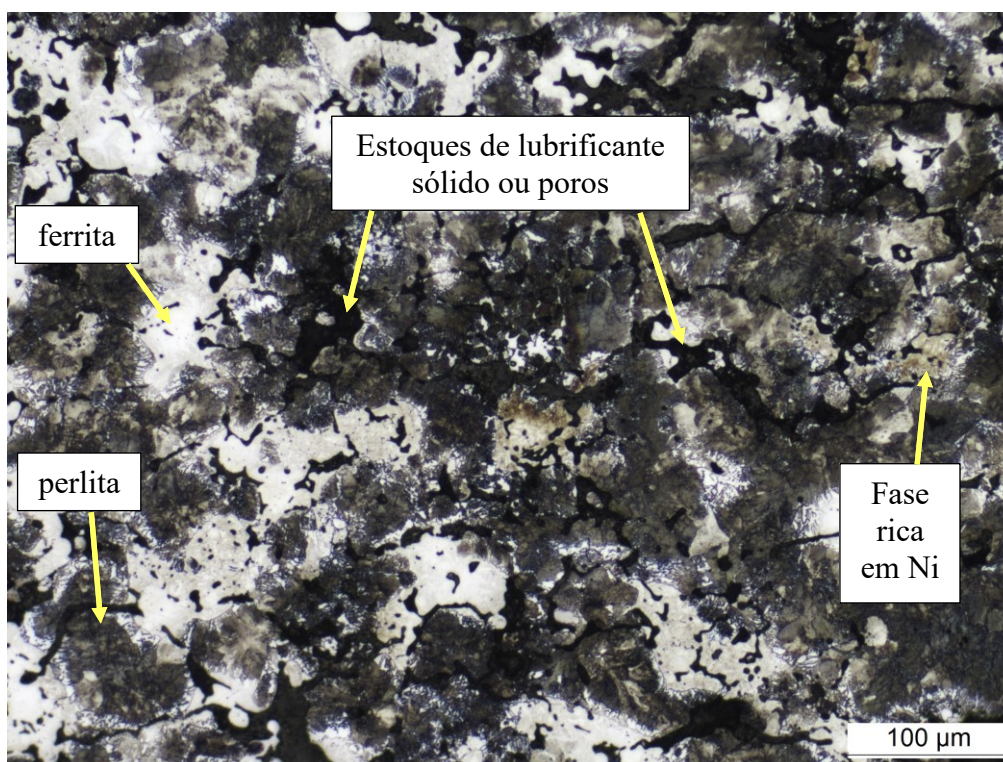
### 6.3.1.2 Caracterização microestrutural

Após os ciclos em escala industrial, a caracterização da microestrutura do compósito foi efetivada para investigar alguns aspectos: inicialmente o grau de sinterização com análises no núcleo e eventuais transformações superficiais com avaliações nas camadas externas. Além disso, foi averiguado se houve ou não diferença em função da posição do forno, comparando amostras do centro e de outras posições (FSE e TID) devido às constatações acerca da diferença de curvas térmicas ao longo do ciclo. Ainda, estes resultados serviram para posterior comparação com a escala laboratorial.

Com a análise das micrografias do núcleo do material foi possível observar que, embora o material tenha estoques de lubrificante sólido (grafita e h-BN), o grau de densificação foi similar ao já mostrado quando das sinterizações em escala laboratorial. Então considerando isto

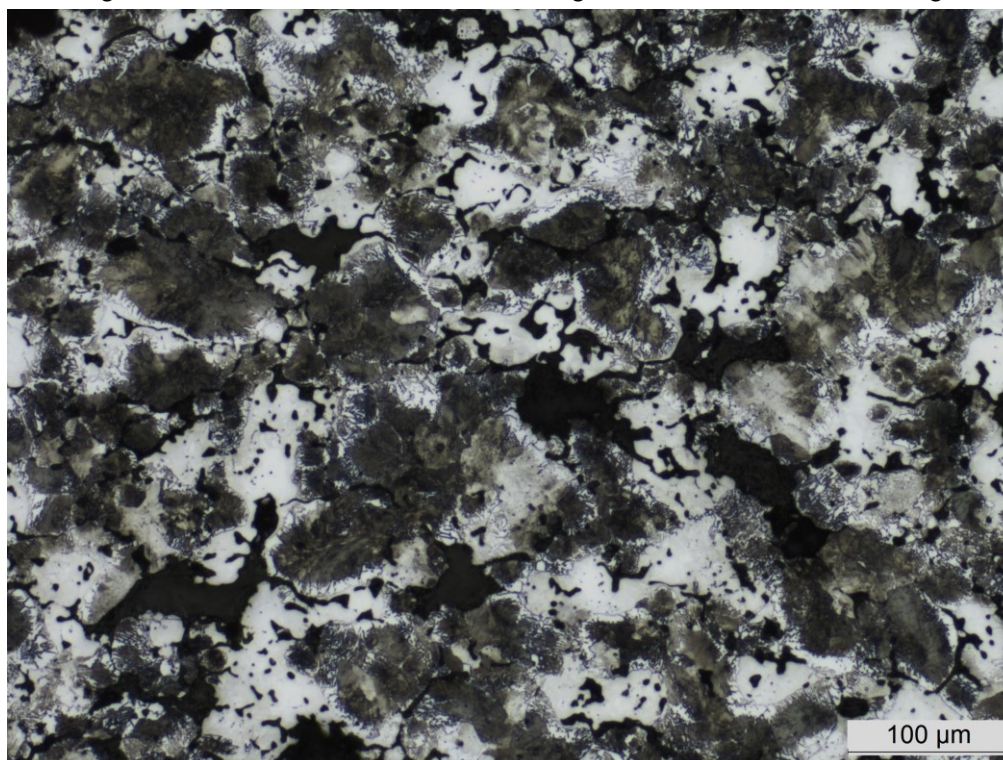
aliado ao fato de as taxas de resfriamento terem sido maiores para os ciclos em escala industrial, foram esperados níveis de tensão de escoamento em patamares superiores quando comparados aos sinterizados em laboratório, isto é, na faixa de, no mínimo, 150MPa para todas as posições. Outrossim, as fases presentes foram ferrita com silício dissolvido, perlita, regiões ricas em níquel, bem como os estoques de grafita e h-BN. A Figura 45, a Figura 46 e a Figura 47 corroboram a afirmação de que amostras alocadas em todas as regiões do forno atingiram elevados grau de sinterização.

Figura 45 – Micrografia do núcleo de uma amostra alocada na região “centro”, aumento de 200x e reagente Nital a 2%.



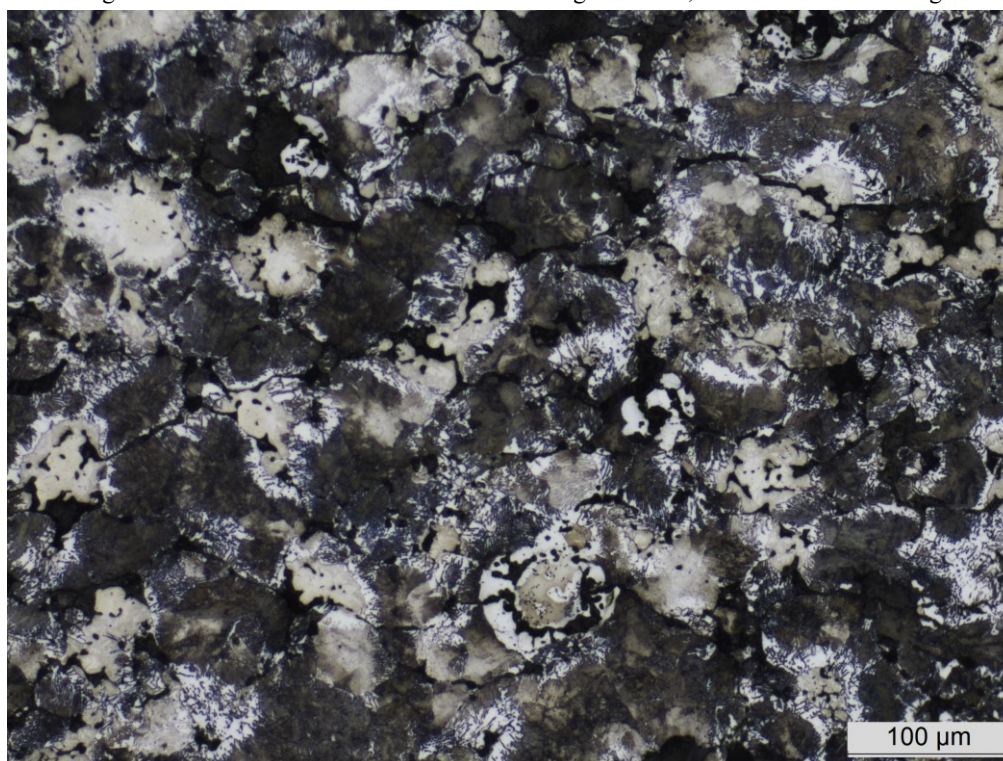
Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Micrografia do núcleo de uma amostra alocada na região “FSE”, aumento de 200x e reagente Nital a 2%.



Fonte: Autoria própria.

Figura 47 – Micrografia do núcleo de uma amostra alocada na região “TID”, aumento de 200x e reagente Nital a 2%.



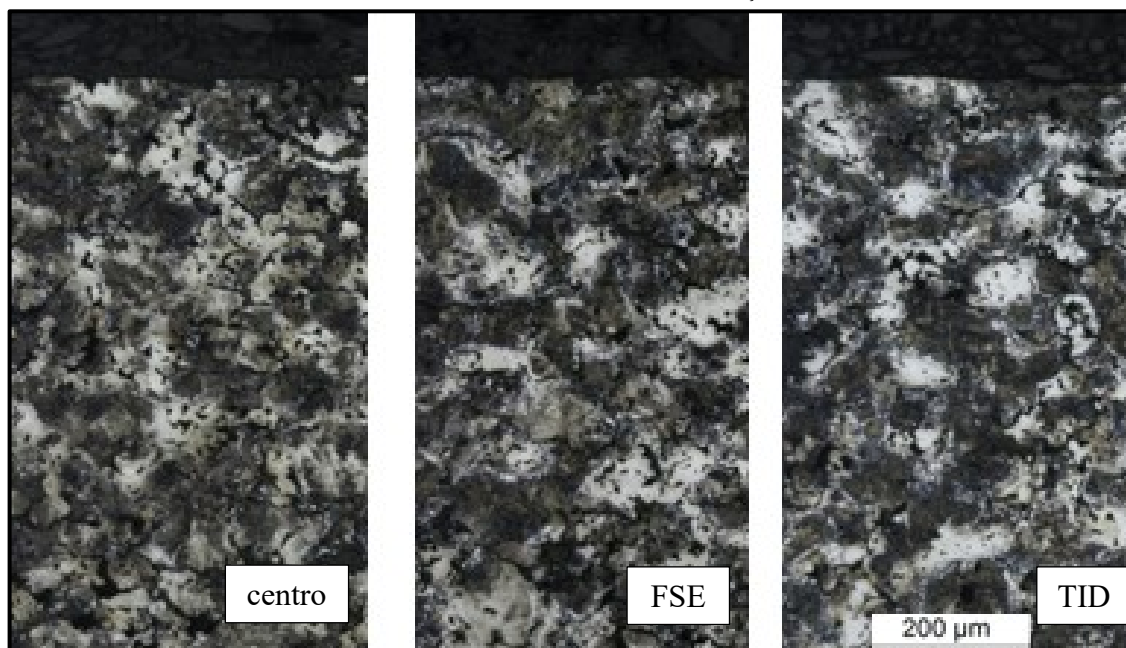
Fonte: Autoria própria.

Complementando os exames, também foram investigadas as superfícies das amostras. Diferentemente dos resultados em escala laboratorial, os quais apontaram descarbonetação

sempre que havia a presença de  $H_2$  na atmosfera, na escala industrial não foi observado nenhum grau de descarbonetação em amostras de nenhuma das regiões, conforme aponta a Figura 48 com imagens de amostras das regiões em contato com a atmosfera das posições centro, FSE e TID. Provavelmente, isto ocorreu porque a concentração de gases descarbonetantes (principalmente a base de hidrogênio ou de oxigênio) na atmosfera não foram suficientes para promover a descarbonetação no material, fazendo com que não fosse atingido o potencial termodinâmico para que ocorresse preferencialmente reações que causam descarbonetação, tais como as reações acima do ponto de Boudouard, em que a formação de CO e  $CO_2$  passa a ser mais estável do que a da água, e a estabilidade do CO passa a ser maior do que a do  $CO_2$ , o que desencadearia na descarbonetação porque o oxigênio tenderia a ligar-se preferencialmente com o carbono em solução sólida na austenita em detrimento do  $H_2$ , formando principalmente CO e deixando o  $H_2$  livre. Isto pode ter acontecido porque a eficiência da extração de lubrificantes adicionados à mistura para a etapa de compactação foi maior aqui na etapa de sinterização industrial quando comparada à laboratorial, sendo que uma extração de lubrificantes insuficiente pode levar a problemas de reações termoquímicas na superfície, como descarbonetação (NAYAR; WARTENBERG, 2017). Neste caso, a extração de lubrificantes no forno industrial foi melhor porque o Elnik é especialmente projetado com vistas a uma elevada eficiência tanto na eliminação de lubrificantes provenientes do processo de compactação quanto para a remoção de ligantes orgânicos quando do processamento de moldagem de pós por injeção.

Ainda ao encontro deste raciocínio, outros fatos que também podem ter influenciado é porque aqui no ciclo em escala industrial a taxa de aquecimento foi muito mais lenta do que no de escala laboratorial ( $2,5^\circ C/min$  contra  $5^\circ C/min$ ), além do fluxo total de gases ser de 52 vezes maior ( $0,5L/min$  contra  $26L/min$ ), assim disponibilizando mais tempo e potencial de arraste para um maior rendimento da extração dos lubrificantes orgânicos a favor da escala industrial, os quais quando não são removidos de forma eficaz na faixa dos  $300^\circ C$  a  $500^\circ C$ , devem provocar descarbonetação em temperaturas mais elevadas (NAYAR; WARTENBERG, 2017). Constatações similares a esta que revelam um resultado para a escala em laboratório e outro para a escala industrial foram verificadas em pesquisas anteriores, porém com outros materiais, a exemplo de estudos relacionados à pressão de vapor do elemento de liga manganês em aço (DANNINGER; GIERL, 2008), corroborando o fato de que o efeito escala realmente acontece quando das tentativas de transferência tecnológica no desenvolvimento de novos materiais.

Figura 48 – Micrografias com aumento de 100x e ataque com reagente Nital a 2%, da região da superfície voltada para a atmosfera do forno de três amostras alocadas em posições diferentes no forno industrial Elnik para sinterização: centro, FSE e TID. Nenhum indício de descarbonetação foi observado.



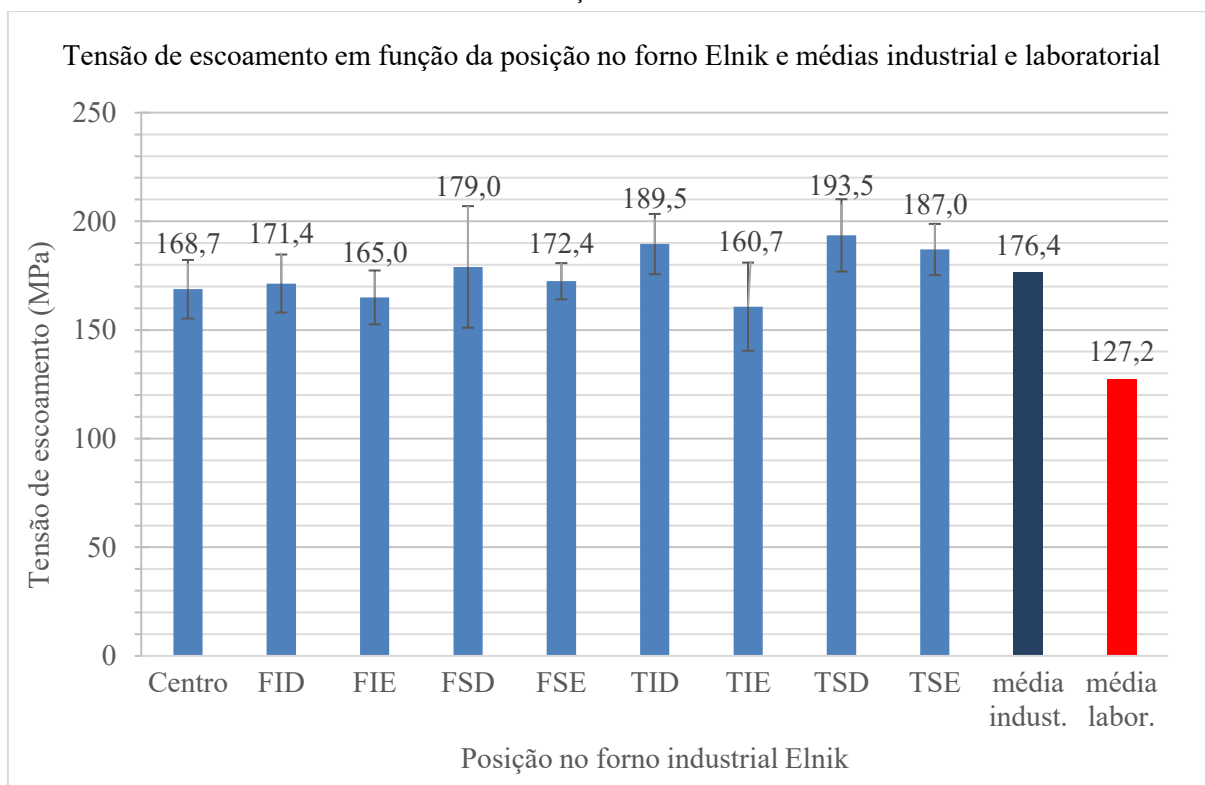
Fonte: Autoria própria.

### 6.3.1.3 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência a tração foram realizados em corpos de prova (cotonetes) de todas as posições do ciclo de sinterização em escala industrial no forno Elnik, seguindo o mesmo procedimento dos ensaios empreendidos para os corpos de prova em escala laboratorial. As barras do gráfico da Figura 49 permitem observar as médias dos resultados para todas as posições, assim como o seu respectivo desvio padrão. O mesmo gráfico aproveita para apresentar um valor médio para a resistência ao escoamento no ciclo industrial (177,3MPa), bem como traz a média dos resultados em laboratório para uma comparação entre as escalas de produção (127,2MPa). Com isso, a média dos resultados da tensão de escoamento dos corpos de prova sinterizados no forno industrial foi de 39% superior, provavelmente devido à menor taxa de aquecimento e conseqüente maior rendimento na extração de lubrificantes, mas principalmente devido à maior taxa de resfriamento utilizada no forno industrial, corroborando o esperado após a avaliação que comparou os ciclos térmicos das duas escalas de produção com base nos diagramas TTT.



Figura 49 – Resultados de tensão de escoamento do material em função da posição na retorta do forno durante o ciclo de sinterização em escala industrial.



Fonte: Autoria própria.

Quanto às amostras de posições que foram investigadas por micrografias (centro, FSE e TID), corpos de prova sinterizados no centro registraram uma tensão de escoamento na faixa de  $168,7 \pm 13,5$  MPa, a região FSE  $172,4 \pm 8,3$  MPa e a região TID  $189,5,0 \pm 13,8$  MPa. Ademais, não foi verificado um impacto na tensão de escoamento em função da alocação dos corpos de prova no forno industrial, uma vez que ao analisar as regiões do forno isoladamente, não existe um viés estatístico indicando que alguma destas posições tenda a gerar uma variável resposta superior ou inferior em relação às demais que seja significativamente distinta. Este argumento é reforçado com base nos tratamentos estatísticos realizados comparando médias no software Minitab, porque resultados do teste de hipóteses mostraram que não houve evidência suficiente para concluir que há uma diferença significativa ao se comparar a média dos resultados do limite de escoamento do centro (curva térmica mais diferente em relação a todas as outras) com cada uma das oito demais posições de maneira individual, considerando um intervalo de confiança de 95%, isto é, para haver diferença estatística significativa, os valores de p deveriam ser menores ou iguais a 0,050, o que não ocorreu em nenhuma das comparações. A Tabela 21 mostra os valores de p e a conclusão para cada uma das comparações (MONTGOMERY, 2014).

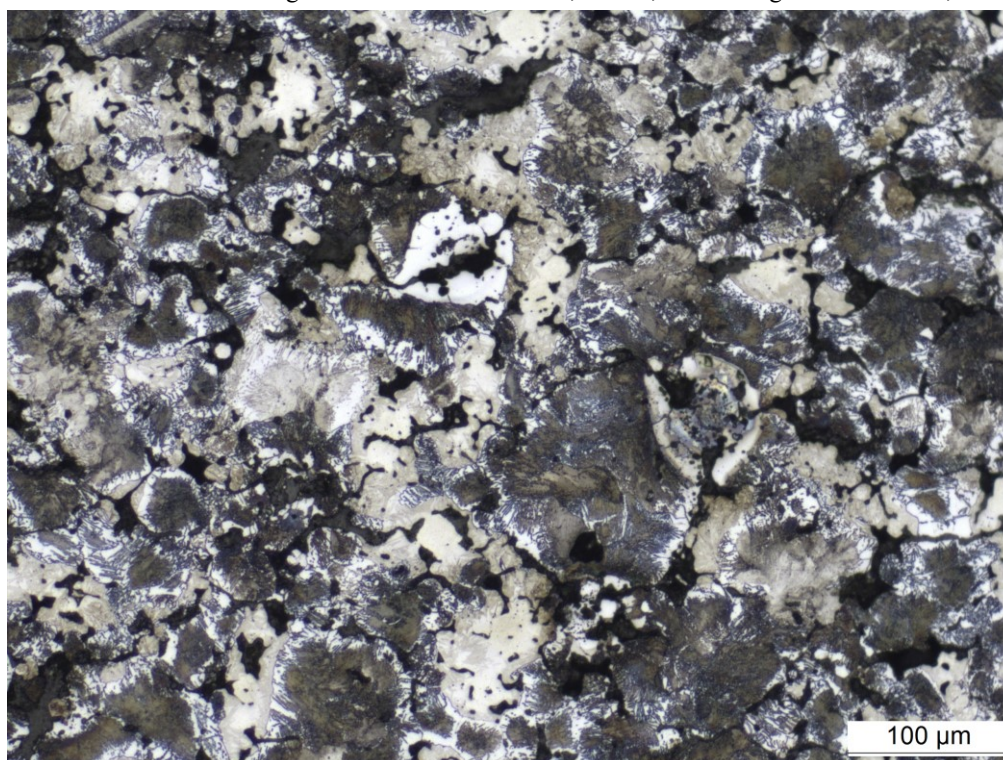
Tabela 21 – Comparação entre as médias do resultado da tensão de escoamento de amostras posicionadas no centro do forno industrial Elnik com as demais posições. Não foi encontrada diferença significativa com um intervalo de confiança de 95%.

Posições comparadas	Valor p	Conclusão
Centro vs FID	0,764	Não há diferença significativa
Centro vs FIE	0,673	Não há diferença significativa
Centro vs FSD	0,482	Não há diferença significativa
Centro vs FSE	0,584	Não há diferença significativa
Centro vs TID	0,056	Não há diferença significativa
Centro vs TIE	0,483	Não há diferença significativa
Centro vs TSD	0,055	Não há diferença significativa
Centro vs TSE	0,057	Não há diferença significativa

Fonte: Autoria própria.

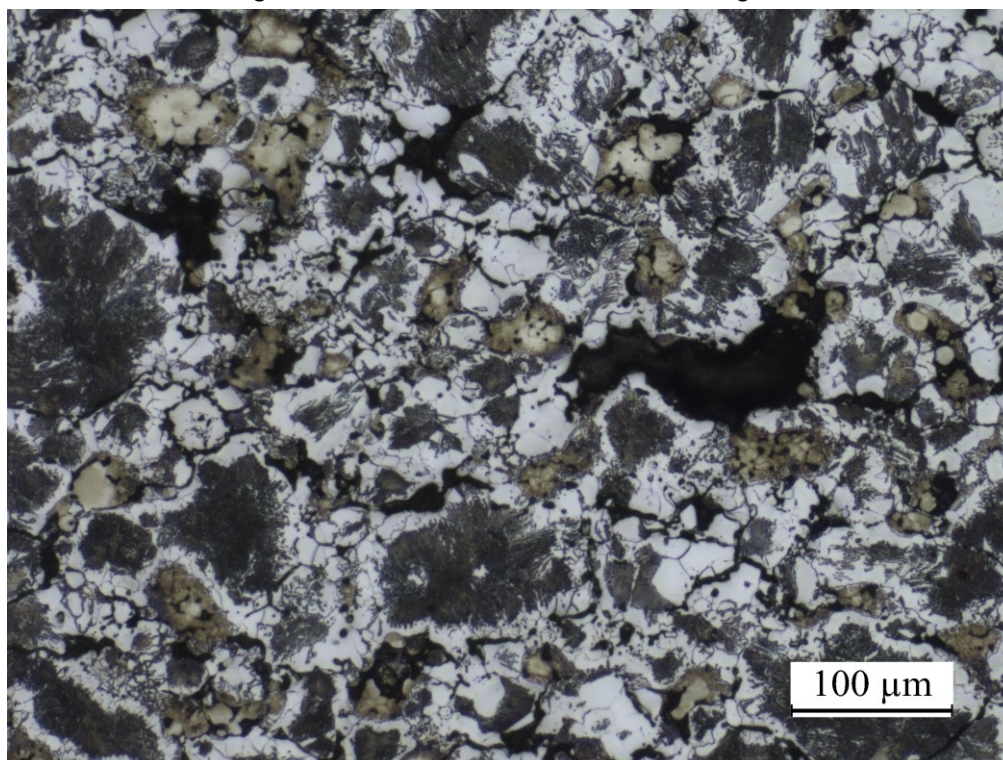
Uma avaliação adicional foi realizada com base nos extremos, isto é, a Figura 50 e a Figura 51 trazem, respectivamente, imagens da microestrutura do núcleo de uma amostra localizada na região TDS sinterizada no forno industrial, que apresentou a maior resistência ao escoamento média, de 193,5MPa; e da microestrutura do núcleo de uma amostra sinterizada no ciclo L-120-1,5-00H, de escala laboratorial, que atingiu a menor tensão de escoamento média dentre todos os ensaios de tração, equivalente a 105,5MPa.

Figura 50 – Imagem do núcleo de amostra sinterizada em escala industrial, da posição TSD, ciclo I-120-26-10H, com a maior resistência ao escoamento atingida dentre todos os ensaios, de 193,5MPa. Reagente: Nital a 2%, aumento 200x.



Fonte: Autoria própria.

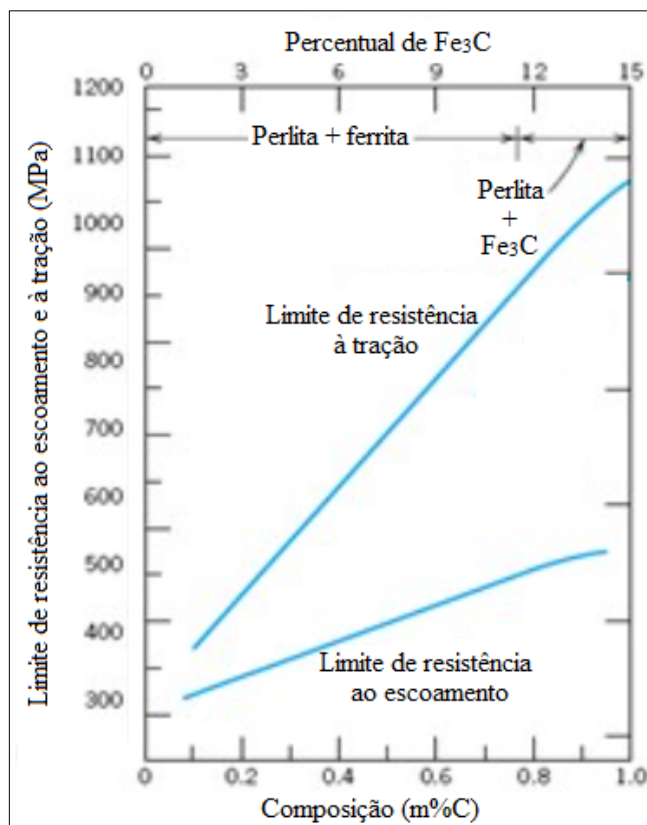
Figura 51 – Imagem do núcleo de amostra sinterizada em escala laboratorial, do ciclo L-120-1,5-00H, com a menor resistência ao escoamento atingida dentre todos os ensaios, de 105,5MPa. Reagente: Nital a 2%, aumento 200x.



Fonte: Autoria própria.

Analisando as imagens, é possível perceber que, no geral, a microestrutura da Figura 50 tem uma menor proporção de ferrita, fase mais dúctil dentre as fases metálicas existentes na microestrutura perlítica. Detalhando a fase perlita, esta é composta por ferrita e cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). A cementita é muito mais dura, entretanto muito mais frágil do que a ferrita. Logo, aumentando a fração de  $\text{Fe}_3\text{C}$  em uma liga de aço enquanto se mantém outros microconstituintes irá resultar em um material mais duro e mais resistente, conforme demonstra a Figura 52, onde os limites de resistência à tração e de escoamento estão plotados em função do percentual em peso de carbono para aços (processados via conformação mecânica) com matriz perlítica. Ambas as propriedades se elevam com o aumento de carbono na matriz do aço. Os motivos deste comportamento relacionam-se com fenômenos que ocorrem nos contornos entre as fases  $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ . Primeiramente, existe um elevado grau de aderência entre as duas fases através do contorno. Então, a fase cementita, forte e rígida, restringe fortemente a deformação da ferrita, mais macia, nas regiões adjacentes ao contorno. Assim, pode-se dizer que a cementita reforça a ferrita. Ainda, os contornos de fase servem como barreiras à movimentação de discordâncias.

Figura 52 – Limite ao escoamento ( $\sigma_{esc}$ ), limite de resistência à tração em função da concentração de carbono para aços comuns ao carbono que possuem microestrutura composta por perlita.



Fonte: adaptado de (CALLISTER, 2000).

Complementando, também é possível notar que regiões escuras, as quais sinalizam estoques de lubrificantes ou poros, são mais evidentes na microestrutura da Figura 51, indicando que existe mais carbono difundido para a matriz metálica no caso da Figura 50, percebido pela maior incidência da fase perlita.

Em ambos os casos o material empregado foi o mesmo, ou seja, a liga BL32. Além disso, a temperatura de sinterização, a troca de atmosferas por hora (o que está diretamente ligado ao fluxo de gases) e a pressão parcial foram as mesmas, ou seja: 1120°C, 0,67trocas/h e 0,39atm. As diferenças existentes foram a quantidade de H<sub>2</sub> presente na atmosfera, além da curva térmica. Logo, uma parte da diferença na resistência ao escoamento pode ser explicada pela diferença na taxa de resfriamento utilizada, elevando as tensões no material por formar fases menos estáveis de acordo com o equilíbrio termodinâmico; bem como nas diferentes taxas de aquecimento, as quais provavelmente levaram ao atingimento de rendimentos de extração de lubrificantes distintas, o que contribuiu para um maior grau de difusão do carbono para a matriz e de um maior nível de sinterização para o tratamento em escala industrial.

Concluindo esta caracterização, é possível perceber que, apesar de uma microestrutura similar comparando as duas micrografias preparadas, certamente o fator escala contribuiu para uma diferença no resultado na tensão de escoamento devido a questões inerentes à aplicação prática de cada situação, no caso sendo a curva térmica a principal influenciadora, variável que se quer estava cogitada para ser investigada durante a fase de planejamento dos experimentos e que, de certa forma, replicou o que é corriqueiro quando é experimentada a tentativa de elevação do nível de maturidade tecnológica de um dado material, ao enfrentar a barreira entre a escala de laboratório e a industrial.

#### 6.3.1.4 Avaliação tribológica

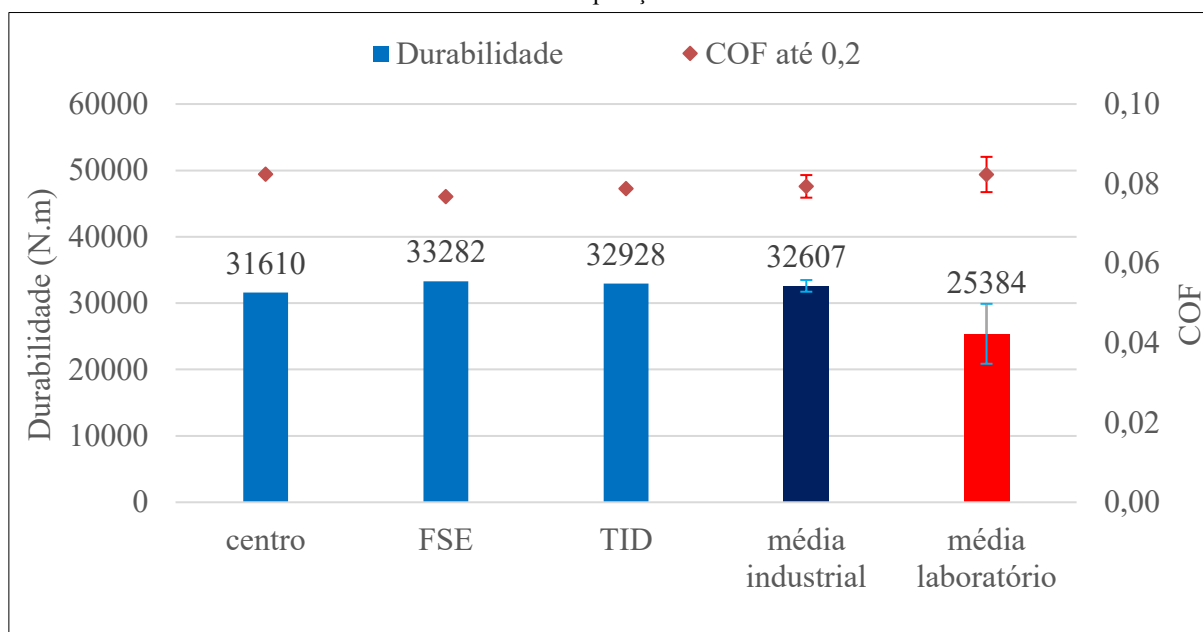
Como uma das principais ideias desta tese é justamente investigar a diferença nas propriedades do material compósito auto-lubrificante em função do escalonamento, os ensaios para a avaliação tribológica das amostras processadas a nível industrial foram os mesmos das amostras processadas em escala laboratorial e com os mesmos procedimentos, isto é, as propriedades de durabilidade, taxa de desgaste e coeficiente de atrito foram levantadas. Estes ensaios foram efetuados também nas amostras posicionadas para sinterização nas regiões centro, FSE e TID do forno industrial Elnik, no ciclo denominado I-120-26-10H.

##### *6.3.1.4.1 Avaliação da durabilidade dos compósitos sinterizados em forno industrial*

A durabilidade dos compósitos foi novamente avaliada, agora para entender o desempenho do material da liga BL32 quando sinterizada na escala industrial, considerando todos os aspectos do escalonamento, incluindo as diferenças reportadas no ciclo térmico além dos parâmetros especificados previamente de temperatura de sinterização, trocas de atmosfera por hora (ou fluxo total de gases), quantidade de  $H_2$  dissolvido em  $N_2$ , pressão parcial e carregamento do ciclo.

Com isso, considerando como corpos de prova os cortes retirados das buchas sinterizadas, o gráfico da Figura 53 aduz os resultados para as posições centro, FSE e TID da retorta do forno Elnik, a média e o desvio padrão associado a estes ensaios (na barra denominada “média industrial”), a média e o desvio padrão dos ensaios realizados com amostras na escala de laboratório (na barra denominada “média laboratorial”), assim como os coeficientes de atrito médios até 0,2 registrados durante os ensaios de durabilidade.

Figura 53 – Resultados do ensaio de durabilidade e coeficiente de atrito até 0,2 para a liga BL32 sinterizada no forno industrial Elnik, considerando as posições centro, FSE e TID, além das médias industrial e laboratorial para comparação.



Fonte: Autoria própria.

A análise do gráfico permite afirmar que, analogamente às constatações relativas aos ensaios de resistência à tração, os resultados referentes à durabilidade possuíram um melhor desempenho quando o compósito auto-lubrificante foi sinterizado a nível industrial com uma superioridade de 28,4%, isto é, 32.607Nm (industrial) contra 25.384Nm (laboratorial). Outra questão importante é que o desvio padrão da média dos experimentos realizados com amostras provenientes do forno industrial obtiveram um valor com cerca de uma ordem de grandeza menor do que o desvio padrão da média dos resultados de amostras processadas em laboratório, sendo 881Nm contra a 4.517Nm, indicando um alto grau de estabilidade relacionada à média para a escala industrial. Esta diferença pode ser explicada porque a única variável industrial neste caso foi a posição das amostras no forno, enquanto que no caso dos experimentos laboratoriais, apesar de a posição no forno tubular ter sido sempre a mesma, as variáveis temperatura de sinterização, fluxo total de gases e quantidade de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> acarretaram em uma alta variação nos resultados explicando o maior desvio padrão em relação à média.

Além disso, não é possível dizer que alguma das posições do forno gerou uma maior durabilidade quando comparada às outras, visto que por meio de uma simples análise é possível verificar que os valores são extremamente similares quando comparados ao desvio padrão apresentado pela barra de erros comparando as médias industrial e laboratorial. Este fato indica

que, a exemplo da similaridade entre as imagens registradas pela Figura 48, referente a micrografias de região das superfícies, para as posições centro, FSE e TID, apontando que não houve descarbonetação ou quaisquer diferenças na microestrutura nos primeiros micrometros de profundidade das amostras, a microdureza superficial também é bastante similar. Isto pode explicar as elevadas e idênticas durabilidades registradas durante os ensaios, uma vez que, por um lado a microdureza superficial indica que o nível de deformação plástica foi adequado buscando evitar o fechamento de estoques de lubrificante sólido e de poros, por ser suficientemente elevada; por outro lado, a microdureza foi suficientemente baixa tendo em vista a criação de detritos abrasivos (*debris*) gerados por microfraturas da matriz metálica. A geração demasiada destes detritos contribuiria para o desgaste abrasivo das superfícies em contato e em movimento relativo, sendo que estudos sugerem que os poros podem ter um importante papel como eliminadores destes detritos justamente por aprisioná-los (AHN *et al.*, 1997), por isso é importante que a quantidade de poros no material sinterizado seja suficientemente alta para que atuem como esconderijos dos detritos, e suficientemente baixa para não comprometerem a resistência mecânica e a tenacidade do material.

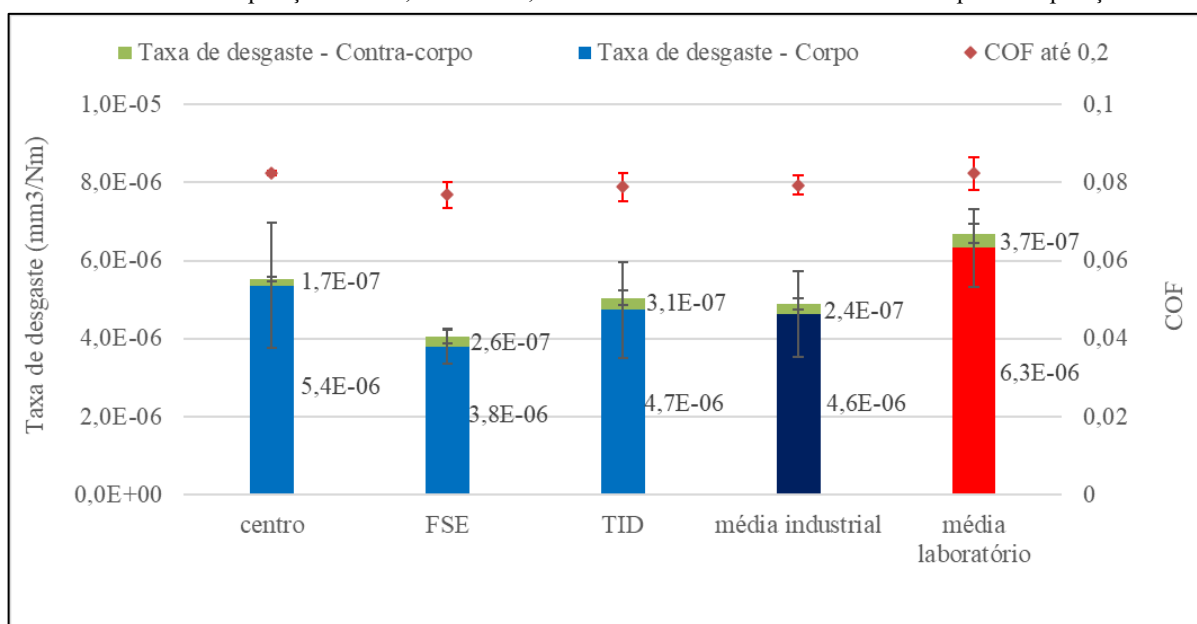
Além do mais, a quantidade de estoques de lubrificantes sólidos (grafita e h-BN) disponíveis na superfície da amostra tiveram uma eficiência adequada visando conservar a tribocamada em regime de auto-lubricidade mesmo em cargas mais elevadas, mantendo o coeficiente de atrito na faixa dos 0,08 ao longo dos ensaios de durabilidade. Como abordado anteriormente, os sólidos lamelares provenientes das fases de lubrificantes sólidos cisalham com grau de forças extremamente baixa no decorrer dos ensaios, formando uma tribocamada que mantém o coeficiente de atrito em níveis de auto-lubricidade. Concomitantemente, a matriz metálica é endurecida pelos elementos de liga níquel e silício por solução sólida, o que contribui para preservar o baixo nível de desgaste nos compósitos auto-lubrificantes, propriedade que será detalhada no item seguinte.

#### *6.3.1.4.2 Avaliação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito dos sinterizados em forno industrial*

Os ensaios de taxa constante dos corpos de prova sinterizados no forno industrial Elnik respeitaram os mesmos procedimentos experimentais dos ensaios realizados anteriormente para este mesmo fim. Logo, os ensaios foram executados por uma hora com carga constante, conforme indicam os resultados plotados no gráfico da Figura 54, que mostra os coeficientes

de atrito médio e seus respectivos desvios padrão para uma melhor análise da taxa de desgaste do corpo e do contra-corpo, considerando os ensaios em corpos de prova de amostras localizadas nas regiões centro, FSE e TID sinterizadas no forno industrial Elnik. Além disso, a média dos resultados industriais e a média laboratorial também está exposta no gráfico.

Figura 54 – Taxa de desgaste do corpo, do contra-corpo para a liga BL32 sinterizada no forno industrial Elnik, considerando as posições centro, FSE e TID, além das médias industrial e laboratorial para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados indicam que, analogamente ao que foi observado para os ensaios de durabilidade com taxa incremental, a média geral para a escala industrial obteve um melhor desempenho tribológico, pois a taxa de desgaste do tribossistema, somando corpo e contra-corpo, foi de  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$  contra  $6,7 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$  originada em laboratório.

A ordem de grandeza ( $10^{-6}$ ) constatada pode causar uma falsa conclusão de que as propriedades dos compósitos finais são praticamente iguais, ou seja, teriam o mesmo desempenho tribológico independentemente da escala de produção. Todavia, ao se comparar os valores médios em função das escalas, percebe-se que componentes que fossem sinterizados conforme os ciclos em escala laboratorial teriam um desgaste de cerca 36,7% maior em relação aos sinterizados em escala industrial. Isso sim é um resultado mais tangível que consegue exprimir uma ideia da diferença obtida entre as escalas de produção.

Além disso, ao comparar as taxas de desgaste totais (corpo e contra-corpo) com os coeficientes de atrito, é razoável sugerir que o desgaste do material é diretamente proporcional



ao seu coeficiente de atrito, corroborando as teorias de desgaste, sobretudo governadas pelos processos abrasivo ou adesivo.

Estes resultados provavelmente foram alcançados, novamente, por causa da maior microdureza superficial obtida após a sinterização em escala industrial devido a sua maior taxa de resfriamento, o que contribui para um endurecimento da matriz metálica, ou seja, da fase contínua do compósito auto-lubrificante, garantindo que a tribocamada mantenha os poros responsáveis por alojarem os detritos de desgaste por um período maior de tempo, bem como permita o acesso gradual a novos estoques de lubrificantes à medida que o desgaste ocorre, mantendo assim um reduzido coeficiente de atrito ao tribossistema. Este efeito ocorreu com maior intensidade para as amostras sinterizadas em escala industrial.

### **6.3.2 Experimentos e caracterizações finais**

Ao compararem-se isoladamente todos os ciclos de sinterização realizados até este momento, o tratamento térmico que apresentou melhores resultados tendo em vista superiores propriedades mecânicas e tribológicas foi justamente o ciclo industrial, ao contrário do que se esperava antes do início dos experimentos desta tese, pois na introdução foi abordado que elevando-se a escala de produção, de forma geral, os cuidados possíveis, o nível de controle nas etapas de produção decrescem gradativamente, levando a um aumento do grau de instabilidade durante o processamento do material, via de regra acarretando em uma piora na qualidade do sinterizado final. Um exemplo prático disto foi a diferente curva térmica no forno industrial Elnik em função da posição do termopar e das amostras, sendo registrada uma diferença de cerca de 14°C durante o patamar; por outro lado, isto não ocorreu no forno de escala laboratorial devido ao pequeno volume onde as amostras foram posicionadas em todos os ciclos. Então, o raciocínio levava a esperar melhores resultados na escala laboratorial do que na industrial. No entanto, as constatações dos experimentos da tese até este momento levaram a perceber o antônimo disto, sendo a sua justificativa o fato de que foi realizada uma otimização dos parâmetros de sinterização após uma análise dos resultados atingidos considerando todos os experimentos em laboratório, para depois realizar um ciclo em forno de escala industrial, em princípio indicando que independentemente da escala de produção, o que mais interfere no alcance de melhores propriedades mecânicas e tribológicas no compósito sinterizado em estudo é a combinação de parâmetros, mas não a escala de produção. Outro fator que também teve

forte influência foi a taxa de resfriamento, provavelmente levando a resultados mais promissores no caso da escala industrial como abordado anteriormente.

Com isso, visando mitigar ao máximo as variáveis causadas pela diferença das configurações da curva térmica, da atmosfera, da carga carregada no forno e isolar somente a variável escala de produção, por último foi planejado reproduzir em laboratório o ciclo térmico com os parâmetros otimizados efetuado previamente no forno industrial Elnik, dando origem ao ciclo com nome e parâmetros conforme traz a Tabela 22.

Tabela 22 – Nomenclatura do ciclo de laboratório, reproduzindo os parâmetros otimizados para o ciclo industrial.

Nome do ciclo	Temperatura Patamar (°C)	Fluxo de gás (L/min)	H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> (%)
L-120-0,5-10H	1120	0,5	10

Fonte: Autoria própria.

Um detalhe importante a ser considerado também é a pressão de trabalho dentro da retorta do forno tubular para este último ciclo. Os primeiros experimentos foram realizados com a pressão de 0,39atm no interior da retorta, justamente para possibilitar a replicação deste parâmetro no forno industrial Elnik. No entanto, sabia-se que este nível de pressão não era usual para o forno de laboratório e isto pode ter agravado o grau de oxidação superficial das peças e limitado os resultados em termos de propriedades mecânicas e tribológicas, embora tenham sido registrados promissores resultados nessas referidas propriedades naquela etapa. Então, visando representar como realmente ocorre na prática laboratorial com um forno tubular, onde se utiliza a pressão parcial de 1atm, este último ciclo utilizou 1atm como pressão de trabalho. Destarte, era esperado que fosse dificultada a infiltração de oxigênio para o interior do forno, sobretudo na etapa de resfriamento, conforme provavelmente ocorreu na primeira bateria de ciclos realizados em laboratório.

As caracterizações realizadas com os corpos de prova sinterizados neste ciclo foram microscopia óptica, limite de escoamento, durabilidade, taxa de desgaste, coeficiente de atrito e microdureza. Na sequência os resultados serão apresentados e discutidos.

### 6.3.2.1 Caracterização do ciclo térmico final executado em laboratório

Este ciclo em laboratório foi executado com os parâmetros de sinterização o mais semelhante possível aos utilizados no forno industrial Elnik, conforme apresentado na Tabela 23:

Tabela 23 – Parâmetros do ciclo laboratorial de sinterização L-120-0,5-10H.

<b>Parâmetro</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Tipo de segmento (R=Rampa, P=Patamar)	R	R	P	R	P	R
Temperatura Programada (0-1200°C)	350	550	550	1120	1120	75
Taxa ou Tempo (°C/min ou min)	3	1	30	5	20	15
Extração de Lubrificantes (S/N)	S	S	S	N	N	N
Sinterização (S/N)	N	N	N	S	S	N
Pressão Parcial (0-1atm)	1	1	1	1	1	1
Fluxo de gás H <sub>2</sub> zona quente (0-50L/min)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Seleção do gás de processo (N <sub>2</sub> ou Ar)	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Fluxo de gás de processo zona quente (0-50L/min)	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Temperatura de resfriamento (0-800°C)	0	0	0	0	0	700
Soprador (S/N)	N	N	N	N	N	S

Fonte: Autoria própria.

As únicas diferenças foram pressão de trabalho, conforme esperado e justificado anteriormente, assim como novamente a taxa de resfriamento. Aqui no caso do forno laboratorial não é possível programar a taxa de resfriamento para ocorrer de forma automatizada, pois diferentemente do forno industrial onde esta taxa é controlada por termopares e pelo acionamento automático do soprador térmico a uma dada temperatura, em laboratório este procedimento tem que ser executado manualmente, e mesmo tomando-se todos os devidos cuidados para ser o mais fidedigno possível ao que ocorreu no forno industrial, não pode-se afirmar que a temperatura em função do tempo no interior da retorta nos minutos seguintes após o patamar de sinterização foi a mesma, tanto é que o tempo transcorrido entre as temperaturas de 1120°C e 400°C neste ciclo foi de 28 minutos, contra 33 minutos para o ciclo industrial e de 129 minutos para os ciclos iniciais em escala de laboratório. A conclusão é de que a taxa de resfriamento aqui utilizada, embora não tenha sido exatamente a mesma do forno industrial, foi muito mais próxima deste do que a dos experimentos iniciais de laboratório. Então, as taxas médias de resfriamento foram classificadas conforme indica a Tabela 24:

Tabela 24 – Taxas de resfriamento médias aplicadas para os ciclos térmicos.

Ciclo	Ciclos laboratoriais iniciais	I-120-26-10H (industrial otimizado)	L-120-0,5-10H (laboratorial otimizado)
Taxa de resfriamento média (C°/min)	5,5	21,8	25,3
Classificação da taxa de resfriamento	lenta	rápida	rápida

Fonte: Autoria própria.

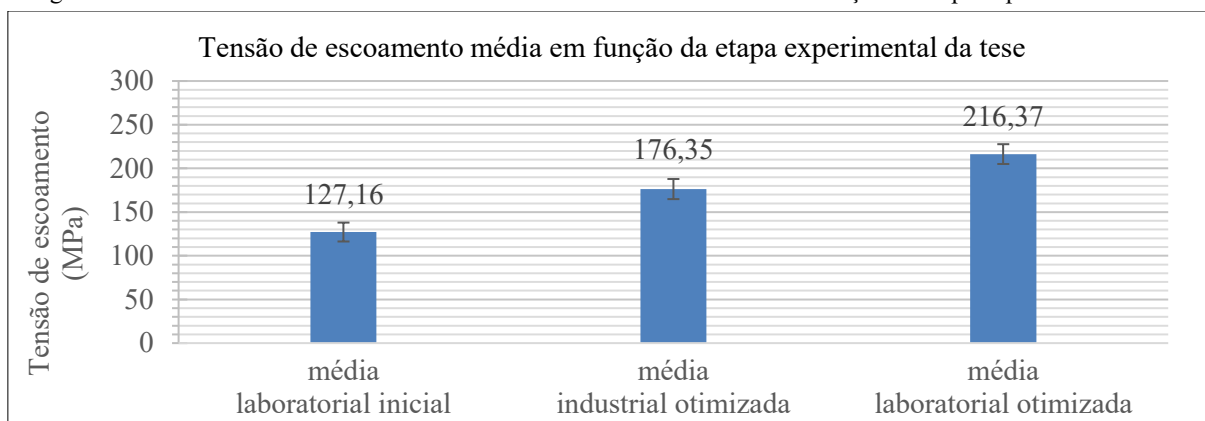
Esta sutil diferença registrada na taxa de resfriamento entre os experimentos no forno industrial (I-120-26-10H) e este último (L-120-0,5-10H) pode ter causado novamente uma

diferença nas propriedades mecânicas e tribológicas no compósito, levando-se em consideração os conceitos provindos dos diagramas TTT abordados anteriormente. Os próximos resultados ajudarão a entender se na prática isto realmente ocorreu.

#### 6.3.2.2 Ensaio de resistência à tração

Ensaio de resistência à tração foram realizados, novamente, para aferir a tensão de limite de escoamento do material, desta vez sinterizado em escala laboratorial e com os parâmetros otimizados. O gráfico da Figura 55 apresenta os níveis alcançados desta etapa e aproveita para compará-los com as médias dos resultados obtidos na sinterização em escala laboratorial sem otimização e na sinterização em escala industrial com parâmetros otimizados. Ao analisar o gráfico é possível perceber que o compósito elevou o seu nível de resistência ao escoamento à medida que os experimentos foram sendo executados, pois nos ciclos iniciais em laboratório a média dos resultados foi de 127,16MPa, seguidos por 176,35MPa na otimização industrial e finalmente 216,37MPa. O que permitiu essa evolução na propriedade foram dois principais aspectos: do nível laboratorial inicial para o industrial a otimização de parâmetros e da etapa industrial para esta última, claramente o efeito escala foi envolvido em conjunto com uma maior taxa média de resfriamento, o que contribuiu para elevar a resistência à tração do material devido à formação de fases em menor equilíbrio termodinâmico e, portanto, menos maleáveis, como indicam os diagramas TTT. Ao comparar isoladamente os resultados da etapa industrial com este último ciclo fica claro o efeito escala, pois os parâmetros utilizados foram todos os mesmos (com a leve diferença no resfriamento e exceto a pressão parcial), sendo a única diferença os equipamentos utilizados e o nível de insumos empregados destacando que todas as proporções foram mantidas: carregamento do ciclo, trocas de atmosfera por hora e curva térmica.

Figura 55 - Resultados de tensão limite de escoamento médio do material em função da etapa experimental da tese.



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, se forem comparados “laboratório inicial” com “laboratório otimizado”, é possível notar como a otimização de parâmetros é importante, porque os valores médios tiveram um incremento de 70%, passando de 127,16MPa para 216,37MPa. O que conferiu uma maior resistência ao escoamento neste caso foi a combinação quatro capitais fatores: 1) uma maior temperatura (o que contribui com a redução do nível de porosidade e um consequente aumento da densidade); 2) um nível de H<sub>2</sub> ótimo diluído em N<sub>2</sub>, o que garante uma efetiva redução de óxidos adsorvidos na superfície metálica bem como óxidos mais estáveis, facilitando o contato metal-metal no intuito de promover a sinterização; 3) um adequado fluxo de gases, que manteve um valor de trocas de atmosfera por hora permitindo tempo suficiente para as reações termodinâmicas de redução de óxidos, também protegendo o material compósito e gerando um melhor nível de sinterização; e, finalmente, 4) uma maior taxa de resfriamento média, forçando transformações que favorecem a formação de fases com maiores níveis de tensões internas, contribuindo para a elevação da resistência ao escoamento da matriz metálica do compósito auto-lubrificante.

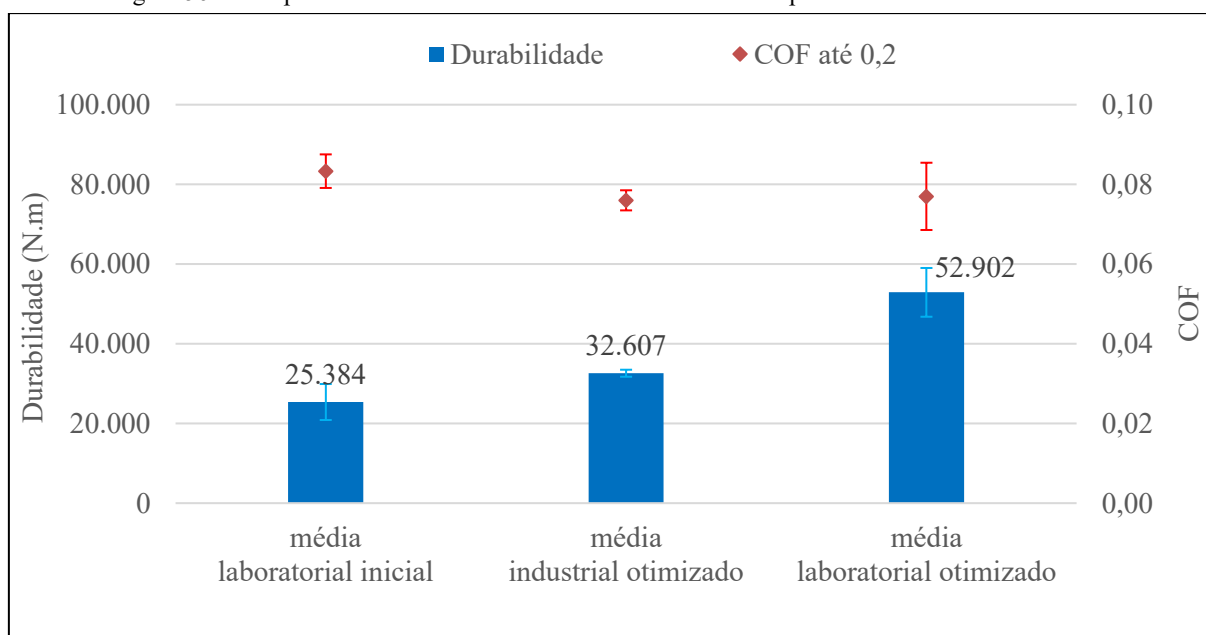
### 6.3.2.3 Avaliação tribológica

Os ensaios tribológicos aqui executados foram de durabilidade e de taxa de desgaste, isto é, os mesmos executados nas etapas anteriores. O objetivo destes ensaios nesta parte do trabalho foi comparar os resultados com aqueles obtidos anteriormente, para verificar se a otimização de parâmetros e o efeito escala influenciam no comportamento tribológico do compósito.

#### 6.3.2.3.1 Avaliação da durabilidade em ciclo térmico final de laboratório

Ensaio de durabilidade registraram um trabalho superior, em Nm, suportado pelas amostras sinterizadas em escala laboratorial com os parâmetros otimizados, vide especificado no gráfico de barras da Figura 56.

Figura 56 – Comparativo de resultados de durabilidade entre as etapas de desenvolvimento da tese.



Fonte: Autoria própria.

É possível perceber que a durabilidade média do compósito de liga BL32, sinterizado no ciclo em laboratório otimizado, denominado L-120-0,5-10H (última etapa), atingiu um valor superior ao dobro se comparado com os resultados da média laboratorial com a variação de parâmetros proposta no início dos trabalhos, as quais variaram a temperatura de sinterização, a quantidade de H<sub>2</sub> diluída em N<sub>2</sub> e a vazão total dos gases. Outro aspecto que impactou fortemente nos resultados foi a taxa de resfriamento, que passou de 5,5° C/min para 25,3°C/min, isto é, aumentou em quase 5 vezes. Neste caso, os valores de durabilidade registrados foram de 25.384Nm e 52.902Nm, respectivamente para os experimentos iniciais e para o último experimento.

Outrossim, também conclui-se que o efeito escala contribui para depreciar a qualidade do compósito auto-lubrificante, pois, apesar de ter uma maior confiabilidade em torno da média representado por um menor desvio padrão, os resultados da sinterização em escala industrial atingiram em 38,4% a menos do que o valor alcançado em escala laboratorial, considerando os

resultados dos ciclos com parâmetros otimizados para ambas as escalas de produção, isto é, 32.607Nm (industrial otimizado) contra 52.902Nm (laboratorial otimizado).

Isto pode ser justificado tanto pela microdureza quanto pelo maior nível de estabilidade possibilitado em uma menor escala, na qual as variáveis do processo podem ser mais facilmente controladas garantindo um maior nível de qualidade para o material final, além das fontes de contaminação por oxigênio que aumentam em função do aumento da escala, o que termodinamicamente ajuda a evitar um superior grau de sinterização da matriz metálica como já abordado previamente.

Pode ser realizada ainda uma outra comparação levando-se em conta durabilidades de materiais auto-lubrificantes registradas em outros trabalhos. Ebersback (2018), registrou valores na faixa de 14.000Nm para sinterizados fabricados por simples compactação e 88.000Nm para o mesmo material processado via dupla compactação. Além disso, o mesmo autor propôs investigar o comportamento do material após usinagem e obteve reduções de 95% e 98% na durabilidade após a etapa de pós-processamento. Ainda, Hammes *et al.*, 2014 e De Mello *et al.*, 2017, concluíram que a dupla compactação eleva a resistência mecânica do material em relação à simples compactação, porque reduz a porosidade, permitindo um maior suporte mecânico da matriz metálica e justificando o incremento na durabilidade.

Uma outra pesquisa, com vistas para o desenvolvimento de materiais sinterizados a partir da técnica de moldagem de pós por injeção, mostrou que ligas de compósitos auto-lubrificantes atingiram valores máximos na faixa de 14.000Nm (BINDER, 2009). Além disso, outro trabalho investigou a durabilidade de uma liga de compósito auto-lubrificante processada via granulação de pós seguida por simples compactação, também contendo grafita e h-BN como elementos responsáveis pela fase de lubrificação a exemplo da presente tese, sendo que os resultados mostraram uma durabilidade média na ordem de até 18.000Nm (MONEGO *et al.*, 2018).

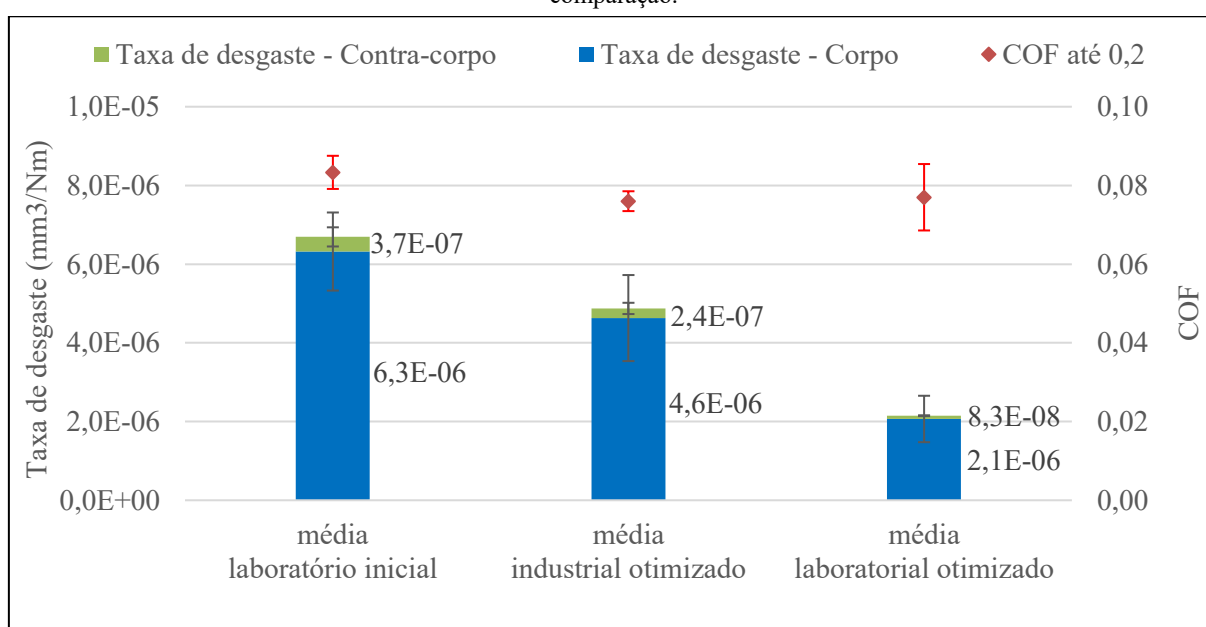
Considerando todo este cenário, é possível concluir que a liga BL32 foi selecionada acertadamente na primeira etapa da pesquisa, ainda na fase de identificação do DFSS, pois mesmo com o processo de simples compactação atingiu valores de pico acima de 50.000Nm com parâmetros de ciclo otimizados quando sinterizada em laboratório ou até mesmo acima dos 30.000Nm quando sinterizada em forno industrial, mostrando-se altamente atrativa e promissora para aplicação em componentes com requisitos tribológicos.

#### 6.3.2.3.2 Avaliação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito em ciclo térmico final de laboratório

A taxa de desgaste foi avaliada nos mesmos moldes da avaliação anterior sobre a durabilidade do compósito. A ideia foi ensaiar as amostras deste último ciclo justamente para confrontar com os experimentos anteriores desta tese, com dados levantados na bibliografia e com projetos de pesquisa empreendidos pelo LabMat.

Neste sentido, o gráfico da Figura 57 aduz os resultados dos ensaios de taxa de desgastem a carga constante, oriundos da presente pesquisa, além de trazer também o coeficiente de atrito médio até 0,2 já apresentado na seção anterior, registrado durante os ensaios de durabilidade.

Figura 57 – Taxa de desgaste do corpo, taxa de desgaste do contra-corpo e coeficiente de atrito até 0,2 para a liga BL32 sinterizada em laboratório no ciclo otimizado, além das médias industrial otimizado e laboratorial inicial para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Uma análise importante a ser feita é que, apesar de as taxas de desgaste do sistema permanecerem nos três casos na faixa dos  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm, a média dos resultados na última etapa, com amostras sinterizadas em ciclo com parâmetros otimizados em laboratório gerou uma taxa de desgaste de 1/3 se comparada com a média dos resultados obtidos após ensaios com amostras da primeira bateria de ciclos em laboratório, quando foram variados os parâmetros de sinterização. Ainda, também é possível observar que os últimos experimentos também atingiram níveis mais promissores do que o ciclo da escala industrial, ficando com aproximadamente a metade da taxa de desgaste total do tribossistema. Logicamente, para que um sistema de engenharia mecânica trabalhe com eficiência e por um maior período de tempo,



é muito importante que a sua taxa de desgaste seja a menor possível, pois assim as dimensões e tolerâncias geométricas dos componentes são menos afetadas, garantindo o correto funcionamento entre as superfícies dos componentes em contato e em movimento relativo. Este aprimoramento na taxa de desgaste pode ser atribuído aos mesmos fatores que impactaram a durabilidade do compósito em função da etapa do escopo desta tese: parâmetros de ciclo e efeito escala.

Cabe aqui uma comparação entre os resultados alcançados nesta tese com os níveis de taxa de desgaste obtidos por soluções industriais existentes e com algumas outras soluções em desenvolvimento pelo LabMat considerando alguns projetos em andamento no momento em que esta tese é escrita. Um estudo específico do LabMat produziu amostras de bielas sinterizadas com diferentes tipos de materiais e tratamento superficiais e níveis de taxa de desgaste, como aponta a Tabela 25, a qual traz também uma ideia de custo relativo entre os tipos de soluções, classificado em uma escala de 1 a 10, sendo que o número 1 aponta para menores custos e o número 10 para os maiores custos industriais relativos, concernentes a matérias-primas e processos. A ideia do custo relativo é simplesmente posicionar uma solução em relação às demais, sem considerar proporcionalidade, ou seja, por exemplo, caso uma solução tenha nota 1 e outra nota 10, não quer dizer que a 10 é exatamente 10 vezes mais dispendiosa do que a 1, no entanto, apenas mostra que a 1 está entre as de menor custo e a 10 está entre as de maior custo. Como fontes para a Tabela 25 foram utilizados estudos prévios realizados pelo LabMat, tais como o comparativo de custos entre processo de injeção e compactação; comparativos considerando etapas de processo (exemplo: duplo compactado e simples compactado ou nitretada  $\gamma'$  e nitretada  $\gamma'$  escovada); e experimentos anteriores para tentativas de escalonamento, a exemplo do que houve com a liga BL07.

Sabendo que a atual prática industrial utiliza a solução de tratamento superficial de ferroxidação na biela compactada com o aço Fe+0,5C, buscando os efeitos sinalizados pelo trabalho científico de Amsallem (1973), com vistas a reduzir a taxa de desgaste ao longo do tempo, esta especificação é a referência para a comparação para com as demais soluções tribológicas levantadas na Tabela 25. Nesta especificação atualmente empregada o material sinterizado é Fe-0,5C e é necessária a etapa de ferroxidação como tratamento superficial termoquímico posterior, o que exige uma série de controles e etapas de pós processamento adicionais e por isso o custo relativo desta tecnologia foi classificado como 3. A vantagem deste método é o baixo custo da matéria-prima. Por outro lado, como desvantagem pode ser a instabilidade do processo de ferroxidação podendo levar a problemas de qualidade de produto,

o que acarreta na elevação de custos industriais devido à refugos ou até mesmo custos com assistência técnica ou atribuídos à imagem da marca, devido a falhas em sistemas em operação caso um produto seja montado com defeito, vá para o mercado e atinja o consumidor final.

Tabela 25 – Tipos de soluções tribológicas aplicadas a componentes de engenharia onde é exigido baixo desgaste.

Solução tribológica	Custo relativo (1 a 10)
a) Fe+0,5C + ferrox (REFERÊNCIA)	3
b) Fe+0,5C + nitretada fosfato	2
c) Fe+0,5C + nitretada $\gamma'$	2
d) Fe+0,5C + nitretada $\gamma'$ escovada	4
e) Fe+0,5C + oxinitretada $\gamma'$	6
f) Fe+0,5C + DLC	10
g) Auto-lubrificante BL07 simples compactado	4
h) Auto-lubrificante BL07 duplo compactado	7
i) Auto-lubrificante injetado	8
j) Auto-lubrificante BL32 laboratorial inicial	1
l) Auto-lubrificante BL32 industrial otimizado	1
m) Auto-lubrificante BL32 laboratorial otimizado	1

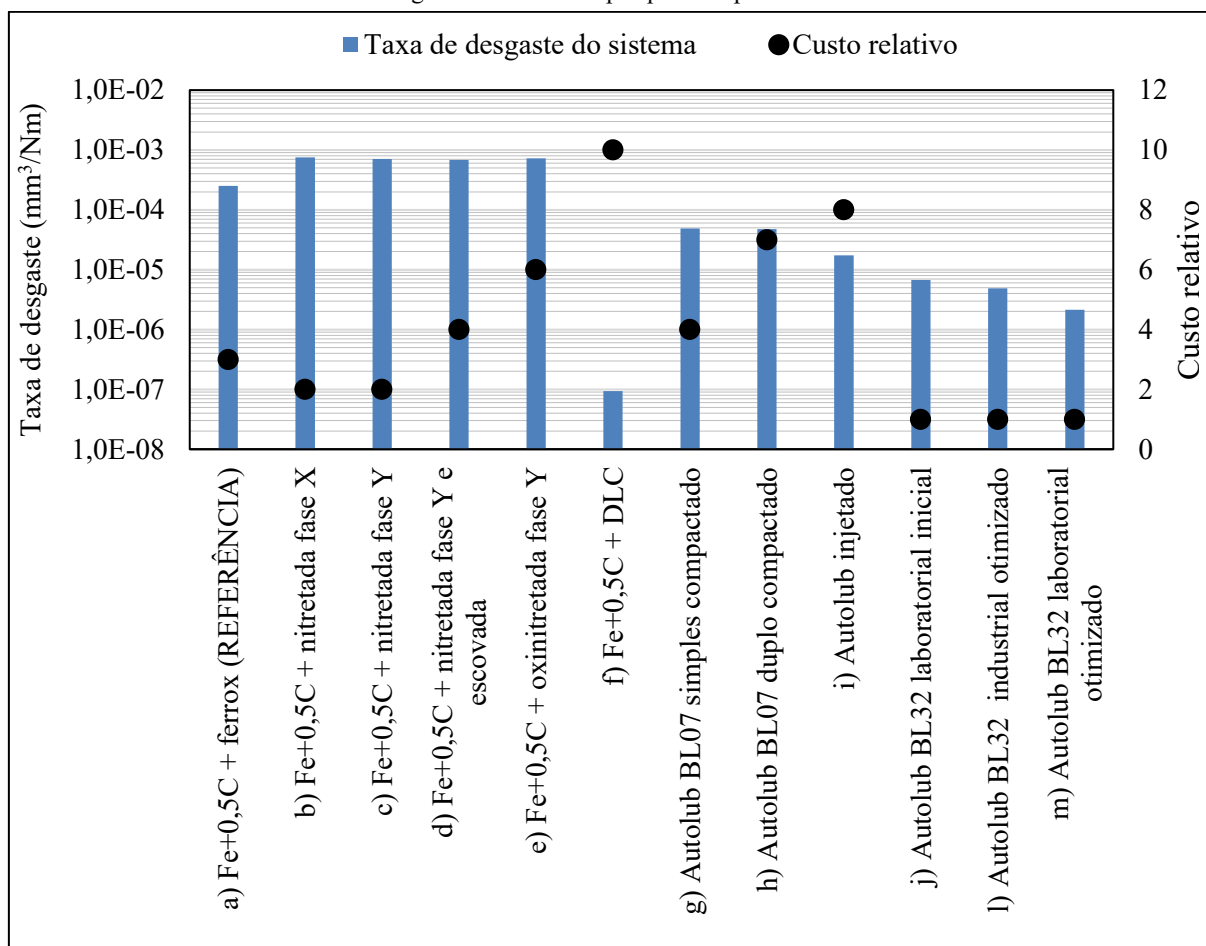
Fonte: Autoria própria.

Partindo-se desta solução como referência, o gráfico da Figura 58 compara as taxas de desgaste médias e os custos relativos considerando todas as soluções elencadas na Tabela 25. A classificação dos custos foi executada supondo que todas as tecnologias elencadas estivessem na produção em larga escala e com um mesmo volume de produção mensal. Ainda, é importante ressaltar que todos os resultados referentes à taxa de desgaste foram obtidos por igual ensaio e com o mesmo procedimento padrão, sempre no mesmo tribômetro, com o contra corpo sendo uma esfera de aço rolamento ASTM 52100 com 5mm de diâmetro, frequência de 2Hz, comprimento das pistas de 10mm, ambiente ao ar, temperatura de  $22\pm 2^\circ\text{C}$ , umidade relativa do ar em 50%, carga constante de 7N, duração de 1h sem elemento interfacial adicionado no sistema antes ou durante os ensaios, bem como submetidos ao mesmo tratamento de dados.

Por meio de uma análise na Figura 58, também é possível perceber que a solução que detém a menor taxa de desgaste é a que leva a aplicação de DLC na superfície de um aço ao carbono, alcançando valores na ordem de grandeza de  $10^{-8}\text{mm}^3/\text{Nm}$ . No entanto, é exatamente esta a solução mais onerosa economicamente. Quanto aos custos relativos às demais soluções, de forma decrescente, após o “f) DLC” (10) foram classificadas as tecnologias “i) auto-lubrificante injetado” (8) e “h) auto-lubrificante duplo compactado” (7), seguidas por “e) oxinitretada  $\gamma'$ ” (6) e “d) nitretada fase  $\gamma'$  e escovada” (4). Estudos de viabilidade econômica produzidos pelo próprio LabMat já identificaram que as soluções “b) Fe+0,5C + nitretada

fosfato” e “c) Fe+0,5C + nitretada  $\gamma$ ” possuem custos um pouco inferiores aos custos da solução “a) ferrox (referência)”, portanto foram classificadas com o coeficiente 2.

Figura 58 – Taxas de desgaste total do sistema e custos relativos de soluções tribológicas existentes para componentes da engenharia mecânica pesquisadas pelo LabMat.



Fonte: Autoria própria.

Além do mais, constata-se que todas as soluções envolvendo materiais auto-lubrificantes conferiram taxas de desgaste menores do que o processo atual de ferrox, inclusive apontando que uma delas, no caso a solução “g) auto-lubrificante BL07 simples compactado” teria um custo levemente superior ao da referência (4), porque embora tendo menos etapas de processamento ao se comparar ao material ferroxidado, quando tentou-se escalonar a tecnologia em um lote piloto em uma indústria de metalurgia do pó, foi verificado que a escoabilidade do pó daquela liga, BL07, inviabilizou a prática industrial por ser demasiadamente alta, levando à problemas de empenamento de alguns componentes devido ao gradiente de densidade gerado durante a etapa de compactação por causa da referida baixa escoabilidade do pó, acarretando

em alto nível de refugo de produção. Isto já havia sido sinalizado conforme a Tabela 5 - Portfólio de ligas auto-lubrificantes desenvolvidas pelo LabMat., a qual mostra que a liga BL07 tem uma escoabilidade de quase 60g/. A liga BL07 havia sido escolhida para aqueles experimentos devido à sua elevada durabilidade dentre as ligas desenvolvidas até aquele momento.

Além de ter gerado uma taxa de desgaste inferior quando comparada ao ferroxidado, a solução tribológica escalonada nesta tese (material auto-lubrificante de liga BL32 compactado) foi classificada como de custo 1, porque apesar de ter matérias-primas com o custo mais elevado do que o Fe+0,5C (ferrox), consegue compensar o custo total final devido a um processo de fabricação mais enxuto, que não possui etapas posteriores que a solução ferrox exige, como o carregamento do equipamento, aquecimento até a ordem de 700°C para que o vapor d'água oxide a superfície da liga, recursos humanos adicionais para estas atividades, além dos mencionados riscos atrelados à problemas de qualidade de produto.

Finalmente, conclui-se que se forem isoladas somente l) e m), uma das hipóteses mencionadas no início desta tese é corroborada, pois a diferença primordial existente entre estes dois métodos é justamente o fator escala, sendo claro que embora com resultados bastante aproximados, a escala industrial ainda promove propriedades aquém da escala laboratorial, fato deve que deve ser considerado em novos desenvolvimentos de materiais de engenharia.

#### 6.4 SÍNTESE GERAL DE RESULTADOS

A primeira contribuição desta pesquisa considerou um material compósito contendo as fases de grafita e h-BN dispersas em uma matriz metálica formada primordialmente por ferro, com a adição de silício e níquel como elementos de liga, concluindo que o mesmo é fortemente indicado para aplicações tribológicas onde são exigidos baixos coeficientes de atrito e baixos níveis de desgaste, inclusive mostrando-se vantajoso em termos de custos quando comparado a outras soluções de materiais para aplicações tribológicas da atualidade.

Com exceção dos parâmetros de sinterização e da escala de produção, todas as outras variáveis de processo foram fixas dentre as etapas da pesquisa e os resultados mostraram que apesar de uma otimização de parâmetros de sinterização permitir a formação de uma microestrutura favorável ao atingimento de propriedades mecânicas e tribológica superiores, também foi concluído que a escala de produção interfere no desenvolvimento das características do material, ao comparar as propriedades finais após processado em escala laboratorial com as propriedades finais após processado em escala industrial.

Este fato corrobora a hipótese enunciada no início do trabalho de que existe uma grande barreira em projetos de pesquisa e desenvolvimento de materiais de engenharia, pois há uma dificuldade em replicarem-se os resultados alcançados nas etapas laboratoriais quando se iniciam os lotes de produção piloto devido aos fatores de escala, no presente caso os fatores termodinâmicos decorrentes das diferenças do nível de controle possibilitado, tais como as curvas térmicas impostas pelos diferentes fornos de sinterização utilizados na pesquisa. Isto foi bastante visível nos resultados da tensão de escoamento, da durabilidade tribológica em ensaios com incremento gradual de carga, assim como referentes à taxa de desgaste com carregamento constante, pois em todos os casos constatações mais promissoras foram reveladas na última etapa da pesquisa, quando foram avaliadas as propriedades da liga auto-lubrificante BL32 após um ciclo em escala laboratorial repetido depois de um ciclo com os mesmos parâmetros em escala industrial, o qual já havia sido definido por uma otimização de parâmetros balizados por ciclos de laboratório que obtiveram uma média de resultados inferiores.

Considerando todas as técnicas de caracterização executadas, houve uma média de melhora de propriedades de 81,9% devido à otimização de parâmetros de sinterização e, além disso, uma depreciação média de -59,9% por causa do efeito escala, como aponta a Tabela 26. Na prática, a maioria dos projetos de pesquisa consegue fazer muito bem a otimização de propriedades em função dos parâmetros de uma determinada etapa, todavia ainda peca em como

prever os efeitos do escalonamento visando evitar reprovações quando da implementação de lotes piloto industriais.

Tabela 26 – Evolução das propriedades em função dos efeitos de otimização e escala avaliados durante a tese.

#	Evolução nas propriedades	$\sigma_{esc}$ média (MPa)	Durabilidade média (Nm)	Taxa de desgaste média do sistema ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ )	Evolução geral
1	Laboratorial inicial	127,16	25.384	$6,67 \cdot 10^{-6}$	-
2	Laboratorial otimizado	216,37	52.902	$2,18 \cdot 10^{-6}$	-
3	Industrial otimizado	176,35	32.607	$4,84 \cdot 10^{-6}$	-
	Evolução (2/1)	70%	108%	67%	81,9%
	Evolução (3/2)	-18,5%	-38,4%	-121,7%	-59,5%

Fonte: Autoria própria.

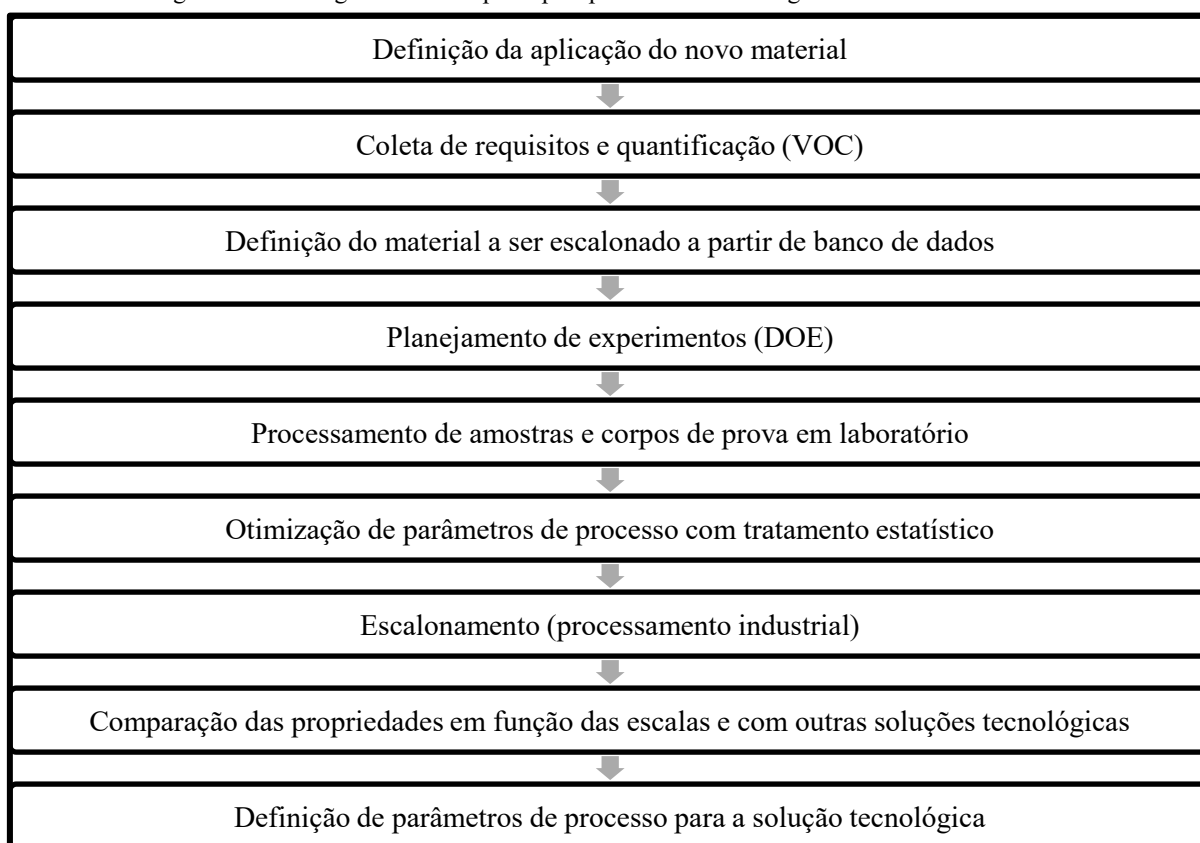
Com isso, buscando sugerir algo como uma calibração para enfrentar o efeito escala, seria razoável propor que o nível de controle laboratorial fosse menor do que o utilizado atualmente para simular as práticas industriais em laboratório, isto é, que houvesse um incremento na instabilidade nas etapas de processamento do material; ou propor que o material vá ainda mais robusto para os primeiros lotes piloto industriais, visando atingir os requisitos impostos pela aplicação sem ter que retornar para desenvolvimento adicional em laboratório. Contudo, esta medida impactaria em mais tempo e custos no desenvolvimento do material. Portanto, a principal sugestão é que fossem determinados os requisitos que realmente definirão a especificação do material para um componente de engenharia, conforme sugere a metodologia aqui proposta, lastreada pela ferramenta DFSS, o que pode encurtar caminhos ao longo do seu desenvolvimento e escalonamento, pois assim um foco nas propriedades mais relevantes é originado e uma atenção é garantida já nas etapas iniciais do projeto.

Neste sentido, este trabalho trouxe uma outra contribuição concernindo propor, experimentar e validar uma metodologia relacionada ao desenvolvimento de produtos com vistas à pesquisa de um novo material de engenharia, ou seja, os conceitos da técnica de DFSS foram adaptados para a aplicação ao desenvolvimento de um material compósito auto-lubrificante, a qual pode ser extrapolada para emprego em outros trabalhos relacionados ao escalonamento de novos materiais de engenharia.

A ferramenta gerencial de DFSS auxiliou na definição dos objetivos da pesquisa como um todo e direcionou as etapas com vistas à elevação do nível de maturidade tecnológica de um compósito fabricado pela técnica de metalurgia do pó convencional, tendo como rota de processamento a compactação seguida por sinterização. Dentre os pontos chave da metodologia

proposta pode-se destacar a coleta dos requisitos do material diretamente com os projetistas mecânicos, quem especifica a aplicação dos materiais, etapa denominada como VOC; bem como a aplicação de uma matriz para a otimização de parâmetros de processamento (no caso de sinterização), tendo em vista aspectos técnicos do material, da rota de processamento, além de fatores financeiros. De forma resumida, o fluxograma da Figura 59 mostra uma metodologia genérica, balizada pelos passos empreendidos nesta pesquisa.

Figura 59 – Fluxograma com os principais passos da metodologia desenvolvida nesta tese.



Fonte: Autoria própria.

Finalmente, vale ressaltar que este trabalho considerou especificamente um material sinterizado auto-lubrificante, entretanto a metodologia criada aqui é bastante abrangente e vale para o desenvolvimento e escalonamento de quaisquer outros tipos de materiais sinterizados, desde ligas metálicas, cerâmicas e compósitos, podendo inclusive ser adaptada para materiais com outros tipos de rotas de processamento.

## 7 CONCLUSÃO

Esta pesquisa apresentou uma metodologia para escalonamento a ser aplicada em novos desenvolvimentos de materiais auto-lubrificantes sinterizados. Um dos resultados mais importantes foi o desenvolvimento de uma matriz de otimização de parâmetros, a qual proporcionou a realização de um ciclo de sinterização em escala industrial de forma planejada, tendo em vista resultados obtidos anteriormente em laboratório.

Além disso, é possível concluir que o desenvolvimento de materiais compósitos auto-lubrificantes é influenciado pelo efeito escala, comparando-se resultados em função dos níveis de sinterização laboratorial e industrial.

Mesmo assim, os valores de resistência ao escoamento sempre foram superiores a 100MPa, conforme premissa estabelecida pela coleta de requisitos, atingindo o pico em 216,37MPa quando dos experimentos finais, com parâmetros otimizados a nível de laboratório. Resultados de tribologia apontaram que o material tem elevada durabilidade e baixa taxa de desgaste, tanto quando sinterizado em laboratório quanto em escala industrial, alcançando valores de durabilidade de até 52.902N.m, bem assim taxa de desgaste à carga constante sempre na ordem de grandeza de  $10^{-6}\text{mm}^3/\text{N.m}$ , também atendendo aos requisitos levantados.

Adicionalmente, pode-se afirmar que a metodologia sugerida mostrou-se adequada, porque conseguiu coletar os principais requisitos de projeto, selecionar o material mais adequado de uma lista pré-existente, planejar experimentos laboratoriais para otimização visando escalonamento a nível industrial e depois comparar todos os resultados obtidos, inclusive com outras soluções de materiais tribológicos empregados atualmente na indústria, em termos de aspectos técnicos e financeiros, indicando que o material selecionado ranqueia entre as melhores soluções a serem aplicadas industrialmente tendo em vista o custo-benefício.

Finalmente, a presente pesquisa levou em consideração um compósito sinterizado auto-lubrificante, contudo a metodologia proposta também serve para o desenvolvimento e escalonamento de outros tipos de materiais sinterizados.



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como recomendações para trabalhos futuros, sugerem-se as seguintes linhas de pesquisa:

- Repetição do estudo em um forno contínuo industrial;
- Repetição do estudo analisando a variação de parâmetros de sinterização como tempo em temperatura patamar, pressão parcial, taxa de resfriamento;
- Repetição do estudo contando com outras ligas de materiais auto-lubrificantes;
- Instalar um dispositivo para análise de ponto de orvalho e concentração de elementos químicos na atmosfera durante o ciclo de sinterização no forno Elnik;
- Aprofundamento nas caracterizações das tribocamadas geradas em função do efeito escala;
- Aplicação de outras técnicas de caracterização como dimensional e topográfica;
- Aplicação da mesma metodologia de trabalho para a investigação de outras fases do processo de fabricação do material compósito auto-lubrificante em pauta, tal como para as etapas de mistura, de compactação e até mesmo para as etapas de pós processamento;
- Aplicação da mesma metodologia de trabalho para o desenvolvimento tecnológico de outros materiais de engenharia, tais como considerando ligas para aplicações magnéticas, para aplicações que exigem elevada resistência à corrosão e até mesmo materiais cerâmicos.

## REFERÊNCIAS

- ABENOJAR, J.; VELASCO, F.; BAUTISTA, A.; CAMPOS, M.; BAS, J.; TORRALBA, J. Atmosphere influence in sintering process of stainless steels matrix composites reinforced with hard particles. *Composite Science and Technology*, v. 63, p. 69-79, 2003.
- AHN, H. S.; KIM, J. Y.; LIM, D. S. Tribological behaviour of plasma-sprayed zirconia. *Wear* 1997; 203:77–87.
- AMSALLEM, C.; GAUCHER, A.; GUILHOT, G. The Unlubricated Frictional Behaviour of Sintered Iron. *Wear*, v. 23, p. 97–112, 1973.
- BANERJEE, S.; GEMENETZIS, V.; THÜMMLER, F. Effect of nickel on sintering of P containing iron. *Powder Metallurgy*, v. 23, n. 3, p. 126–129, 1980.
- BHADESHIA, H. K. D. H. *Steels microstructure and properties*. Boston: Elsevier, 2006.
- BINDER, C. Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados auto-lubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção. p. 170, 2009.
- BINDER, C. et al. In Situ generated turbostratic graphite: A new family of self lubricating iron based composites. 10th Annual TechConnect World Innovation Conference and Expo. Anais...2015
- CALLISTER, W. *Materials Science and Engineering*. Wiley, Ed. 5, p. 589, 2000.
- CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching*. John Wiley & Sons, 1980.
- CHISHOLM, G.; CRONIN, L. Hydrogen from water electrolysis. *Storing Energy*, n. 16, p. 315-434, 2016.
- CHRISTENSEN, C. M. Exploring the limits of the technology S-curve. Part I: component technologies. *Strategic Management of Technology and Innovation*, p. 111–129, 2012.
- CLAUSS, F. J. *Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids*. p. 274, 1972.
- DA COSTA GONÇALVES, P.; FURLAN, K. P.; KLEIN, A. N. Fe-h-BN composites produced by double pressing and double sintering. 9th International Latin American Conference on Powder Technology, v. 802, p. 311–316, 2013.
- DANNINGER, H.; GIERL, C. New alloying systems for ferrous powder metallurgy precision parts. *Science of Sintering*, v. 40, n. 1, p. 33–46, 2008.
- DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. *Tribology International*, v. 39, p. 769–73, 2006.
- DE MELLO, J. D. B.; BINDER, C.; HAMMES, G.; BINDER, R.; KLEIN, A. N. Tribological Behaviour of Sintered Iron Based Self-Lubricating Composites. *Friction*, v. 5, p. 285-307, 2017.
- DONNET, C.; ERDEMIR, A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 180–181, p. 76–84, 2004.
- DOS SANTOS, M. B.; COSTA, H. L.; DE MELLO, J. D. B. Potentiality of triboscopy to monitor friction and wear. *Wear*, v. 332–333, p. 1134–1144, 2015.
- EBERSBACH, F. G., *Efeitos do Processo de Torneamento nas Propriedades de Superfície de Compósitos Autolubrificantes Sinterizados*. p. 249, 2018.

ELLINGHAM, J. T. J. Soc. Chem. Ind., v. 63, p. 125, 1944.

FAN, X.; XUE, Q. J.; WANG, L. Carbon-based solid-liquid lubricating coatings for space applications-A review. Friction, v. 3, n. 3, p. 191–207, 2015.

FANG, Z. Z. Sintering of Advanced Materials - Fundamentals and Processes. Bungay, Suffolk, UK: Woodhead Publishing Limited, 2010.

FERNANDES, M. R. P.; MARTINELLI, A. E.; KLEIN, A. N.; HAMMES, G.; BINDER, C.; NASCIMENTO, R. M. Production of nickel matrix composites reinforced with carbide particles by granulation of fine powders and mechanical pressing. Powder Technology, v. 305, p. 673–678, 2017.

FRIDRICI V.; FOUVRY S.; KASPA P.; PERRUCHAU, P. Impact of contact size and geometry on the lifetime of a solid lubricant. Wear, 255:875–82, 2003.

FURLAN, K. P. et al. Thermal Stability of the MoS<sub>2</sub> Phase in Injection Moulded 17-4 PH Stainless Steel. J. Mater. Res. Technol., v. 1, n. 3, p. 134, 2012.

GERMAN, R. M. Sintering Theory and Practice. p. 550, 1996.

GERMAN, R. M.; BOSE, A. Injection Molding of Metals and Ceramics. 1997.

GERMAN, R. M.; PARK, S. J. Handbook of Mathematical Relations in Particulate Materials Processing. 2008.

HAMMES, G. Aços sinterizados auto-lubrificantes a seco com elevada resistência mecânica associada a baixo coeficiente de atrito. p. 89, 2011.

HAMMES, G. et al. Effect of double pressing/double sintering on the sliding wear of self-lubricating sintered composites. Tribology International, v. 70, n. October 2013, p. 119–127, 2014.

HINNUBER, J.; RÜDIGER, O.; KINNA, W. An electron-microscope and x-ray investigation of the milling of tungsten carbide/cobalt mixtures. Powder Metallurgy, v. 4, n. 8, p. 1–24, 1 set. 1961.

HÖGANÄS, Production of Sintered Components - Components, Höganäs Handbook for Sintered Components, 2013.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. Friction, v. 5, n. 3, p. 263–284, 2017.

HRYHA, E.; DUDROVA, E.; NYBORG, L. On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels. Journal of Materials Processing Technology, v. 122, n. 4, p. 977–987, 2012.

HUTCHINGS, I. M. Tribology Friction and Wear of Engineering Materials. 1992.

ISO. Definition of the Technology Readiness Levels (TRLs) and their criteria of assessment ISO 16290, 2013.

JIA, J. et al. In-situ synthesis of selflubricating composite Fe<sub>3</sub>Si-CGr and its tribological property. Lanzhou Ligong Daxue Xuebao, v. 34, n. 1, p. 19–21, 2007a.

JIA, J. et al. In-situ synthesis of selflubricating composite Fe<sub>3</sub>Si-CGr and its tribological property. Lanzhou Ligong Daxue Xuebao, v. 34, n. 1, p. 19–21, 2007b.

KANDAVEL, T. K. et al. Influence of copper and molybdenum on dry sliding wear behaviour of sintered plain carbon steel. Materials and Design, v. 50, p. 728–736, 2013.

KANDAVEL, T. K.; CHANDRAMOULI, R. Experimental investigations on the microstructure and mechanical properties of sinter-forged Cu and Mo-alloyed low alloy steels. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 50, n. 1–4, p. 53–59, 2010.

KEIL, B.; DEVLETIAN, J. Comparison of the Mechanical Properties of Steel and Ductile Iron Pipe Materials. *Proceedings Of The Pipelines Conference. Anais...Seattle, Washington: 2011*

KIM, J. S. Investing in advanced materials: A market-driven methodology. *Technovation*, v. 47, p. 23–31, 2016.

KLEIN, A. N. et al. Self lubricating sintered steels with high mechanical resistance obtained via in situ formation of solid lubricant particles during sintering. *EURO PM. Anais...2009*

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

KÖRNER, M. et al. Control of partial pressure of oxygen in the ppm range based on a two metal-oxide buffer system. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 190, p. 702–706, 2014.

LENEL, F. V. *Powder Metallurgy - Principles and Applications*. p. 589, 1980.

LIM S.C.; BRUNTON, J.H. The Unlubricated Wear of Sintered Iron. *Wear*, v. 113, p. 371–382, 1986.

LIM S. C.; ASHBY M. F.; BRUNTON, J. H. - The effects of sliding conditions on the dry friction of metals. *Acta Metallurgica*. v. 37, n. 3, 676–772, 1989.

LIU, P.; CHEN, G. Making Porous Metals. *Porous Metals*, p. 21–112, 2014.

LORELLA, C. et al. Friction and wear behaviour of sintered steels submitted to sliding and abrasion tests. *Tribology International*, v. 39, p. 748–755, 2006.

MAINE, E.; GARNSEY, E. Commercializing generic technology: The case of advanced materials ventures. *Research Policy*, v. 35, n. 3, p. 375–393, 2006.

MAINE, E.; PROBERT, D.; ASHBY, M. Investing in new materials: a tool for technology managers. *Technovation*, v. 25, n. 1, p. 15–23, 2005.

MARQUARDT, A. et al. Improved Mechanical Properties of Low Alloyed Sintered Steels through Fe – Mn – Si Master Alloys. *EuroPM. Anais...2011*

MPR. Powder metallurgy market to reach US\$8.7 billion in 2020. *Metal Powder Report*, v. 70, n. 5, p. 214–215, 2015.

MIYOSHI, K. *Solid Lubrication - Fundamentals and Application*. p. 399, 2001.

MONEGO, G. Desenvolvimento de aço sinterizado auto-lubrificante a seco a base de grafita e nitreto de boro hexagonal granulados. p. 54, 2017.

MONEGO, G.; SILVA, G. B. D.; HAMMES, G.; DE MELLO, J. D. B.; BINDER, C.; KLEIN, A. N. Development of Dry Self-Lubricating Sintered Composites Containing hBN and Graphite Granulated with PVA, *Euro PM*, 2018.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. v. 8, p. 752, 2012.

MPIF Standard 03. Determination of Flow Rate of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus. *Metal Powder Industries Federation*, p. 15–18, 2012a.

MPIF Standard 04. Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using The Hall

Apparatus. Metal Powder Industries Federation, p. 19–20, 2012b.

MPIF Standard 10. Determination of the Tensile Properties of Powder Metallurgy (PM) Materials. Metal Powder Industries Federation, p. 37–42, 2012c.

MPIF Standard 43. Determination of the Apparent Hardness of Powder Metallurgy Products. Metal Powder Industries Federation, p. 69–72, 2012d.

MPIF Standard 51. Determination of Microindentation Hardness of Powder Metallurgy Materials Metal Powder Industries Federation, p. 95–98, 2012e.

MPIF. ISO 3927: Metallic powders, excluding powders for hardmetals - Determination of compressibility in uniaxial compression. Metal Powder Industries Federation, 2017.

MURAKAMI, T. et al. Friction and wear properties of Fe–Mo intermetallic compounds under oil lubrication. *Intermetallics*, v. 15, p. 1573–1581, 2007.

MURALI, A. P. et al. Effect of Sintering Atmosphere and Solution Treatment on Density, Microstructure and Tensile Properties of Duplex Stainless Steels Developed from Pre-alloyed Powders. *Journal of The Institution of Engineers*, v. 98, n. 2, p. 219–229, 2017.

NAYAR, H. Production Sintering Atmospheres. *Powder Metallurgy*, v. 7, p. 339–350, 1984.

NAYAR, H; WARTENBERG, A. Metallic Stearates Versus Fully Organic Lubricants. PM Conference, Las Vegas, 2017.

NEVES, G. O. et al. Application of computational thermodynamics to Fe/Ni, Fe-3%Si/Ni and 316L/Ni systems produced by powder metallurgy. *Powder Metallurgy*, v. 60, n. 4, p. 301–308, 2017.

OECD; EUROSTAT. Oslo manual. p. 1–113, 2005.

PARUCKER, M. L. et al. Development of self-lubricating composite materials of nickel with molybdenum disulfide, graphite and hexagonal boron nitride processed by powder metallurgy: preliminary study. *Materials Research*, v. 17, 2013.

PATIL, V. S.; PAUL, I. D.; ANDHALE, S. R. A Review of DFSS : Methodology, Implementation and Future Research. *International Journal of Innovations in Engineering and Technology*, v. 2, n. 1, p. 369–375, 2013.

P. M. MARKET. Growth, Trends, and Forecast (2019 - 2024), 2019.

POIRIER, D. R.; GEIGER, G. H. Transport Phenomena in Materials Processing. The Minerals, Metals and Materials Society, 1994.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys. p. 514, 2004.

Powder metallurgy market to reach US\$8.7 billion in 2020. *Metal Powder Report*, v. 70, n. 5, p. 214–215, 2015.

RAFIQUE, S. M. S. B. M. The use of design for six sigma (DFSS) methodology in product design. *Lecture Notes in Engineering and Computer Science*, v. 1 LNECS, p. 664–669, 2013.

RANGA, M.; ETZKOWITZ, H. Triple Helix systems: an analytical framework for innovation policy and practice in the Knowledge Society. *Industry and Higher Education*, v. 27, n. 4, p. 237–262, 2013.

RAPOPORT, L. ET AL. Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles. *Wear*, v. 255, p. 794–800, 2003.

REEVES, C. J. et al. Tribology for scientists and engineers: from basics to advanced concepts. Springer

Science & Business Media, p. 459, 2013.

RENMAN, V. Tribological testing of DLC coatings for automotive applications. p. 57, 2012.

RICHARDSON, F. D. Journal of the Iron Steel Institute, v. 175, n. 33, 1953.

SAINZ, M. A. et al. Thermochemical stability of spinel ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) under strong reducing conditions. Materials Chemistry and Physics, v. 86, n. 2–3, p. 399–408, 2004.

SALINA, B.; JAAFAR, T. R.; SELAMAT, M. A. Effect of Sintering Atmosphere on the Mechanical Properties of Sintered Tungsten Carbide. MATEC Web of Conferences, v. 130, p. 03006, 2017.

SANDEROW, H. I.; SPIRKO, J. S.; FRIEDHOFF, T. G. Fatigue properties of PM materials: Relationship of RBF and Af results to material processing parameters. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, v. 13, p. 117–135, 1997.

SECUNDO, G.; DE BEER, C.; PASSIANTE, G. Measuring university technology transfer efficiency : a maturity level approach. Measuring Business Excellence, v. 20, n. 3, p. 42–54, 2016.

SHARMA, S. M.; ANAND, A. Solid Lubrication in Iron Based Materials – A Review. Tribology in Industry, v. 38, n. 3, p. 318–331, 2016.

STEPHEN, M. H.; GATES, R. S. Boundary Lubrication and Boundary Lubricating Films. 2001.

STRAFFELINI, G. Friction and Wear. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.

STRATTON, P. Ellingham diagrams – their use and misuse. International Heat Treatment and Surface Engineering, v. 7, n. 2, p. 70–73, 2013.

STRATTON, P. It's in the air. Metal Powder Report, v. 57, n. 6, p. 38–40, 2002.

SUEYOSHI, H.; TAGAMI, K.; ROCHMAN, N. T. 'Damping capacity of graphite-dispersed composite steel', Materials Transactions, v. 42, n. 6, p. 965–969, 2001.

TAYLOR, C. M. Automobile engine tribology — design considerations for efficiency and durability. Wear, v. 221, p. 1–8, 1998.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. Introduction to powder Metallurgy. p. 332, 1993.

TOUGAS, B. et al. Characterization of the formation of Nickel rich areas in PM Nickel steels and their effect on mechanical properties. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, v. 5, p. 19–33, 2012.

TUNG S. C.; BROGAN K.; WANG, Y. Tribological evaluation of oil pump relief valve coatings compatible with an aluminum oil pump body. Wear, 250:690–705, 2001.

VASILEV, Y. N.; KOLYAEV, I. On the friction mechanism of solid lubricants. Journal of Friction and Wear, v. 32, n. 5, p. 324–332, 2011.

WANG, Z. et al. Wear behavior of in situ composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC at high temperature. Tribology, v. 28, n. 6, p. 497–502, 2008.

WELO, T.; RINGEN, G. Beyond Waste Elimination: Assessing Lean Practices in Product Development. Procedia CIRP, v. 50, p. 179–185, 2016.

WRETLAD, P. E. Self-lubricating bearings prepared by powder metallurgy. Tek. Tidskr, v. 70, n. 37, p. 357–359, 1940.

WU, M. W.; HWANG, K. S.; HUANG, H. S. In-situ observations on the fracture mechanism of diffusion-

alloyed Ni-containing powder metal steels and a proposed method for tensile strength improvement. *Metall. Mater. Trans.*, v. A38, p. 1598–1607, 2007.

XUE, Y. et al. Effects of Sintering Atmosphere on the Mechanical Properties of Al-Fe Particle-Reinforced Al-Based Composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 24, n. 5, p. 1890–1896, 2015.

ZHOU, S.; XIAO, H.; LI, G. Study on in-situ synthesis of TiB<sub>2</sub>-SiC matrix composites and its elevated-temperature tribological characteristics. *Zhongguo Taoci Gongye*, v. 31, n. 1, p. 1–8, 2006.