

RENAN MULLER SCHROEDER

DESENVOLVIMENTO DE AÇO HADFIELD SINTERIZADO  
CONTENDO PARTÍCULAS DE GRAFITA NO VOLUME

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

Orientador: Aloisio Nelmo Klein  
Coorientador: Cristiano Binder

FLORIANÓPOLIS  
2015

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

Schroeder, Renan Muller  
Desenvolvimento de aço Hadfield sinterizado contendo  
partículas de grafita no volume / Renan Muller Schroeder ;  
orientador, Aloisio Nelmo Klein ; coorientador, Cristiano  
Binder. - Florianópolis, SC, 2015.  
130 p.

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

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Metalurgia do  
Fé. 3. Aços Hadfield. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Binder,  
Cristiano. III. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais. IV. Título.

DESENVOLVIMENTO DE AÇO HADFIELD SINTERIZADO  
CONTENDO PARTÍCULAS DE GRAFITA NO VOLUME

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

Florianópolis, 04 de Dezembro de 2015.

---

Prof. Dr. Ing. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Curso

---

Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein  
Orientador

---

Prof. Dr. Cristiano Binder  
Coorientador

*Banca Examinadora:*

---

Prof. Dr. Ing César Edil da Costa  
Universidade do Estado de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Henrique C Pavanati  
Instituto Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Jose Daniel B de Mello  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. João B Rodrigues Neto  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Dr. Gisele Hammes  
Universidade Federal de Santa Catarina



A minha mãe, que está na luta  
contra o câncer.



## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Aloisio Nelmo Klein, pela liberdade na condução de todos os trabalhos realizados ao longo deste período no LabMat e por todo o tempo dedicado a minha formação profissional. Certamente ainda tenho muito a aprender com o senhor.

Aos Professores Cristiano Binder e Jose Daniel Biasoli de Mello, pelos conselhos tanto pessoais como profissionais recebidos ao longo destes quatro anos como doutorando.

Ao Professor Antônio Pedro Novaes de Oliveira e ao Rogério Campos, representantes do PGMAT, pelo auxílio nos assuntos envolvendo a pós graduação.

Ao meu aluno e grande amigo Antonio Itamar Ramos Filho, pelo suporte em todos os momentos deste doutorado. Não tenho como não dizer que este trabalho também é seu.

Em especial, aos meus outros alunos de iniciação científica que tornaram possível o término deste trabalho.

A todos os demais colegas de LabMat pela amizade e apoio no trabalho desenvolvido.

A empresa Embraco, a CAPES e o BNDES pelo financiamento de toda a pesquisa.

A todas demais pessoas que contribuíram para minha formação neste curso de pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Enfim, a todos minhas sinceras gratidões.



“Não é o mais forte que sobrevive, nem o  
mais inteligente, mas o que melhor se  
adapta as mudanças.”

**- Charles Darwin**



## RESUMO

Aços sinterizados contendo lubrificante sólido incorporado ao volume são materiais potencialmente interessantes para o controle de atrito e desgaste nos modernos sistemas mecânicos, onde são predominantes os regimes de lubrificação mista ou, até mesmo, lubrificação limite. Neste trabalho, partículas de grafita foram geradas *in situ* no volume de aços Hadfield via dissociação de carboneto de silício durante a sinterização. Estes aços foram processados via moldagem de pós por injeção, sendo o estudo dividido em três etapas: i) desenvolvimento da matriz do aço Hadfield; ii) geração de grafita no volume de aços Hadfield; iii) caracterização de aços Hadfield processados em forno tubular. As duas etapas iniciais foram realizadas com o objetivo de entender a influência dos pós e parâmetros de sinterização na formação microestrutural destes novos materiais. O uso de pó de ferromangânês de elevado teor de Mn e tamanho de partícula superior ao do pó de ferro resultou em porosidade secundária. Atmosfera de sinterização com baixo potencial químico de oxigênio foi recomendado para evitar a oxidação das partículas ricas em Si/Mn. Além disto, foi recomendado o resfriamento do forno a uma taxa maior que 50 °C/min para evitar a precipitação de fase secundária em contorno de grão. Em termos de geração de grafita, observou-se que o elevado potencial químico causado pela mistura dos diversos pós de elementos de liga contribuiu para a rápida difusão dos átomos de C, provenientes da dissociação do SiC, na matriz metálica. Assim, a formação da grafita aparenta estar associado a um processo de solubilização e precipitação, o que faz com que a grafita gerada no volume dos aços Hadfield apresente características similares a do ferro fundido.

**Palavras-chave:** aços Hadfield, metalurgia do pó, materiais autolubrificantes.



## ABSTRACT

Sintered steels containing embedded solid lubricants in the volume are potential interesting materials to control friction and wear in modern mechanical systems, where regimes of mixed lubrication or even boundary lubrication are predominant. In this work, graphite particles were generated *in situ* in the volume of Hadfield steels via dissociation of silicon carbide during the sintering. These steels were processed by powder injection molding, and the study divided in three stages: i) development of the Hadfield steel matrix; ii) generation of graphite in the volume of the Hadfield steels; iii) characterization of Hadfield steels sintered in a tubular furnace. First two stages were carried out with the goal of understanding the influence of powders and sintering parameters on the microestructural formation of these new materials. The use of high Mn content iron-manganese powder and with particle size bigger than the iron powder resulted in secondary porosity. Low oxygen chemical potential sintering atmosphere was recommended to avoid oxidation of the Si/Mn rich particles. Moreover, the ratio of furnace cooling was recommended to be over 50 °C/min to avoid grain boundary precipitation of secondary phases. In terms of graphite generation, it has been observed that the high chemical potential caused by the mixture of several alloying powders contributed to the fast diffusion of C atoms, dissociated from SiC, into the metallic matrix. Thus, graphite formation is apparently associated to a solubilization and precipitation process, which meant that the graphite generated in the volume of the Hadfield steels presented similar characteristics to cast iron.

**Key-words:** Hadfield steels, powder metallurgy, self-lubricating materials.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – diagramas de fases do sistema Fe-Mn. a) diagrama de equilíbrio (Calphad 2015). b) diagrama contendo fases fora do equilíbrio (Cooman et al. 2011). 29
- Figura 2 – diagrama temperatura-tempo-transformação de um aço de alto teor de manganês - 16Mn0.8C (Mesquita et al. 2013). 31
- Figura 3 – a) formação de uma macla a partir da rotação da rede cristalina [37]. b) efeito da macla como barreira a movimentação de discordâncias similar ao de um contorno de grão (Cooman et al. 2011). 33
- Figura 4 – correlação entre mecanismo de endurecimento com temperatura de deformação e energia de falha de empilhamento (Rémy & Pineau 1976). 34
- Figura 5 – diagrama projetado a partir da equação de Schumann que correlaciona a composição química e a presença de transformação de fases em aços de alto teor de manganês. 35
- Figura 6 - correlação entre transformação de fases, composição química e energia de falha de empilhamento (Allain et al. 2004). 36
- Figura 7 – efeito do escoamento serrilhado visto numa curva tensão/deformação de um aço de alto teor de Mn (Renard et al. 2010). 37
- Figura 8 – pressão de vapor do elemento Mn em função da temperatura (Hryha & Dudrova 2011). 38
- Figura 9 – diagrama de Ellingham para óxidos (Šalák & Selecká 2012b). 40
- Figura 10 – Controle de pureza de atmosfera (Šalák & Selecká 2012b). a)  $PH_2/PH_2O$  em relação com o ponto de orvalho. b) Relação entre ponto de orvalho e temperatura de reação para alguns elementos de liga. 41
- Figura 11 – diagrama de fases Fe-13%Mn com variado percentual de carbono. Observa-se um eutético por volta de 1150 °C (Sil'man 2005). 42
- Figura 12 - Modelo microestrutural do novo compósito. a) Imagem 3D apresentando os depósitos de lubrificante homogeneamente dispersos. b) Imagem 2D apresentando o livre caminho médio entre depósitos (Binder 2009). 44
- Figura 13 – modelamento do mecanismo de evolução da superfície do novo compósito quando do movimento relativo contra uma segunda superfície. 45

Figura 14 – organograma com as etapas de experimentos deste estudo.	47
Figura 15 - etapas do processo de moldagem de pós por injeção utilizado para fabricação das amostras deste projeto.	49
Figura 16 – parâmetros controlados no processo de extração de ligantes a plasma.	50
Figura 17 – parâmetros de sinterização variados para adequação do ciclo de sinterização padrão para aços Hadfield na etapa A.	50
Figura 18 – Modelo de dissociação do carboneto de silício em matriz ferrosa formando nódulos de grafita durante a sinterização proposto em (Binder 2009).	52
Figura 19 – estudos realizados na etapa B.	54
Figura 20 - parâmetros de sinterização variados para adequação do ciclo de sinterização padrão dos aços Hadfield contendo grafita na etapa B.	55
Figura 21 – desenho esquemático das amostras obtidas na etapa C.	57
Figura 22 – desenho ilustrando o processo de sinterização adotado no forno tubular cerâmico durante a etapa C.	57
Figura 23 – curvas de sinterização em dilatômetro utilizadas para investigar a influência dos pós de elementos de liga na formação microestrutural da matriz do aço Hadfield.	64
Figura 24 - curva de termogravimetria das amostras Fe <sub>12</sub> MnFe <sub>12</sub> Mn <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Si.	65
Figura 25 – variação dimensional dos materiais processados na etapa A durante o resfriamento.	67
Figura 26 – microestruturas obtidas no estudo da influência dos pós de elementos de liga. a) Fe puro. b) Fe <sub>12</sub> Mn. c) Fe <sub>12</sub> Mn <sub>1</sub> C. d)Fe <sub>12</sub> Mn <sub>1</sub> C <sub>1</sub> SiC.	69
Figura 27 – microestrutura evidenciando a porosidade secundária formada devido a dissolução das partículas de ferromangânês.	70
Figura 28 – intermetálico presente na microestrutura dos aços contendo Mn. a) Análise química mostrando que o intermetálico é formado preferencialmente por O, Mn, Ti. b) Imagem de MEV do pó de ferromangânês mostrando a contaminação com Ti existente originalmente no pó.	71
Figura 29 – imagem de MEV evidenciando carbonetos em contorno de grão. Composição química expressos em %massa.	72
Figura 30 – curvas de sinterização em dilatômetro do estudo da influência da temperatura de sinterização sobre a formação microestrutural da matriz do aço Hadfield.	73
Figura 31 – microestruturas obtidas no estudo da influência da temperatura de sinterização. a) 1150 °C. b) 1200 °C. c) 1250 °C.	75

- Figura 32 – curvas de sinterização no dilatômetro do estudo da influência da atmosfera de sinterização sobre a formação microestrutural da matriz do aço Hadfield. 77
- Figura 33 – Análise de óxidos presente no aço Hadfield sinterizado em argônio puro. a) imagem MEV. b) análise química de EDX. 78
- Figura 34 – microestrutura resultante do ciclo de sinterização no dilatômetro com taxa de resfriamento de 50 °C/min. 79
- Figura 35 – análise térmica diferencial da amostra Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC. 81
- Figura 36 – curvas de sinterização no dilatômetro do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC em diferentes temperaturas isotérmicas. Ponto A e B equivalem, respectivamente, ao início do patamar a 1000 °C e o fim do patamar a 1100 °C. 82
- Figura 37 – microestrutura do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC em diferentes temperaturas de sinterização. a) 1000 °C. b) 1050 °C. c) 1075 °C. d) 1100 °C. 85
- Figura 38 – imagem de MEV evidenciando partículas de SiC não dissociadas a 1050 °C. 85
- Figura 39 – análise de boxplot mostrando as diferenças de microdureza Vickers entre a fase matriz e a fase secundária na liga Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC processada em 1075 °C. 86
- Figura 40 – análise de elétrons retro espalhados e composição química das fases do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC sinterizado a 1100 °C por 60 min. 87
- Figura 41 – curvas de sinterização no dilatômetro do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC à 1100 °C em diferentes intervalos de tempo de sinterização. 88
- Figura 42 – microestrutura do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC em diferentes intervalos de patamar a 1100 °C. a) 0 min. b) 10 min. c) 60 min. 90
- Figura 43 – curvas de sinterização no dilatômetro do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC variando tempo de patamar à 1075 °C. 91
- Figura 44 – microestrutura do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC sinterizado à 1075 °C em diferentes tempos de patamar. a) 120 min. b) 240 min. c) imagem, em maior aumento, mostrando presença de grafita na condição 120 min. d) imagem, em maior aumento, mostrando presença de grafita na condição 240 min. 93
- Figura 45 – modelo microestrutural esperado para o aço Fe<sub>8</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC, evidenciando as ilhas de ferrita ao redor da grafita. 95
- Figura 46 – curvas de sinterização em dilatômetro das três ligas contendo SiC. 96
- Figura 47 – curvas de sinterização em dilatômetro das três ligas contendo SiC, com detalhe da etapa de resfriamento, onde é observado transformação de fase. 97

Figura 48 – microestrutura dos aços Fe12Mn1C7SiC (a) e Fe8Mn1C5SiC (b).	98
Figura 49 – Imagem em maior aumento evidenciando as fases presentes nos aços Fe12Mn1C7SiC (a) e Fe8Mn1C5SiC (b).	99
Figura 50 – microestruturas obtidas no processamento em forno tubular cerâmico. a) Fe12Mn1C1Si (matriz Hadfield). b) Fe12Mn1C5SiC. c) Fe12Mn1C7SiC. d) Fe8Mn1C5SiC.	103
Figura 51 – análise de boxplot mostrando a variabilidade dos resultados de densidade.	103
Figura 52 – microestrutura mostrando a região martensítica ao redor do depósito de grafita.	104
Figura 53 – espectro de raio-X dos materiais processados na etapa C.	104
Figura 54 – análise de boxplot mostrando a distribuição dos valores de microdureza da matriz austenítica das ligas Hadfield processadas no forno tubular.	105
Figura 55 – principais bandas do espectro Raman da grafita (Chieu et al. 1982).	107
Figura 56 – espectro Raman característico da grafita presente no volume dos aços Hadfield.	108
Figura 57 – curvas tensão deformação dos quatro aços Hadfield desenvolvidos na etapa C.	110
Figura 58 – tensão de escoamento. a) parâmetros estatísticos extraídos da análise de variância. b) gráfico de dispersão dos resultados.	111
Figura 59 - tensão máxima. a) parâmetros estatísticos extraídos da análise de variância. b) gráfico de dispersão dos resultados.	112
Figura 60 - alongamento. a) parâmetros estatísticos extraídos da análise de variância. b) gráfico de dispersão dos resultados.	113
Figura 61 – resultados da análise de variância considerando apenas as três ligas Hadfield contendo grafita no volume.	114
Figura 62 – densidade de discordâncias mais elevada na região da fratura da amostra de tração da matriz Hadfield.	116
Figura 63 – gráfico de coeficiente de atrito em teste de carga variável.	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – características dos pós utilizados na fabricação do aço Hadfield na fase A.....	48
Tabela 2 – composição química das ligas produzidas na etapa B expressas em porcentagem de massa.....	56
Tabela 3 –materiais avaliados na etapa A para determinação da influência dos pós na sinterização do aço Hadfield.....	63
Tabela 4 – densidade das amostras de aço Hadfield sinterizadas em diferentes temperaturas isotérmicas .....	74
Tabela 5 – teor de Si e C para as ligas contendo 5% e 7% SiC.....	93
Tabela 6 – valores característicos de Raman para as grafitas presentes nos aços Hadfield. ....	108



## SUMÁRIO

1. Introdução .....	21
1.1. Objetivos.....	24
2. Revisão bibliográfica.....	27
2.1. Aspectos metalúrgicos de aços de alto teor de Manganês .....	28
2.2. Aspectos termodinâmicos na sinterização de aços ao Manganês .....	37
3. Metodologia de desenvolvimento .....	43
3.1. Modelamento do material .....	43
3.2. Planejamento Experimental .....	47
3.3. Metodologias de caracterização.....	58
4. Resultados e discussões.....	63
4.1. Etapa A - Desenvolvimento da matriz do aço Hadfield sinterizado .....	63
4.2. Etapa B - Obtenção de grafita no volume de aços Hadfield sinterizados.....	80
4.3. Etapa C - Caracterização de aços Hadfield sinterizados processados em forno tubular.....	100
5. Conclusão.....	119
6. Sugestão para a continuidade do trabalho .....	121
7. Referências bibliográficas .....	123



## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e aumento da renda per capita são os principais fatores por trás da crescente demanda por energia. Projeta-se para 2035 que a população mundial atinja 8,7 bilhões de habitantes, o que implica em 1,6 bilhões de pessoas a mais necessitando de energia. No mesmo período, o produto interno bruto per capita deve ser até 75% maior do que é hoje. Se mantidas tais projeções, o consumo de energia aumentará em 37% entre 2013 e 2035 (Bp 2014).

Estas, entre muitas outras projeções relacionadas ao tema energia, colocam em constante discussão a questão das incertezas quanto a durabilidade das reservas mundiais de combustíveis fósseis e a necessidade de investimentos em tecnologias alternativas mais limpas e renováveis. De mesma importância é o foco no desenvolvimento de sistemas de alta eficiência energética que possibilitem a redução per capita da energia global logo, minimizando também a emissão de gases nocivos ao ambiente, o aquecimento do planeta e então contribuindo para o desenvolvimento sustentável (Chu & Majumdar 2012). Não por acaso, o tema energia é atualmente descrito na Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação como fundamental e estruturante para o desenvolvimento do Brasil do futuro (Brasil 2012).

Neste contexto, a redução do atrito e desgaste prematuro é certamente uma ação imprescindível em prol da eficiência energética e da economia financeira global moderna. Já por volta de metade da década de 1960, o Professor Peter Jost identificou que aproximadamente 515 milhões de libras esterlinas poderiam ser economizadas anualmente no Reino Unido se adotadas práticas de redução do atrito e desgaste (Jost 1966). O impacto causado pelo “Relatório Jost” fez com que vários países dessem início a atividades de pesquisa que promovessem a minimização destes desperdícios (Wilcock & Pinkus 1977; Kubota 1982). Contudo, se analisados alguns setores produtivos atuais, tem-se claramente exemplos onde muita energia ainda é desperdiçada devido aos fenômenos tribológicos. Dentro de vários possíveis exemplos tem-se a indústria automotiva, onde um automóvel ainda consome cerca de um terço do combustível apenas para vencer o atrito e a indústria de fabricação de papel, a qual possui um terço da energia elétrica consumida pelo atrito (Holmberg et al. 2012; Holmberg et al. 2013).

Portanto, alternativas de combate ao atrito e desgaste têm sido foco de vários grupos de pesquisa em todo o mundo. Um dos conceitos tecnológicos mais promissores está relacionado ao uso de lubrificantes sólidos, principalmente em condições de operação extremas onde o

regime de lubrificação pode vir a ser diferente do hidrodinâmico, ou seja, condições de lubrificação limite e/ou elastohidrodinâmica. Em outras palavras, em situações em que as superfícies em movimento relativo passam a ter algum contato mecânico, podendo, por consequência, apresentar aumento de atrito e desgaste. Obviamente, o uso da lubrificação sólida também é fundamental em sistemas onde a utilização de fluidos lubrificantes não é possível, como em vácuo, alta ou baixa temperatura, em equipamentos médicos ou da indústria alimentícia, entre outras.

Apesar de o tema tribologia ter sido intensificado após a década de 1960, a utilização de lubrificantes sólidos é bem mais antiga. Segundo Miyoshi (2001), os primeiros experimentos laboratoriais a respeito de materiais sólidos com função de lubrificação datam de 1829 com os estudos de Rennie (1829). Durante o século XIX, a indústria de conformação de metais também já utilizava a tecnologia de forma extensiva de modo a reduzir o atrito durante o processo.

Então, se a utilização destes materiais transcende mais de um século, por que estes ainda são considerados como soluções promissoras para o combate de perdas tribológicas? Segundo Donnet & Erdemir (2004) praticamente não existem lubrificantes sólidos que conciliem elevada resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, fato que dificulta sua aplicação nos modernos sistemas mecânicos cada vez mais susceptíveis a altos carregamentos e velocidades.

No entanto, a utilização de lubrificantes sólidos em combinação com outros materiais, sendo neste caso projetado um material compósito, amplia de forma significativa suas propriedades e os tornam soluções potencialmente interessantes em determinadas aplicações de engenharia.

Neste caso, o lubrificante sólido pode estar disposto basicamente em duas condições, sendo na forma de revestimentos ou então disperso no volume de uma matriz seja ela um polímero, um metal ou uma cerâmica.

Este estudo está no contexto de compósitos de matriz metálica contendo lubrificante sólido dispersos no volume. Também vale salientar que o desenvolvimento destes materiais ocorre a partir da técnica de metalurgia do pó, a qual é uma das mais tradicionais na fabricação destes materiais funcionais.

Dentre os mais conhecidos compósitos, produzidos industrialmente, estão as ligas de cobre e bronze contendo grafita (Castevens et al. 1978; Uecker 2003). De maneira semelhante, também se encontra na literatura alguns compósitos a base de cobre com outros

tipos de lubrificante sólido, como o bissulfeto de molibdênio, neste caso para aplicações em temperaturas mais elevadas e ambientes menos úmidos (Kovalchenko et al. 2012). A utilização da matriz de cobre é bastante interessante visto a nula ou baixa reatividade dos lubrificantes com a matriz durante o processamento (baixa temperatura de sinterização) e ainda a elevada condutividade térmica da matriz de cobre, a qual minimiza o aquecimento na região do contato tribológico. Apesar disso, as propriedades mecânicas destes compósitos acabam se limitando à da própria matriz e, portanto, sendo normalmente baixas, gerando altas taxas de desgaste, mesmo com baixo coeficiente de atrito. Além disto, existe, associado a estes materiais, a alta flutuação do preço do cobre.

Uma segunda alternativa com potenciais ganhos em termos de propriedades mecânicas e ainda corrosivas são as ligas autolubrificantes com matriz a base de níquel (Tyagi et al. 2010; Parucker 2007). Como ponto negativo, existe o mesmo problema de flutuação do preço deste elemento no mercado e também, mais recentemente, o litígio devido aos problemas toxicológicos que este produto pode vir a causar à saúde humana. Inclusive, existe um consórcio entre indústrias de níquel para adequá-las às obrigações impostas principalmente pela norma REACH, que regulamento o uso de produtos químicos na União Europeia (Consortia 2015).

Assim sendo, os compósitos com maior potencial de aplicação são os formados por uma matriz ferrosa contendo lubrificante sólido no volume, o que tem sido uma das principais linhas de pesquisa nos últimos anos da longa parceria público/privada entre LabMat/UFSC e Embraco e fomentada por diversos órgãos governamentais como FINEP, BNDES, FAPESC, CAPES, CNPq. De forma resumida, a linha de pesquisa busca a obtenção de aços de elevada resistência mecânica e ao desgaste associado ainda a um baixo coeficiente de atrito. Como resultados, até o momento, foram depositados dois pedidos de patentes de novos materiais.

O pedido de patente US2011212339 reivindica uma composição metalúrgica e um processo de fabricação de um componente autolubrificante via compactação ou injeção de pós onde este compósito é formado por uma matriz ferrosa, contendo pelo menos um elemento de liga endurecedor desta matriz, um lubrificante sólido não metálico como grafita, nitreto de boro hexagonal ou uma mistura de ambos e um elemento de liga formador de fase líquida durante a sinterização, com a função de reorganizar o lubrificante sólido geometricamente durante a sinterização e, então, melhorando o quesito continuidade da matriz

metálica. Este material pode ainda conter um elemento estabilizador da fase ferrítica, ao qual previne a solubilidade total da grafita na matriz ferrosa.

O pedido de patente US2011286873, por sua vez, reivindica um processo de formação de lubrificante sólido *in situ* durante a sinterização através da dissociação de compostos como carbonetos ou carbonatos.

Além dos pedidos de patentes aqui descritos, também foram realizados diversos outros estudos (Binder et al. 2010; de Mello et al. 2011; de Mello et al. 2013; Hammes et al. 2014) que contribuíram para uma série de novos conhecimentos e oportunidades em torno destes materiais.

Uma das oportunidades avaliadas como potencialmente interessantes para melhoria da resposta tribológica destes materiais foi o uso de um aço Hadfield sinterizado como matriz metálica. Logo, esta tese apresenta os primeiros resultados do desenvolvimento desta matriz de aço Hadfield via metalurgia do pó e do processo de obtenção de grafita no volume deste tipo de aço.

## 1.1. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de um aço Hadfield sinterizado contendo partículas de grafita no volume. A geração de grafita ocorre a partir do processo de dissociação de carboneto de silício em matriz ferrosa, apresentado em diversos trabalhos anteriores do grupo (Binder 2009; Binder et al. 2010; de Mello et al. 2011; de Mello et al. 2013).

O objetivo da matriz de aço Hadfield pode ser resumido nos dois seguintes fenômenos:

- I. O uso de uma matriz austenítica, que permite elevado grau de encruamento quando deformada, inclusive podendo apresentar transformação martensítica induzida por deformação.
- II. O uso de um material que quando deformado aumenta a resistência ao fluxo plástico pode ser uma alternativa potencial para minimizar um dos possíveis modos de falha de falha destes materiais. de Mello et al. (2013) mostraram que existe uma relação entre o fechamento dos depósitos de lubrificante sólido, através da deformação da matriz metálica, com o aumento do coeficiente de atrito. Logo, inibir a deformação da matriz

metálica pode ser uma estratégia para prolongar o período de lubrificidade destes materiais.

Assim estabelecido o objetivo em realizar tal pesquisa, pode se resumir que o trabalho está dividido em três fases:

- I. Fase A: desenvolvimento do processo de moldagem de pós por injeção de um aço Hadfield (sem lubrificante sólido).
- II. Fase B: geração de grafita no volume do aço Hadfield fabricado na fase A.
- III. Fase C: processamento de aços Hadfield contendo grafita no volume em forno tubular cerâmico para caracterização microestrutural, mecânica e tribológica



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços austeníticos de alto teor de manganês, muitas vezes denominados simplesmente como aços Hadfield, datam do final do século XIX, em particular a partir das descobertas de Sir Robert Hadfield (Hadfield 1888). Neste primeiro e clássico artigo sobre o tema, de 1888, são descritas algumas propriedades destes materiais, as quais foram denominadas naquela época como “peculiares” por Hadfield.

A primeira característica relatada foi a respeito da perda das propriedades magnéticas quando adicionado manganês em teores elevados, fato considerado curioso na época, visto a quantidade de ferro ser oito a nove vezes superior a de manganês; adicionalmente o artigo descreve que estes aços não endureciam da mesma maneira que os aços sem manganês quando resfriados em água; por fim, foram descritos como de elevada dureza, de tal modo que era praticamente impossível usiná-los.

As explicações para cada um destes fenômenos foram sendo elaboradas com o passar das décadas e a evolução da ciência dos materiais. Porém, mesmo após mais de cem anos da sua descoberta, a exata natureza de todas as propriedades dos aços Hadfield ainda gera muita controvérsia. Isso se deve, em particular, do comportamento destes materiais ser sistêmico, ou seja, totalmente dependente dos mais diversos fatores envolvidos na sua fabricação e/ou utilização, como por exemplo, composição química, temperatura de trabalho, tamanho de grão, sollicitação mecânica, entre outros.

De qualquer maneira, uma característica notória destes aços é a sua boa combinação de resistência mecânica, tenacidade e resistência ao desgaste. Essas características alavancaram o uso destes aços por diversos setores industriais, como de mineração, ferroviário, construção civil, perfuração na indústria de óleo e gás, entre outros.

Para uma boa compreensão dos fenômenos existentes nesta classe de aços, foram resumidos, a seguir, no capítulo 2.1 os principais aspectos metalúrgicos possíveis de existirem nestes materiais e que, a priori, explicam a maioria das suas propriedades. Além disto, o manganês, como elemento de liga na metalurgia do pó, também traz, por consequência, uma série de fenômenos termodinâmicos, bastante particulares, durante o processo de sinterização, sendo estes discutidos no capítulo 2.2.

## 2.1. ASPECTOS METALÚRGICOS DE AÇOS DE ALTO TEOR DE MANGANÊS

### 2.1.1. Efeito da composição química e cinética de resfriamento na formação microestrutural

Na época em que Hadfield descobriu o efeito da adição de Mn em teores acima do convencional, grande parte da história da metalurgia que conhecemos hoje estava sendo, ou até mesmo tinha sequer sido, estabelecida. Por exemplo, na mesma época em 1890, o microscopista alemão Adolf Martens descobria uma nova microestrutura típica de aços muito duros, ao qual posteriormente em sua homenagem recebeu o nome de martensita (Portella & Helmerich 2014).

A microestrutura dos aços Hadfield é exatamente o primeiro tópico a ser abordado nesta revisão, visto que o bom entendimento das suas características reflete nas explicações para as suas propriedades e, provavelmente, também para o novo compósito autolubrificante desenvolvido nesta tese.

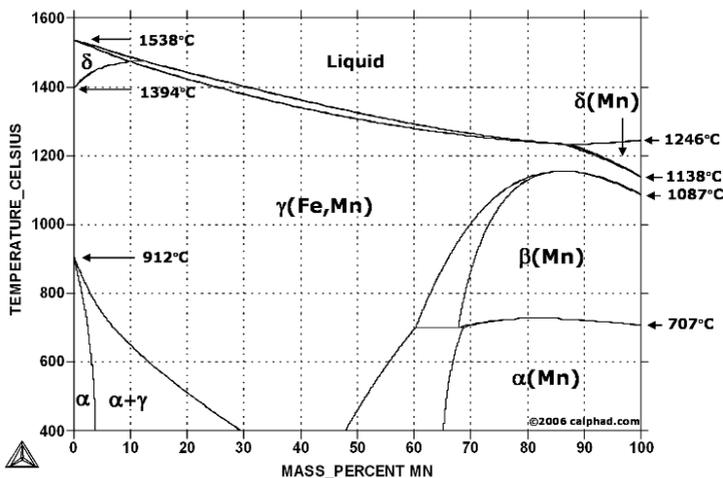
Somente em 1929, Hall (1929) e Krivobok (1929) conseguiram descrever detalhadamente que a microestrutura dos aços Hadfield era puramente austenítica em temperatura ambiente e que isto só era obtido após tratamento térmico (austenitização) em temperatura acima de 500 °C, seguido de resfriamento rápido.

Justamente devido a esta microestrutura totalmente austenítica em temperatura ambiente, conhecida por ser paramagnética, pode-se hoje facilmente explicar as perdas magnéticas apontadas no artigo de 1888 como “propriedade peculiar” (Hadfield 1888). A presença da austenita em temperatura ambiente também explica a segunda surpresa de Hadfield a respeito do não endurecimento do aço quando resfriado o mesmo rapidamente em água. Ou seja, não havia o efeito da temperabilidade comum nos demais aços, sendo preservada a microestrutura austenítica mesmo com resfriamento em água.

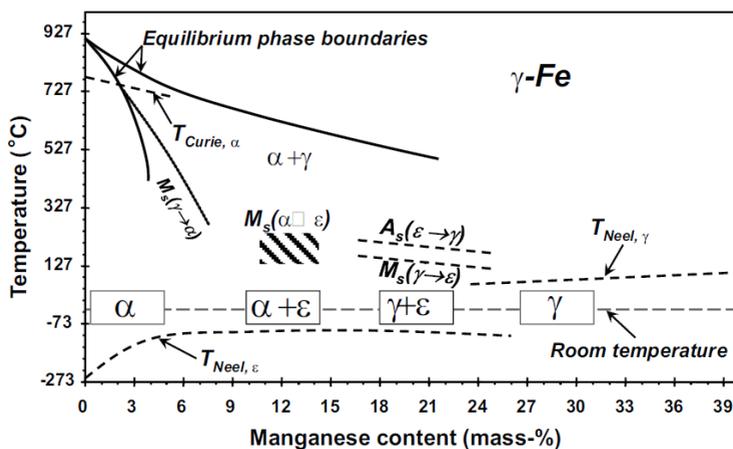
No entanto, para a obtenção desta microestrutura pelo menos dois fatores precisam ser levados em consideração – composição química e tratamento térmico.

A composição química está basicamente associada à adição de manganês e carbono, podendo também haver outros elementos de liga como silício e alumínio para controle da energia de falha de empilhamento, ao qual influencia o tipo de mecanismo de endurecimento predominante durante um estado de deformação.

A Figura 1a apresenta o diagrama de fases no equilíbrio termodinâmico do sistema Fe-Mn, o qual a priori não é a melhor ferramenta para estudar a formação microestrutural nestes aços, devido à ocorrência de fases fora do equilíbrio causadas por transformações adifusionais. Deste modo, a utilização do diagrama fora do equilíbrio aparenta ser mais adequada, sendo este apresentado na Figura 1b.



- a -



- b -

Figura 1 – diagramas de fases do sistema Fe-Mn. a) diagrama de equilíbrio (Calphad 2015). b) diagrama contendo fases fora do equilíbrio (Cooman et al. 2011).

Até cerca de 5%Mn, a microestrutura resultante do sistema Fe-Mn, permanece ferrítica ( $\alpha$ ), tendo átomos de Mn dissolvidos na rede cristalina cúbica de corpo centrado (ccc) do ferro. Entre aproximadamente 5%-25%Mn, existe a predominância de um sistema multifásico onde para valores baixos de manganês têm-se a predominância de martensita cúbica  $\alpha'$  e, para teores mais elevados, a predominância da martensita hexagonal  $\epsilon$ . Somente acima de 27% de manganês ocorre a formação de fases Fe-Mn totalmente austeníticas ( $\gamma$ ), com estrutura cúbica de face centrada (cfc). Este diagrama de fases fora do equilíbrio mostra ainda através da letra *Ms* a faixa de temperatura em que ocorre o início da transformação martensítica para os diferentes teores de Mn.

Como principal alternativa para obtenção da desejada estrutura austenítica com teores reduzidos de manganês, utiliza-se da adição combinada de carbono, logo adentrando num sistema ternário Fe-Mn-C. Tofaute & Linden (1937) demonstraram que a estrutura totalmente austenítica pode ser obtida de acordo com a seguinte regra,

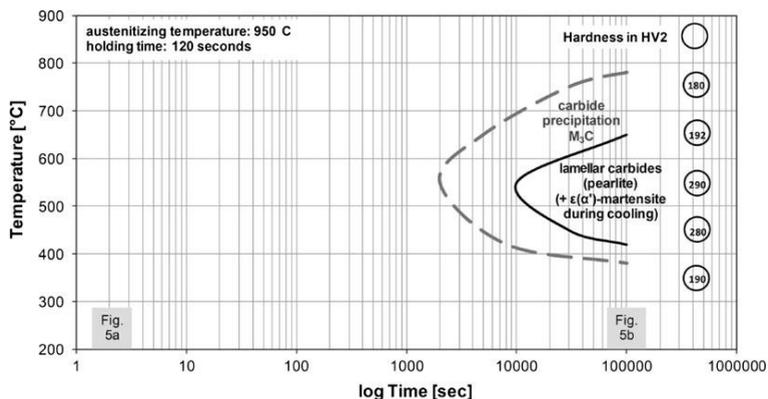
$$\%Mn + 13\%C \geq 17$$

sendo %Mn e %C as quantidades de cada elemento, respectivamente, expressos em massa.

Em contrapartida, a adição de carbono favorece a precipitação de carbonetos se resfriado o material em condições lentas, próximas a de equilíbrio termodinâmico. A cinética de precipitação segue a típica curva C de transformação-temperatura-tempo (curva TTT), sendo que o cotovelo da curva TTT é observada por volta de 500-600 °C, conforme mostrado na Figura 2. Basicamente, tem-se a precipitação de dois tipos de carbonetos no sistema Fe-Mn-C, os finos e os grosseiros. Os carbonetos finos, que são menos danosos às propriedades mecânicas, são formados inicialmente de forma delineada nos contornos de grão devido a maior energia livre existente nestas regiões. Os carbonetos grosseiros, entretanto, surgem a partir do crescimento dos carbonetos finos e ao longo do contorno de grão, sendo característica a presença de lamelas de cementita dentro de uma região de austenita e carbonetos mistos (Kuyucak et al. 2004).

Além da formação de precipitados incoerentes, os quais podem prejudicar as propriedades mecânicas, o “sequestro” do carbono para formação do carboneto pode gerar também zonas de heterogeneidade química, levando a transformações martensíticas, ao invés da retenção

austenítica (Mesquita et al. 2013). Logo, na maioria dos casos se faz necessário um tratamento térmico de austenitização seguido de resfriamento rápido para a obtenção da microestrutura final desejada.



**Figura 2 – diagrama temperatura-tempo-transformação de um aço de alto teor de manganês - 16Mn0.8C (Mesquita et al. 2013).**

Tem-se ainda a utilização de elementos de liga como silício e alumínio que alteram a energia de falha de empilhamento dos aços (Grässel & Frommeyer 1998). Como consequência, distintos mecanismos de endurecimento podem ocorrer nestes aços quando solicitados mecanicamente e que são o fator chave para a compreensão de seu desempenho mecânico e tribológico. A seguir, a natureza destes mecanismos é abordada de forma introdutória.

### 2.1.2. Mecanismos de endurecimento

Retornando ao artigo de Hadfield (1888), podemos lembrar que a sua última caracterização apontava uma elevada dureza, ao qual praticamente impossibilitava o uso de processos de usinagem nestes aços. Este fato pode ser, até certo ponto, contrastante e levar a seguinte pergunta: como um aço austenítico via de regra “mole” poderia ser tão resistente à usinagem? A exata explicação desta pergunta é foco de pesquisa há muitas décadas e está relacionada ao endurecimento que ocorre durante um carregamento mecânico. Entretanto, a natureza deste fenômeno pode variar bastante de acordo com as condições sistêmicas do ambiente (carregamento e temperatura) e do próprio material (composição química e tamanho de grão).

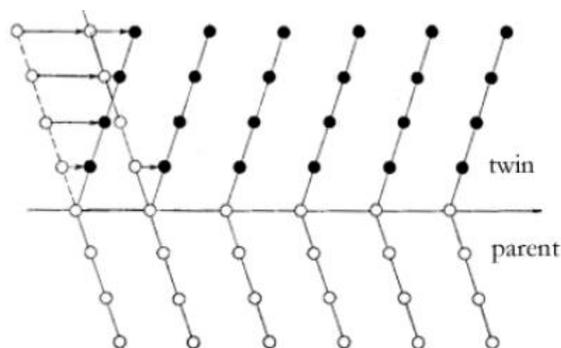
Chevenard (1935) foi um dos primeiros a propor a existência de uma evolução microestrutural com a deformação plástica em temperatura ambiente. Sua teoria foi baseada nas distintas respostas magnéticas encontradas para aços Hadfield submetidos a diferentes níveis de deformação. Alguns anos depois, Troiano & McGuire (1943) concluíram que a evolução microestrutural estava associada a uma transformação de fase induzida por deformação, com consequente observação de martensita  $\alpha'$  e  $\epsilon$ .

Por muitos anos este fenômeno permaneceu como única explicação para o comportamento mecânico destes materiais. Os questionamentos adversos apareceram apenas na década de 1950, através de análises de difração de raios-X, quando foram observadas altas taxas de endurecimento sem a presença de transformação martensítica induzida por deformação (Doepken 1952). Nos anos seguintes várias explicações surgiram a respeito de teorias de endurecimento sem necessariamente haver transformação de fases, sendo que hoje se sabe que a predominância de cada efeito depende das variáveis atuantes no sistema, principalmente temperatura de deformação e composição química do próprio aço (Bouaziz et al. 2011).

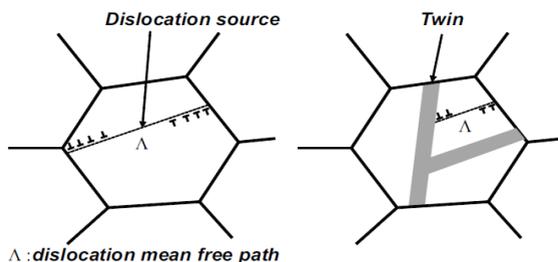
Uma das primeiras hipóteses para o endurecimento está relacionada ao modo de movimentação de discordâncias presentes nestes aços. Para certas composições químicas e em temperaturas elevadas frente à temperatura de transformação martensítica, onde a energia de falha de empilhamento (EFE) é alta, o principal mecanismo atuante no endurecimento é o escorregamento de discordâncias. Devido a movimentação das discordâncias, ocorrem normalmente interações entre as mesmas (escorregamento cruzado), gerando mudanças na sua distribuição e densidade, sendo que estas “novas” discordâncias passam a ser barreiras para a própria movimentação das demais, gerando o conhecido efeito de encruamento.

Para temperaturas mais baixas, onde a EFE é por consequência também mais baixa, o mecanismo de maclação passa a ser competitivo ao de escorregamento de discordâncias, visto o menor custo energético para que ocorra a formação de uma macla de deformação (região do cristal onde a orientação do parâmetro de rede é imagem espelho do restante do cristal, conforme Figura 3a) em comparação com o escorregamento de discordâncias. Nestas condições de temperatura, o escorregamento de discordâncias deixa sua característica cruzada e passa a ter um comportamento cada vez mais planar, sendo que a partir de determinado ponto passam a ocorrer as dissociações de discordâncias. O fenômeno de maclação contribui para o endurecimento

do material de forma similar ao de um contorno de grão, ou seja, bloqueando a movimentação de discordâncias conforme desenho ilustrativo apresentado na Figura 3b. Aços de elevado teor de Mn (normalmente superior a 20% em massa) apresentam alta taxa de maclação e, devido a isto, recebem o nome de aços com plasticidade induzida por maclação (*TWIP – twinning induced plasticity steels*) (Bouaziz et al. 2011).



- a -



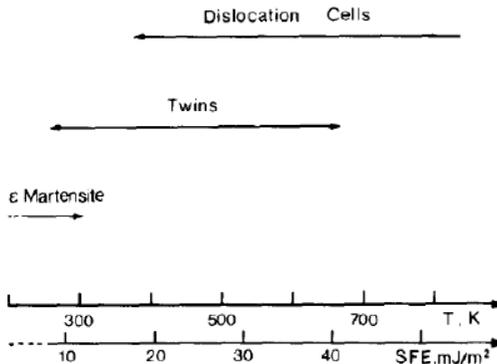
- b -

**Figura 3 – a) formação de uma macla a partir da rotação da rede cristalina [37]. b) efeito da macla como barreira a movimentação de discordâncias similar ao de um contorno de grão (Cooman et al. 2011).**

Para temperaturas de deformação ainda mais baixas, ou seja, EFE ainda menores, o fenômeno de transformação martensítica passa a prevalecer sob o fenômeno de maclação, mesmo estando em temperatura acima da temperatura de início da transformação martensítica. Mais recentemente, Saeed-Akbari et al. (2009) mapearam os diversos valores de EFE existentes na literatura que correlacionam os

mecanismos de maclação e transformação martensítica, sendo que a maioria dos autores refere o valor de EFE de transição em 20 mJ/m<sup>2</sup>.

Ao contrário da maclação, neste caso têm-se uma mudança na estrutura cristalina do material, podendo ser via transformação austenita  $\epsilon_{cfc} \rightarrow$  martensita  $\epsilon_{hc}$  ou ainda austenita  $\epsilon_{cfc} \rightarrow$  martensita  $\alpha'_{bcc}$  (Hamada et al. 2008). Hoje se sabe que a transformação martensítica ocorre devido à introdução de falhas de empilhamento em toda camada alternada de planos {111} do cristal CFC (Hamada et al. 2008; Bouaziz et al. 2011). De maneira similar ao efeito de um contorno de grão (Hall Petch) ou mesmo de uma macla, a martensita tem, por consequência, o bloqueio da movimentação de discordâncias, logo gerando aumento de resistência mecânica. A Figura 4 apresenta um resumo da relação entre temperatura de deformação e EFE com os diferentes mecanismos existentes durante a deformação de aços de alto manganês.

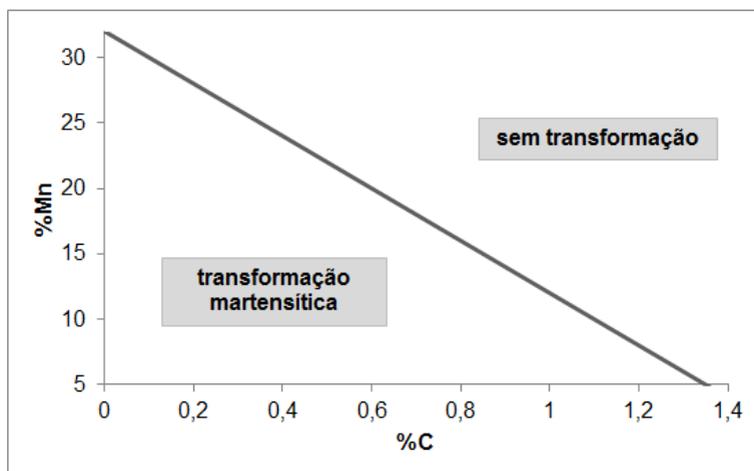


**Figura 4 – correlação entre mecanismo de endurecimento com temperatura de deformação e energia de falha de empilhamento (Rémy & Pineau 1976).**

Além da temperatura de deformação, a composição química é decisiva para a ocorrência ou não de transformação de fase. No início de 1970, Schuman (1972) conseguiu estipular a seguinte equação entre a composição química de Mn e C e a ocorrência ou não de transformação de fases,

$$\%Mn = - 20\%C + 32$$

sendo %Mn e %C as quantidades de cada elemento, respectivamente, expressos em massa. Com isto, pode-se gerar um mapa de composição química relacionando a presença de transformação de fase, conforme mostrado na Figura 5.



**Figura 5 – diagrama projetado a partir da equação de Schumann que correlaciona a composição química e a presença de transformação de fases em aços de alto teor de manganês.**

Mais recentemente, foi publicado um mapa correlacionando EFE, composição de Mn e C e ocorrência de transformação de fases, conforme apresentado na Figura 6. Pode ser observado que para teores crescentes dos elementos Mn e C, maior é a EFE. O mapa também permite identificar as combinações de Mn/C necessárias para que predomine a formação martensítica via processos térmicos ou mecânicos.

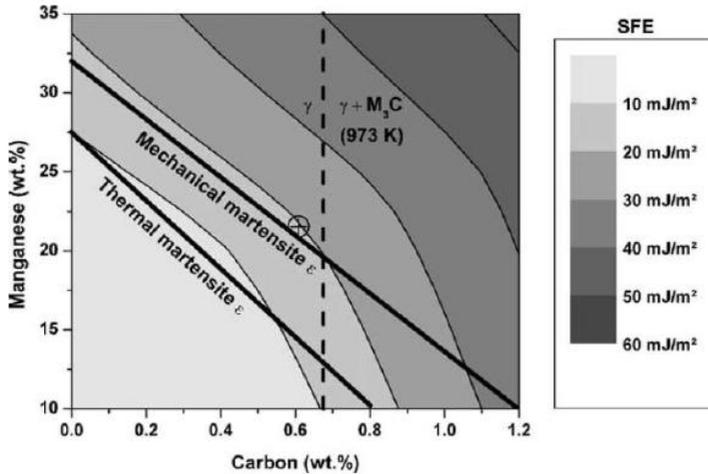
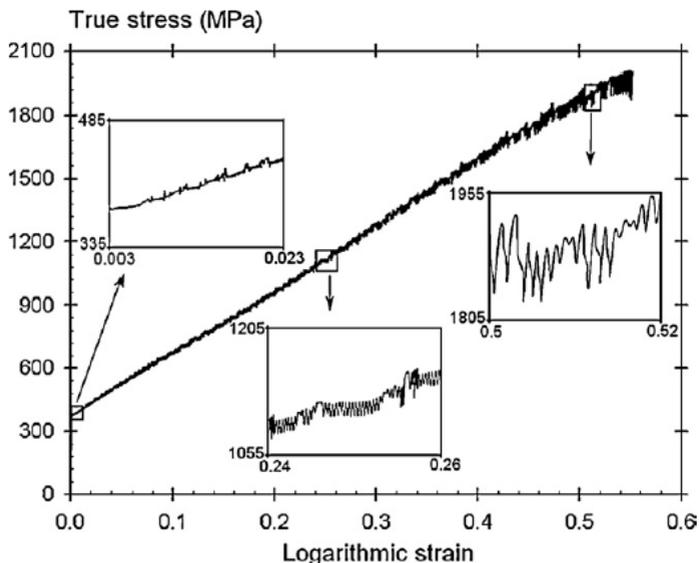


Figura 6 - correlação entre transformação de fases, composição química e energia de falha de empilhamento (Allain et al. 2004).

Por fim, o quarto mecanismo possível de explicar o endurecimento obtido durante a deformação destes materiais está relacionado ao efeito Portevin-Le Chatelier (PLC), também denominado envelhecimento dinâmico por deformação (Renard et al. 2010). Este efeito é típico em aços contendo carbono e/ou nitrogênio em solução sólida, sendo a principal evidência o fenômeno de escoamento serrilhado, conforme ilustrado na Figura 7. O efeito PLC surge da interação dinâmica entre átomos de carbono solubilizados na matriz com as discordâncias, travando o seu movimento momentaneamente, de modo a contribuir para o aumento da resistência global do aço.



**Figura 7 – efeito do escoamento serrilhado visto numa curva tensão/deformação de um aço de alto teor de Mn (Renard et al. 2010).**

Como visto, existem inúmeras explicações para o comportamento mecânico de aços de alto teor de Mn. A identificação da exata natureza do fenômeno precisa levar em consideração todas estas características, o que torna o trabalho complexo e sistêmico.

## 2.2. ASPECTOS TERMODINÂMICOS NA SINTERIZAÇÃO DE AÇOS AO MANGANÊS

Apesar de o manganês ser um dos elementos mais utilizados na indústria siderúrgica, a utilização dele na metalurgia do pó encontra ainda alguns desafios tecnológicos.

O primeiro aspecto está relacionado à sublimação de átomos de Mn durante a sinterização (Šalák & Selecká 2012a), o que pode tanto gerar contaminação dos componentes do forno (resistências, placas térmicas, termopares) quanto gradientes de composição química no próprio aço sinterizado.

A Figura 8 apresenta uma curva de pressão de vapor de manganês em função da temperatura, onde pode ser vista uma relação exponencial. Por volta de 1100 °C, o que pode ser considerado uma temperatura

ainda relativamente baixa para o processo de sinterização de aços, a pressão de vapor já está na faixa de 20 Pa (Hryha & Dudrova 2011).

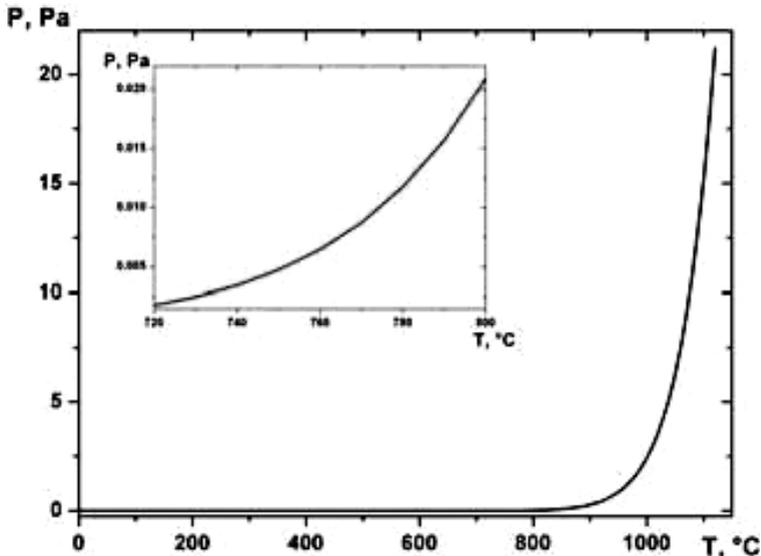


Figura 8 – pressão de vapor do elemento Mn em função da temperatura (Hryha & Dudrova 2011).

A principal estratégia para minimizar este efeito tem sido através da redução da atividade do elemento Mn na liga. Por exemplo, ao invés de utilizar pó de Mn puro como portador do elemento, tem-se buscado a utilização de pós de ferromanganês (Hryha et al. 2010) ou pós de liga mestre (Klein et al. 1985; Zhang & Sandström 2004) ou até mesmo pós pré-ligados (Cazzolli et al. 2012).

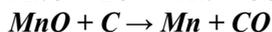
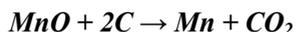
Sinterizar estes materiais em um sistema fechado, ou seja, sem fluxo de gás protetivo pode ser também outra possível alternativa para minimizar estes problemas. Neste caso, a sublimação do Mn ocorre somente até o instante em que a pressão de vapor da atmosfera atingir o equilíbrio termodinâmico entre sólido-gás.

Importante salientar que este efeito impossibilita a sinterização de aços Hadfield de ocorrer em fornos de alto vácuo ou até mesmo fornos especiais como o desenvolvido pelo próprio LabMat, denominado PADS, que utiliza uma atmosfera de plasma para sinterizar as amostras (Machado et al. 2010).

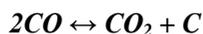
Além do problema da sublimação, uma segunda característica crítica na sinterização de aços ao Mn é a sua afinidade com o oxigênio.

Observando o diagrama de Ellingham, apresentado na Figura 9, pode-se ver que o óxido de Mn possui elevada estabilidade termodinâmica frente aos elementos tradicionais da metalurgia do pó como níquel ou cobre (quanto mais negativo for o termo  $\Delta G$ , mais estável o composto). Isso significa que caso ocorra à formação do óxido de Mn, sua redução será praticamente inviável, visto a necessidade de alta temperatura de sinterização, o que proporciona a sublimação de átomos de Mn.

O diagrama de Ellingham revela ainda que a redução do MnO é favorável através da reação com C, conforme equações a seguir:



sendo a relação entre CO e CO<sub>2</sub> governada pelo equilíbrio de Boudouard abaixo:



Utilizando as equações de equilíbrio termodinâmico, conforme demonstrado por Klein et al. (2015), pode-se então estabelecer as condições mínimas de pureza de atmosfera ( $P_{H_2}/P_{H_2O}$ ) para uma dada temperatura de sinterização. Na prática, pode-se avaliar a  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  de uma atmosfera através de medidas de ponto de orvalho e então verificar se as condições termodinâmicas estão favoráveis à redução ou oxidação do elemento em estudo. A Figura 10a apresenta uma conversão da razão entre as pressões parciais de H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O com o ponto de orvalho, enquanto que a Figura 10b os valores típicos para alguns elementos de liga. Conforme comentado, o Mn requer atmosferas extremamente puras ( $H_2/H_2O > 10^4$ ) para que não ocorra a formação de óxidos. Lembrando que a formação de óxidos além de prejudicar o desempenho mecânico do material, pode gerar também gradientes de composição química na matriz metálica, o que no caso do aço Hadfield pode significar austenita com diferentes metaestabilidades ou até mesmo transformação martensítica precoce por efeito térmico.

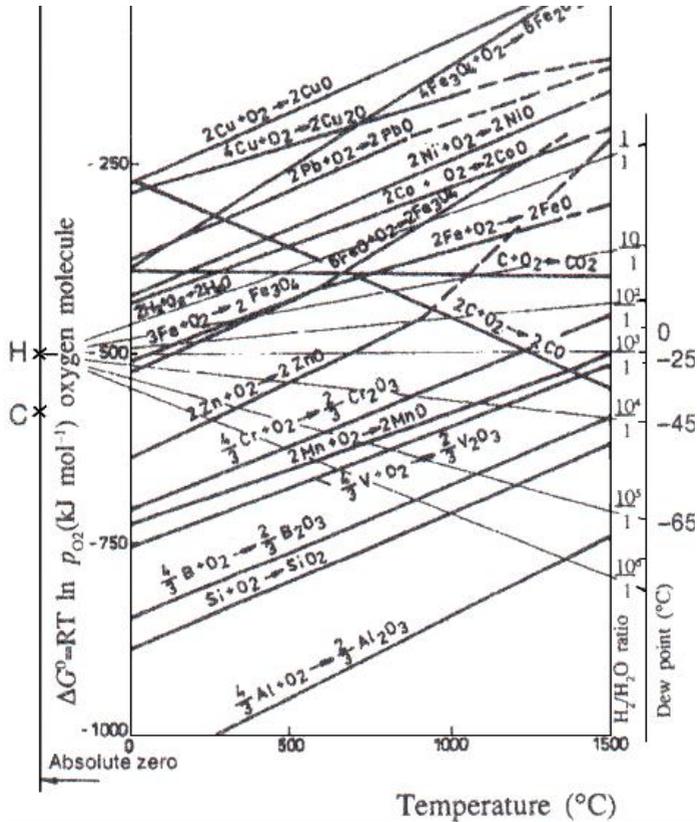
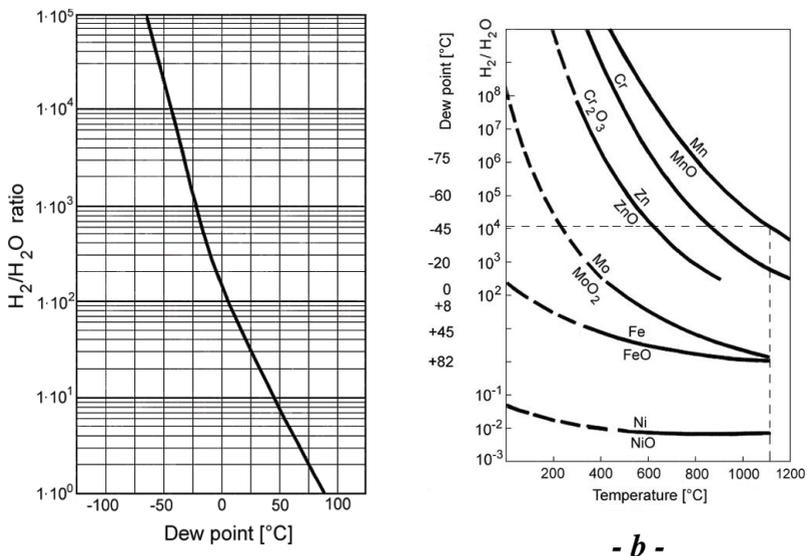


Figura 9 – diagrama de Ellingham para óxidos (Šalák & Selecká 2012b).

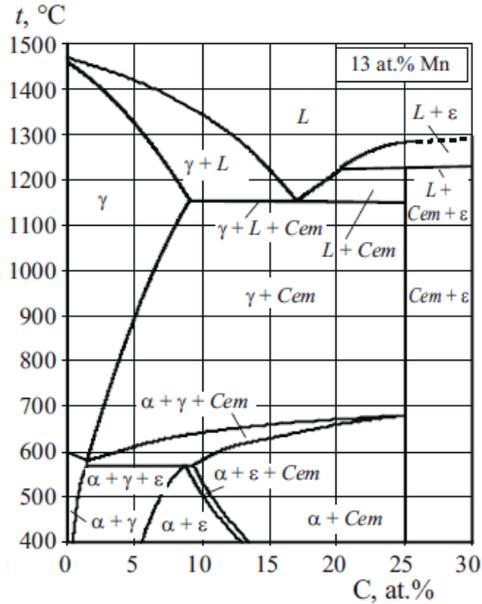


- a -

- b -

**Figura 10 – Controle de pureza de atmosfera (Šalák & Selecká 2012b).  
a)  $PH_2/PH_2O$  em relação com o ponto de orvalho. b) Relação entre ponto de orvalho e temperatura de reação para alguns elementos de liga.**

Por fim, o terceiro aspecto termodinâmico possível de ocorrer durante o processamento de ligas Fe-Mn-Si é a formação de fase líquida durante a sinterização (Klein et al. 1985). Análises termodinâmicas utilizando o software Thermocalc revelaram que o menor eutético encontra-se em 1077 °C para a composição Fe-30,3%Mn-4,03%C (Gómez-Acebo et al. 2003). Para uma composição de 13%Mn, mais próxima do aço Hadfield, a formação de fase líquida é esperada a partir de aproximadamente 1150 °C, segundo o diagrama de fases mostrado na Figura 11.



**Figura 11 – diagrama de fases Fe-13%Mn com variado percentual de carbono. Observa-se um eutético por volta de  $1150^{\circ}\text{C}$  (Sil'man 2005).**

Principalmente por estas três características marcantes existentes na sinterização de aços ao Mn se faz necessário um estudo criterioso de ajuste do processo de sinterização da matriz do aço Hadfield, ao qual está no escopo da fase A da tese.

### 3. METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO

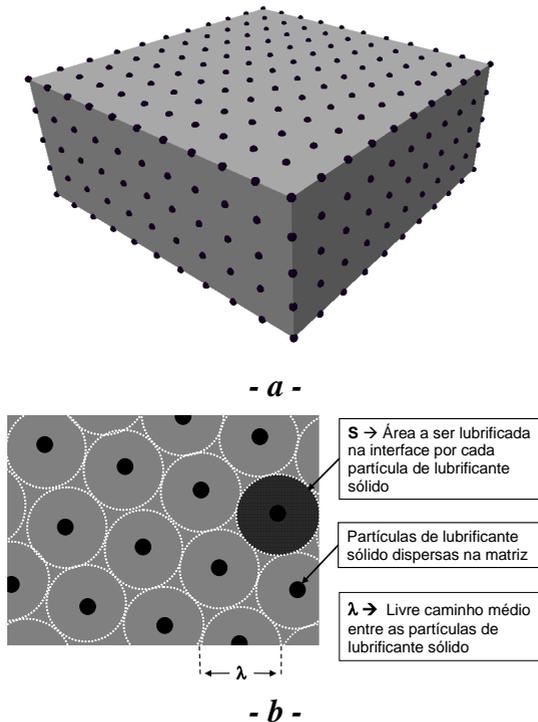
#### 3.1. MODELAMENTO DO MATERIAL

O modelamento microestrutural é uma fase extremamente importante no desenvolvimento de um novo material funcional, já que todas as características consideradas essenciais para que este novo material cumpra uma determinada função de engenharia podem ser listadas nesta fase de conceito. Isso significa, em outras palavras, que, pelo menos em teoria, pode ser projetado neste momento do desenvolvimento um material idealizado.

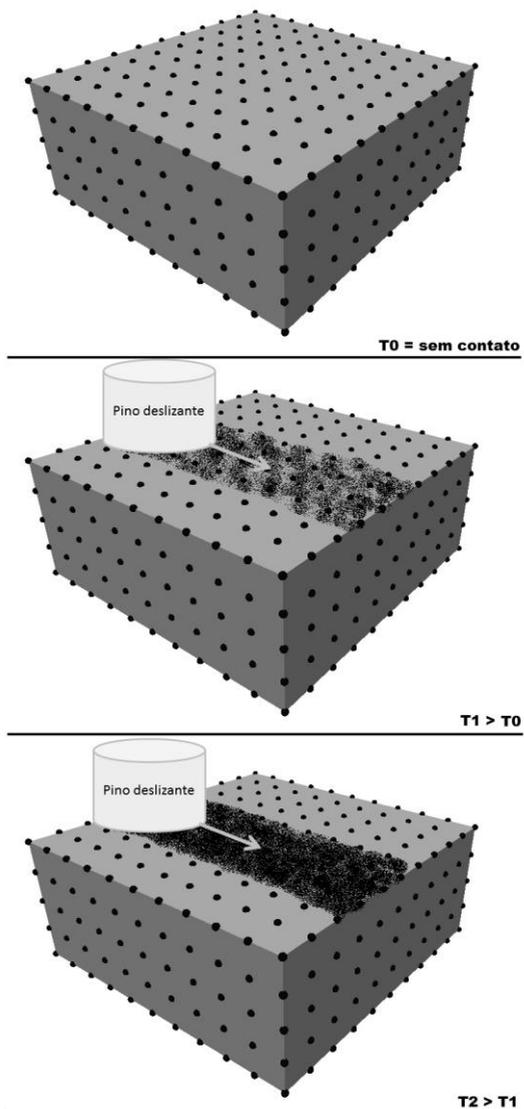
A Figura 12a-b apresenta o modelo microestrutural 3D e 2D do compósito proposto, formado pela matriz de aço Hadfield contendo depósitos de grafita. Conforme o modelo tridimensional, espera-se que os depósitos de lubrificante sólido encontrem-se dispersos por todo o volume de uma matriz austenítica após a sinterização. Enquanto isto, a imagem bidimensional permite visualizar a distribuição homogênea dos depósitos de lubrificante sólido no plano e a distância entre cada depósito, característica denominada como livre caminho médio. O desejado é que esta distância seja efetiva, a ponto de que cada depósito consiga fornecer lubrificante sólido para determinada área da superfície enterrada.

A Figura 13 sugere o mecanismo de evolução da superfície do compósito quando do movimento relativo contra outra superfície (contra corpo). Nos primeiros estágios do deslizamento (tempo T1), o lubrificante sólido cisalha pela interface enterrada (*buried interface*), se considerado que a maioria dos lubrificantes sólidos possui baixa tensão de cisalhamento. Ao mesmo tempo, a matriz metálica é deformada plasticamente devido à força tangencial imposta à superfície. Visto que o livre caminho médio entre os depósitos de lubrificante é pequeno, espera-se, com a continuidade do movimento (tempo T2), a formação de um tribofilme na região do contato tribológico, protegendo, então, ambas as superfícies do contato metal/metal e garantindo um baixo coeficiente de atrito no sistema. Em paralelo e devido ao aumento dos esforços causados pelo movimento relativo intermitente, a matriz metálica sob este tribofilme rico em lubrificante sólido também poderá sofrer modificações. Para o presente material, espera-se que a tensão gerada na interface atinja um valor crítico o suficiente para gerar um estado de deformação que proporcione a transformação da matriz austenítica tipo Hadfield em martensita, caracterizando o efeito de

transformação de fase induzida por deformação. No momento em que o fenômeno ocorrer, a matriz mantém resistência ao fluxo plástico, sem perda brusca de tenacidade, passando a funcionar como uma base de suporte robusta para o tribofilme de baixo coeficiente de atrito. Também é esperado que o aumento de resistência associado à transformação martensítica impeça o fechamento total dos depósitos de lubrificante sólido pela própria matriz metálica deformada plasticamente, o que garantirá o auto fornecimento de lubrificante sólido por tempo prolongado. de Mello et al. (2013) perceberam que ao aumentar a resistência mecânica da matriz metálica (ferrita => bainita) obteve-se ganhos em desempenho tribológico, exatamente através deste mecanismo de redução do fechamento dos depósitos de lubrificante sólido.



**Figura 12 - Modelo microestrutural do novo composto. a) Imagem 3D apresentando os depósitos de lubrificante homogeneamente dispersos. b) Imagem 2D apresentando o livre caminho médio entre depósitos (Binder 2009).**



**Figura 13 – modelamento do mecanismo de evolução da superfície do novo composto quando do movimento relativo contra uma segunda superfície.**

Tendo descrito o modelo microestrutural e o comportamento esperado do material compósito durante um carregamento tribológico, podem-se listar ainda algumas características que devem ser apontadas como críticas para o bom funcionamento do mesmo:

- I. Porosidade (quantidade, tamanho, morfologia, entre outros)
- II. Metaestabilidade da austenita
- III. Quantidade e geometria do lubrificante sólido
- IV. Reação entre matriz e lubrificante sólido durante a sinterização

A porosidade sendo muita elevada ou ainda os poros sendo muito irregulares e grandes, pode levar à redução de propriedades mecânicas do compósito devido aos poros atuarem como vazios no material. Apesar desta premissa, existem alguns autores que defendem a presença de poros como coletores de resíduos de desgaste livres na interface tribológica, reduzindo efeitos abrasivos (Dubrujeaud et al. 1994).

O controle da metaestabilidade da austenita é também fundamental para garantir o efeito de transformação martensítica. Em outras palavras, a austenita deve ter um grau de estabilidade mínimo para que ocorra a transformação de fase somente quando solicitado mecanicamente.

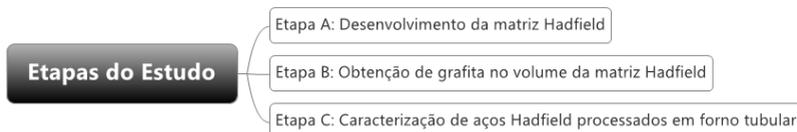
A quantidade e a dispersão do lubrificante sólido a ser adicionado são parâmetros a serem controlados, pois caso estes estejam de maneira aleatória poderá haver redução do desempenho tribológico. Em quantidade pequena haverá regiões com lubrificação deficiente, comportamento também válido caso a dispersão seja muito heterogênea. De maneira oposta, caso a quantidade de lubrificante seja elevada ocorrerá a perda de resistência mecânica devido a não continuidade da matriz metálica.

Por fim, se o lubrificante não remanescer no material após a sinterização, não será gerado um compósito autolubrificante. Além disto, a formação de fases indesejáveis, devido à reação entre o lubrificante e a matriz, poderá degenerar as propriedades mecânicas e tribológicas deste novo material.

Assim sendo, o desenvolvimento do compósito deverá seguir um procedimento experimental bastante rígido, ao ponto de conhecer os diversos fatores que podem contribuir para a não correspondência do modelo microestrutural proposto.

### 3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Uma vez definido o modelo microestrutural desejado, é possível descrever o plano de experimentos. A Figura 14 resume as três etapas necessárias para a obtenção de aços Hadfield contendo grafita no volume.



**Figura 14 – organograma com as etapas de experimentos deste estudo.**

Na literatura pouco se encontra sobre aços Hadfield processados a partir do pó, logo sendo necessária uma primeira fase focada exclusivamente no desenvolvimento da matriz, no caso, o aço Hadfield puro. Nesta fase é feita uma análise de como os pós de elementos de liga, misturados para a obtenção da matriz, reagem entre si e qual o efeito das variáveis de sinterização sob a microestrutura final a ser obtida. Em resumo, nesta etapa é definido o processo de obtenção da matriz metálica do proposto compósito.

A segunda etapa consiste do estudo para geração de grafita no interior da matriz de aço Hadfield, com o propósito de entender o mecanismo de formação da grafita e a influência do processo na microestrutura final.

Por fim, o aprendizado obtido nas etapas A e B é transferido para a última etapa do estudo, onde aços Hadfield contendo grafita são fabricados em forno tubular cerâmico, de modo a simular o escalonamento do processo industrial. Somente nesta etapa é possível a obtenção de peças com dimensões maiores, que permitem avaliar o desempenho destes novos materiais.

Nas seções a seguir as etapas são detalhadas, de modo a deixar registrado o procedimento experimental deste estudo.

#### **3.2.1. Etapa A: Desenvolvimento da matriz do aço Hadfield sinterizado**

Na fase A do trabalho foi mapeado o efeito de algumas variáveis importantes do processo de moldagem de pós por injeção na fabricação

do aço Hadfield, o qual é a matriz do proposto compósito. Esta etapa consiste, então, em alterar o processo em vários níveis e avaliar o efeito destes na sinterabilidade e também formação microestrutural da matriz. Portanto, nesta fase de ajuste foi considerada apenas a liga Hadfield tradicional com composição química Fe-12%Mn-1%C-1%Si (valores percentuais em massa).

Os pós utilizados neste estudo são descritos na Tabela 1. Foi utilizado como pó base o ferro carbonila reduzido (baixo teor de carbono) e como pó de elemento de liga os pós de ferro manganês (pó portador do elemento Mn), ferro silício (pó portador do elemento Si) e por fim grafita (pó portador do elemento C). A proposta de utilizar portadores de Mn e Si ao invés de Mn e Si metálico está baseada na estratégia de minimizar a atividade destes elementos durante a sinterização, principalmente no quesito potencial de oxidação.

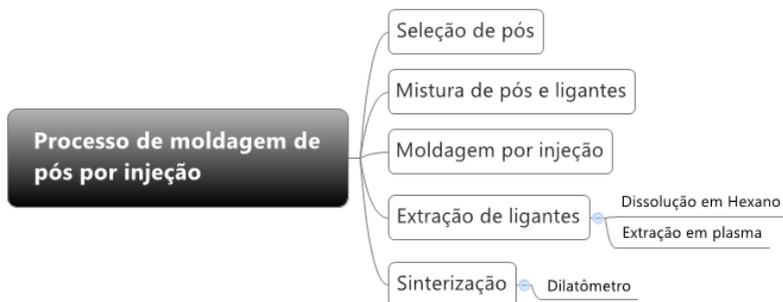
**Tabela 1 – características dos pós utilizados na fabricação do aço Hadfield na fase A.**

<b>Pó</b>	<b>Nome comercial</b>	<b>Tamanho de partícula</b>	<b>Composição química</b>
Ferro carbonila	Sintez BM	D90: 8 $\mu\text{m}$	Fe+0,1%C+0,4%O
Ferromanganês	Chemalloy LC60	< 20 $\mu\text{m}$ (peneirado)	Mn + 10%Fe
Ferrosilício	Sandvik Fe45Si	D90: 22 $\mu\text{m}$	Fe+45%Si
Grafita	Nacional do Grafite	D90:18 $\mu\text{m}$	

Além da liga Hadfield tradicional também foram produzidas amostras de Fe puro, Fe-12%Mn e Fe-12%Mn-1%C, sendo as frações percentuais expressas em massa. O objetivo destas ligas intermediárias foi avaliar o efeito de cada pó na sinterabilidade e formação microestrutural do aço Hadfield Fe-12%Mn-1%C-1%Si.

Tendo descrito os quatro materiais produzidos nesta etapa e os pós que foram utilizados para fabricá-los é possível delinear o processo de moldagem de pós por injeção, conforme esquematizado na Figura 15.

Desta forma, após a seleção dos pós, estes foram misturados em um misturador tipo sigma com o objetivo de obter as massas de injeção. Para as quatro ligas foram adicionados 8% de um sistema ligante polimérico, sendo este formado por um composto próprio do LabMat, a base de polipropileno, etileno vinil acetato e parafina.

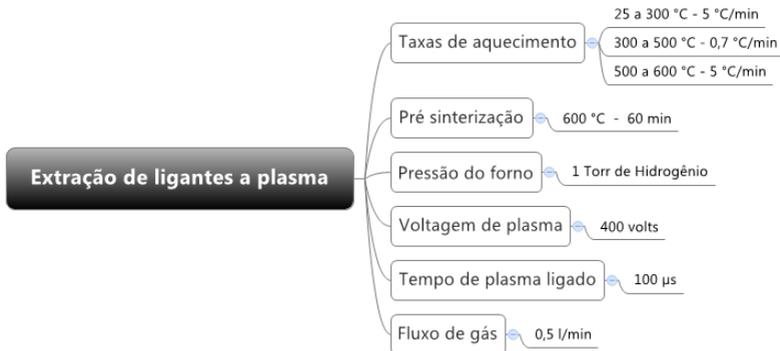


**Figura 15 - etapas do processo de moldagem de pós por injeção utilizado para fabricação das amostras deste projeto.**

As amostras foram então injetadas no formato de corpos de prova para o ensaio de tração, sendo que a seção intermediária possui geometria retangular, que foi cortada para fabricação do corpo de prova para o ensaio de sinterização em dilatômetro (comprimento = 10 mm).

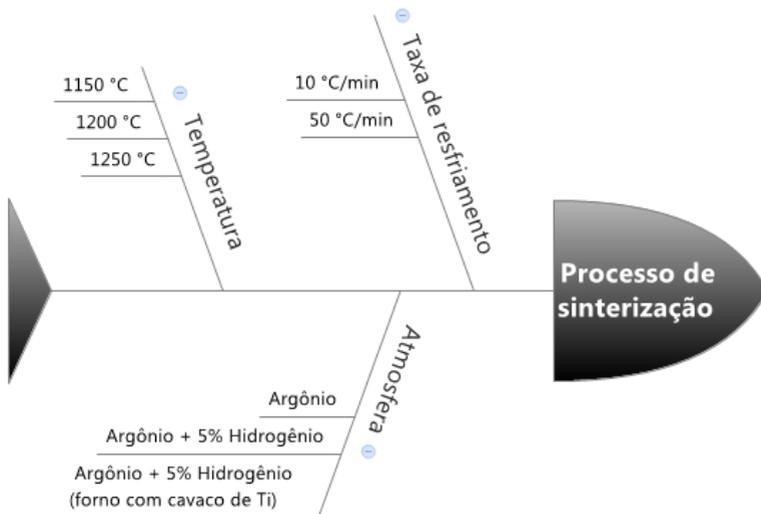
Em seguida, o processo continuou com a etapa de extração de ligantes. Esta parte do processo foi subdividida em duas etapas seqüenciais, sendo a primeira via processo químico de dissolução e a segunda em processo a plasma. A primeira etapa foi realizada em hexano aquecido a 50 °C, sendo que as peças permaneceram 1 hora em vapor e mais 5 horas em imersão no hexano líquido. A segunda etapa consistiu no processo de extração a plasma desenvolvido pelo LabMat e descrito em detalhes na patente do processo (Machado et al. 2010). Os parâmetros de controle do ciclo de extração a plasma são descritos na Figura 16. Como observado, o forno foi aquecido controladamente até 600 °C, onde permanece por 1 hora, tempo necessário para que ocorra a pré sinterização das amostras. A pré sinterização é importante para que as peças adquiram certa resistência mecânica, suficiente para posterior manuseio até a etapa de sinterização. Importante comentar que a pré sinterização pode ser realizada em atmosfera de plasma devido a baixa temperatura, onde a ocorrência do fenômeno de sublimação do Mn é mínima, não influenciando na estequiometria da liga.

Por fim, as peças estão prontas para o estágio de sinterização, onde ocorrem as reações necessárias para a obtenção final das propriedades do aço. Devido à grande quantidade de parâmetros a serem controlados foi necessário um estudo sistemático sob cada variável. Para tal tarefa, a utilização da técnica de sinterização em dilatômetro é bastante interessante, visto a possibilidade de analisar *in situ* o que cada mudança de processo altera na sinterabilidade dos materiais.



**Figura 16 – parâmetros controlados no processo de extração de ligantes a plasma.**

A Figura 17 resume os parâmetros de processo que foram investigados e os diversos níveis de variação para cada parâmetro. A partir do resultado encontrado em cada teste, construiu-se o seguinte teste, de modo a obter no final um ciclo ideal (mapa de processo) de sinterização para o aço Hadfield.



**Figura 17 – parâmetros de sinterização variados para adequação do ciclo de sinterização padrão para aços Hadfield na etapa A.**

Na investigação da influência de cada pó utilizado para compor a liga Hadfield, as amostras Fe puro, Fe+12%Mn, Fe+12%Mn+1%C e também do próprio aço Hadfield Fe+12%Mn+1%C+1%Si foram sinterizadas em uma condição preestabelecida com temperatura de sinterização em 1200 °C, tempo de patamar 1 hora, atmosfera composta por Argônio + 5% Hidrogênio (cavaco de Titânio), taxa de resfriamento 10 °C/min e baixo fluxo de gás (< 0,01l/min). O uso do cavaco de Ti tem por objetivo reduzir a quantidade de oxigênio na atmosfera do forno, ou seja, ao invés de ocorrer a oxidação do Mn ou Si, ocorre a reação preferencial com o Ti devido ao seu óxido apresentar uma maior estabilidade termodinâmica. Importante frisar que o cavaco de Ti não entra em contato com as peças submetidas à sinterização, permanecendo na região de entrada do gás na câmara do dilatômetro.

Para todas as amostras sinterizadas no dilatômetro, sempre foi controlada a massa antes e depois do ensaio, uma vez que a perda ou ganho de massa podem auxiliar na compreensão dos fenômenos. Também foram realizadas sempre análises metalográficas para controle da evolução microestrutural conforme alterações no ciclo de sinterização. Em algumas condições foram realizadas avaliações quanto ao percentual de carbono após a sinterização.

Além dos ensaios no dilatômetro, também foram realizadas análises térmicas de DTA/ TGA para auxiliar no melhor entendimento dos fenômenos existentes durante o processo de sinterização. Estes ensaios foram realizados até 1300 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de Argônio com 5% de Hidrogênio.

### **3.2.2. Etapa B: Obtenção de grafita no volume de aços Hadfield sinterizados**

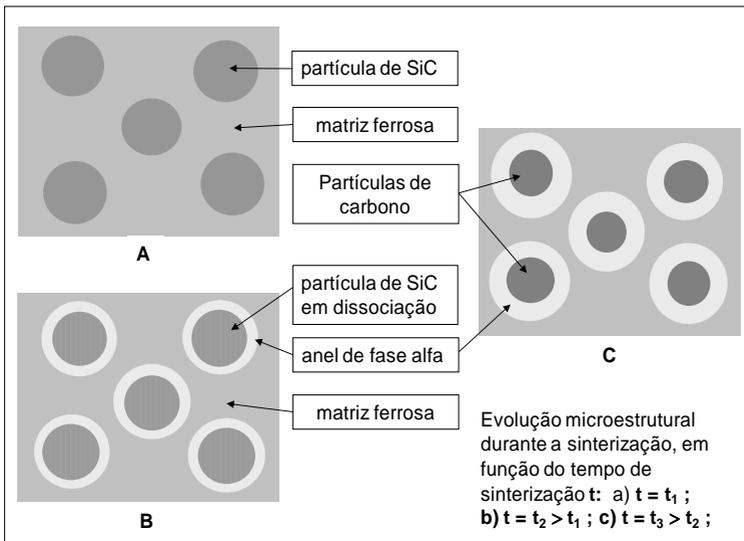
A etapa B tem por objetivo avaliar a geração de grafita no volume do aço Hadfield desenvolvido na etapa A. Como observado no modelo microestrutural proposto na Figura 12, espera-se que o lubrificante sólido remanesça no interior da matriz metálica após a sinterização.

A técnica utilizada para a geração de grafita consiste da dissociação de carboneto de silício (SiC) em matriz ferrosa, conforme metodologia estudada anteriormente em outros trabalhos do grupo (Binder 2009; de Mello et al. 2011; de Mello et al. 2013; Binder et al. 2010).

Uma característica marcante desta metodologia é a geração do lubrificante sólido somente na etapa de sinterização, o que inibe o cisalhamento prematuro do mesmo. Além da formação *in situ* da grafita,

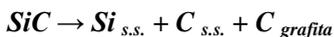
esta técnica elimina a necessidade de adicionar pó de ferro silício, uma vez que o elemento Si a dissolver no aço é provido pela dissociação do próprio SiC.

A Figura 18 resume o fenômeno de dissociação do SiC proposto por Binder (2009). Nos estágios iniciais da dissociação, os átomos de silício e carbono gerados a partir do SiC são dissolvidos na matriz metálica. Porém, o contínuo enriquecimento da matriz com átomos de silício ao redor das partículas de SiC levam à estabilização da ferrita (fase cúbica de corpo centrado), onde a solubilidade do elemento carbono é muito baixa. Assim, a dissolução de carbono no ferro é drasticamente reduzida, enquanto a de silício permanece evoluindo. Como consequência, tem-se a formação de anéis de ferrita ao redor das partículas de carboneto, que com o passar do tempo se transformam em nódulos de grafita, já que o silício difunde praticamente por completo para a matriz metálica.



**Figura 18 – Modelo de dissociação do carboneto de silício em matriz ferrosa formando nódulos de grafita durante a sinterização proposto em (Binder 2009).**

Do ponto de vista termodinâmico, o processo de dissociação pode ser descrito através da seguinte reação,



onde SiC refere-se ao carboneto de silício misturado inicialmente na mistura de pós,  $Si_{s.s.}$  e  $C_{s.s.}$  o silício e carbono, respectivamente, proveniente da dissociação e solubilização na matriz ferrosa e  $C_{grafita}$  o carbono remanescente da dissociação, que permanece na forma de grafita no volume anteriormente ocupado pela partícula de SiC.

O processo de dissociação ocorre apenas se o balanço de energia livre de cada composto contribuir para a redução da energia livre do sistema, donde utilizando a segunda lei da termodinâmica, podemos assumir a seguinte relação para o equilíbrio termodinâmico,

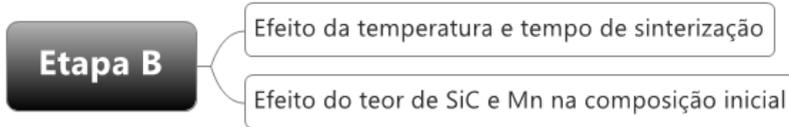
$$|RT \ln a_{Si} + RT \ln a_C + \Delta G^\circ(T)_{grafita}| = |\Delta G^\circ(T)_{SiC}|$$

Sendo  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura na escala Kelvin,  $a$  as atividades de cada elemento em solução sólida e  $\Delta G^\circ(T)$  a energia livre de gibbs para cada composto em determinada temperatura  $T$ .

O fator fundamental no sucesso da dissociação do SiC dentro do aço Hadfield está na formação da fase alfa ao redor das partículas originais de SiC, mesmo na presença do elemento estabilizador de fase gama Mn em alto teor. Caso não ocorra a formação dos anéis ferríticos a partir da difusão do Si, provavelmente todo o carbono irá para a matriz metálica, formando solução sólida com alta concentração de carbono. Assim sendo, a geração de grafita depende de uma competição entre os elementos de liga Si e Mn na estabilização de fases e difusão dos elementos de liga, sendo a geração de grafita um resultado da interação destes elementos. Além disto, o sistema Fe-Mn-Si apresenta eutético em baixa temperatura, o que também pode influenciar a estabilidade da grafita (Klein et al. 1985; Hryha & Dudrova 2011).

Binder (2009) mostrou ser viável a dissociação em matriz ferrosa contendo 4% de níquel, que também é um elemento de liga estabilizador de fase gama.

A etapa B foi então dividida em dois estudos, conforme esquematizado na Figura 19. Em uma delas foi avaliado o efeito da temperatura e tempo de sinterização na dissociação do SiC e formação microestrutural do compósito, enquanto que na outra foi avaliado o efeito da alteração da quantidade dos elementos de liga SiC e Mn.

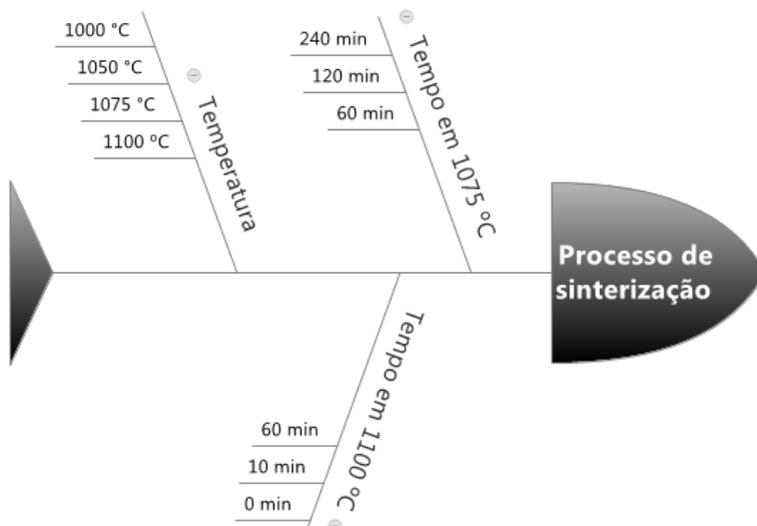


**Figura 19 – estudos realizados na etapa B.**

Portanto, o primeiro estudo é bastante parecido com o realizado na etapa A de desenvolvimento da matriz Hadfield, onde se procurou entender o efeito das principais variáveis do processo de sinterização sob a formação microestrutural e, neste caso, sob a geração de grafita. A liga com composição química  $\text{Fe}+12\%\text{Mn}+1\%\text{C}+5\%\text{SiC}$  foi estabelecida como o padrão neste primeiro estudo. Assim sendo, a adição de 5%SiC ao invés do 1%Si via FeSi, faz com que este material tenha disponível teores de Si e C superior à matriz Hadfield estudada na etapa A da presente tese.

A Figura 20 detalha os níveis de temperatura e tempo avaliados em ensaios de sinterização no dilatômetro no primeiro estudo da etapa B. Atmosfera de sinterização e tempo de resfriamento foram mantidos, respectivamente, em  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$  (cavaco Ti) e  $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . O nível superior de temperatura foi estabelecido baseado no ensaio de análise térmica simultânea, ao qual permite a identificação do pico de fase líquida em alta temperatura. A variação do tempo de sinterização isotérmica ocorreu em duas temperaturas,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1075\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo que na primeira temperatura o tempo foi reduzido e na segunda o tempo foi aumentado em relação a 60 minutos.

Como o estudo foi realizado no dilatômetro, o processo de moldagem de pós por injeção usado para a obtenção das amostras seguiu o procedimento descrito na Figura 15.



**Figura 20 - parâmetros de sinterização variados para adequação do ciclo de sinterização padrão dos aços Hadfield contendo grafita na etapa B.**

A segunda parte da etapa B consistiu do estudo da influência do teor de SiC e Mn na formação microestrutural do compósito.

Primeiramente foi aumentado o teor de SiC de 5% para 7% em massa, com o objetivo de disponibilizar mais carbono para o compósito, reduzindo o livre caminho médio entre os depósitos de lubrificante e aumentando o potencial de formação da fase ferrítica, devido a maior disponibilidade de Si. Por consequência, o esperado é o aumento dos depósitos de grafita.

Posteriormente, o teor de Mn foi reduzido de modo a restringir o potencial de estabilização da fase gama frente ao crescimento da fase alfa. Em outras palavras, a redução da quantidade de Mn faz com que o livre caminho médio que o átomo de Mn precisa difundir, para estabilizar a fase gama, seja maior do que quando o teor de Mn é 12%. Com isto, o efeito do Si na estabilização da ferrita pode predominar, favorecendo a formação desta fase ao redor da partícula original de SiC e, por consequência, protegendo melhor os depósitos de grafita. Obviamente, a redução do teor de Mn não pode comprometer a obtenção da matriz austenítica em temperatura ambiente, que caracteriza o aço Hadfield.

Assim, as ligas que compõem a segunda parte da etapa B foram Fe12Mn1C7SiC e Fe8Mn1C5SiC. Ambas as ligas foram sinterizadas no dilatômetro, buscando compreender os fenômenos que ocorrem durante a sinterização e a microestrutura resultante. As variáveis de sinterização foram estabelecidas a partir do primeiro estudo da etapa B.

A Tabela 2 resume as três composições químicas que foram avaliadas na etapa B, onde se deseja obter grafita no volume do aço Hadfield. Os pós, utilizados como portadores de elemento de liga, permanecem os mesmos da etapa A e descritos na Tabela 1, somente sendo adicionado o pó de SiC (Cobral d90: 10 $\mu$ m) e removido o pó de FeSi. A análise da formação microestrutural ocorreu via microscopia ótica e eletrônica de varredura, análises químicas e microdureza.

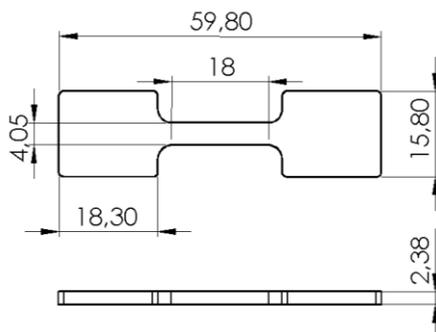
**Tabela 2 – composição química das ligas produzidas na etapa B expressas em porcentagem de massa.**

Liga	Fe	Mn	C	SiC
12Mn5SiC	Balanço	12	1	5
12Mn7SiC	Balanço	12	1	7
8Mn5SiC	Balanço	8	1	5

### **3.2.3. Etapa C - Caracterização de aços Hadfield sinterizados processados em forno tubular**

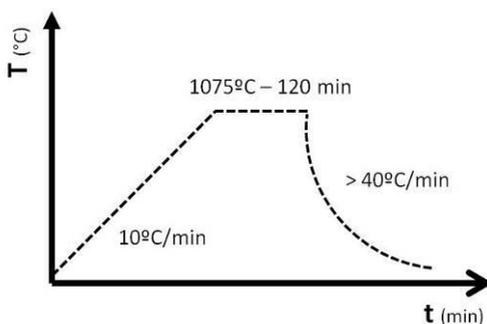
A última etapa do trabalho consistiu no escalonamento dos processos e materiais desenvolvidos nas etapas A e B para um forno tubular cerâmico de maiores dimensões. Além de avaliar possíveis impactos do escalonamento na formação microestrutural da matriz e dos compósitos, esta etapa C também foi de fundamental importância para a obtenção de amostras com dimensões superiores àquelas usadas no dilatômetro. Isto permitiu o uso de técnicas de caracterização mais elaboradas para a comprovação dos fenômenos esperados no modelo microestrutural.

Estas amostras são corpos de prova tipicamente usados no ensaio de tração, que possuem duas regiões planas grandes o suficiente para realização de algumas análises mais específicas. A Figura 21 apresenta o desenho esquemático das amostras usadas na etapa C, com as principais dimensões deste componente.



**Figura 21 – desenho esquemático das amostras obtidas na etapa C.**

O processo de obtenção das amostras seguiu o procedimento da Figura 15, com exceção do processo de sinterização que foi realizado no forno tubular, conforme ciclo térmico demonstrado na Figura 22. A etapa de resfriamento ocorreu apenas com o desligando das resistências, sem controle da temperatura, a qual foi monitorada apenas por questão informativa.



**Figura 22 – desenho ilustrando o processo de sinterização adotado no forno tubular cerâmico durante a etapa C.**

Após a obtenção das amostras, as mesmas foram submetidas a uma série de ensaios de caracterização de modo a avaliar a microestrutura resultante.

### 3.3. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo descreve particularmente as metodologias de caracterização empregadas neste estudo. Além de permitir a reprodução dos testes, caso haja uma continuidade da linha de pesquisa, também é objetivo deixar registrado o conhecimento tácito adquirido ao longo das horas de caracterização destes novos materiais.

#### 3.3.1. Sinterização em dilatômetro

O dilatômetro Netzsch DIL402/4/G foi um dos equipamentos mais utilizados nesta tese para a realização dos ensaios de sinterização. A sinterização no dilatômetro permite um acompanhamento em tempo real da variação dimensional da amostra ao longo do aquecimento (em função da temperatura) e do tempo isotérmico de sinterização. O conhecimento da variação dimensional da amostra ao longo do ciclo térmico de sinterização ajuda no entendimento dos fenômenos que ocorrem durante a etapa de sinterização e, conseqüentemente, a influência da variação ou alteração de alguma variável do sistema, ou seja, material e/ou processo.

Com exceção dos parâmetros variados nos testes das etapas A e B, já descritos anteriormente no planejamento experimental de cada etapa, alguns outros parâmetros do equipamento também foram controlados em todos os ensaios.

As amostras foram pré sinterizadas no reator a plasma sempre na mesma temperatura de 600 °C, visando remover o ligante orgânico e aumentar a resistência para fixação das amostras no dilatômetro. Manter a pré sinterização na mesma temperatura é fundamental para estabelecer uma condição inicial fixa para o componente submetido a sinterização.

Como estas amostras pré sinterizadas eram obtidas da seção intermediária de menor espessura do componente apresentado na Figura 21, as extremidades cortadas deste componente precisavam ser relativamente paralelas, para evitar a movimentação irregular da amostra durante a retração em alta temperatura. Portanto, o componente era cortado, após pré sinterização, na dimensão aproximada de 10 mm, tendo suas extremidades lixadas suavemente para remoção de rebarbas.

A amostra retangular era então posicionada no tubo do dilatômetro sobre uma base cerâmica semicircular, tendo uma de suas extremidades colocadas em contato do batente e a outra em contato com a haste, sendo intermediado por um disco cerâmico, que protege a haste de uma possível adesão com a amostra.

Com a amostra posicionada, o tubo cerâmico do dilatômetro podia ser fechado e iniciado a evacuação da atmosfera do forno por cinco minutos. Após este intervalo, o gás, a ser utilizado no ciclo térmico, podia ser inflado para o interior do forno e evacuado novamente, sendo este procedimento repetido três vezes. No final do terceiro procedimento, o fluxo de gás era mantido aberto no forno. Como deseja-se arrastar a menor quantidade possível de átomos de oxigênio para dentro da zona de sinterização, o fluxo de gás foi mantido extremamente baixo, sendo controlado por um borbulhador na saída do forno (1 bolha a cada 5 segundos).

Somente após estes cuidados era iniciado o ciclo de pré aquecimento do forno até 100 °C, quando então iniciava a medição da variação do posicionamento da haste. Iniciar a medição diretamente da temperatura ambiente fazia com que houvesse um comportamento anômalo da curva de variação linear no início da rampa de aquecimento, devido ao tempo necessário para a estabilização térmica do interior do forno em relação as suas resistências elétricas. Logo, a partir dos 100 °C, o forno iniciava sua subida a 10 °C/min rumo ao patamar estabelecido para cada ensaio.

Em todos os ensaios foi mensurada a massa do componente, antes e depois do teste, para monitorar alguma possível anomalia, por exemplo, descarbonetação devido algum vazamento no forno.

### **3.3.2. Análise térmica simultânea (DTA/TGA)**

As análises de DTA/TGA foram realizadas no equipamento Netzsch STA 449 F3. Esta técnica foi útil para auxiliar a detecção de novas fases, formação de fase líquida e demais reações envolvendo variação de energia e/ou massa existentes durante o processo de sinterização.

As amostras consistiram de fragmentos do material pré sinterizado, que eram moídos até voltarem ao formato de pó, sendo este então prensado no fundo do cadinho cerâmico. Esta técnica de preparação que envolve a moagem do material garantiu uma melhor resolução do sinal do termopar. Basicamente, o objetivo era ter o material num estado inicial similar ao observado nas amostras do dilatômetro, ou seja, misturado e sem a presença do sistema ligante a base de materiais poliméricos. A quantidade de material foi mantida sempre na faixa de 1 grama.

Estes ensaios foram realizados em taxa de aquecimento constante de 10 °C/min até 1300 °C, com atmosfera de baixo fluxo de Ar + 5% H<sub>2</sub>.

A temperatura final atingida foi especificada considerando o desejo de se conhecer a temperatura de formação de fase líquida, ou seja, aquela em que não deveria ser atingida durante a sinterização no dilatômetro. Sempre anteriormente ao início do aquecimento era realizado a purga do forno por um período de 20 min.

### **3.3.3. Densidade**

A densidade das amostras sinterizadas foi medida pelo método de Arquimedes (imersão em álcool). Nas amostras sinterizadas no forno tubular, pelo menos 5 amostras foram medidas em cada condição de avaliação, permitindo a montagem do gráfico estatístico boxplot.

### **3.3.4. Preparação metalográfica**

As amostras sinterizadas foram seccionadas e preparadas a partir do processo convencional de lixamento e polimento. As microestruturas foram reveladas com Nital 3%.

### **3.3.5. Microscopia**

A microestrutura das amostras foi analisada por microscopia ótica e eletrônica de varredura, sendo que o MEV tinha acoplado o espectrômetro de dispersão de energia de Raios X (EDX), para caracterização química dos elementos presentes nas fases dos materiais. No MEV foram analisadas tanto amostras preparadas metalograficamente, quanto amostras da superfície sinterizada e da fratura após ensaio de tração.

### **3.3.6. Microdureza**

A microdureza das fases foi medida nas amostras preparadas metalograficamente. O método utilizado foi o Vickers, com carga estabelecida em 25 g. Foram realizadas pelo menos 10 medições em cada amostra para montar os gráficos estatísticos de boxplot.

### **3.3.7. Difratometria de raios-X**

Para a caracterização das fases foi utilizado difratômetro Philips X'Pert MPD com ânodo de cobre, radiação  $k_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). A análise

de fases foi realizada com o auxílio do programa computacional Philips - PC Identify 2.1.

### **3.3.8. Espectroscopia Raman**

A aquisição dos espectros Raman foi realizada no equipamento Renishaw, modelo 2000, com laser de Argônio de comprimento de onda 514,5 nm.

O foco do laser foi realizado através de um microscópio óptico Leica acoplado ao aparelho com aumento óptico total de 500x. Como parâmetro para a aquisição, foi utilizado a região de 300-3200  $\text{cm}^{-1}$ . Em todas as medições foram feitas 10 acumulações dos espectros com 15 a 60 segundos de tempo de aquisição em cada acumulação, dependendo da resolução dos espectros.

### **3.3.9. Ensaio de tração**

Foram realizados ensaios de tração em uma máquina MTS seguindo a norma *MPFI standard 50*. Os valores de tensão e deformação foram registrados. A amostragem foi de 5 corpos de prova para cada condição de liga. Os dados foram analisados estatisticamente através do software Minitab.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados das três etapas de desenvolvimento deste estudo, que tem por objetivo principal o desenvolvimento de aços Hadfield contendo grafita no volume.

### 4.1. ETAPA A - DESENVOLVIMENTO DA MATRIZ DO AÇO HADFIELD SINTERIZADO

#### 4.1.1. Influência dos pós de elementos de liga na formação microestrutural

Conforme apresentado no capítulo de revisão bibliográfica, uma série de fenômenos físico-químicos pode ocorrer quando adicionado Mn e Si na composição de um aço Fe-C. Entender a influência de cada pó adicionado na mistura, respectivo ao determinado elemento de liga que se deseja na composição final, é o ponto de partida no desenvolvimento do aço Hadfield.

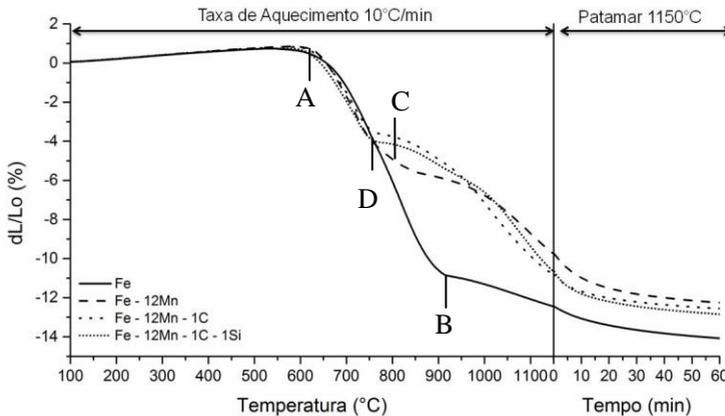
Assim, este estudo inicia com a sinterização em um dilatômetro de algumas composições específicas, apresentadas na Tabela 3. A sinterização no dilatômetro permite acompanhar em tempo real a variação dimensional durante a fase de aquecimento e sinterização térmica, o que auxilia na análise dos fenômenos ocorridos durante a sinterização.

**Tabela 3 –materiais avaliados na etapa A para determinação da influência dos pós na sinterização do aço Hadfield.**

<b>Material</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>
Fe	100%	-	-	-
Fe12Mn	Bal.	12%	-	-
Fe12Mn1C	Bal.	12%	1%	-
Fe12Mn1C1Si	Bal.	12%	1%	1%

A Figura 23 apresenta a variação dimensional, dos quatro materiais, durante a etapa de aquecimento e sinterização isotérmica em 1150 °C (patamar).

Os quatro materiais expandem similarmente até por volta de 600°C, devido unicamente ao efeito da dilatação térmica. A adição de grafita, ferromanganês e ferrosilício pouco influencia no coeficiente de expansão das amostras pré sinterizadas neste início de aquecimento.

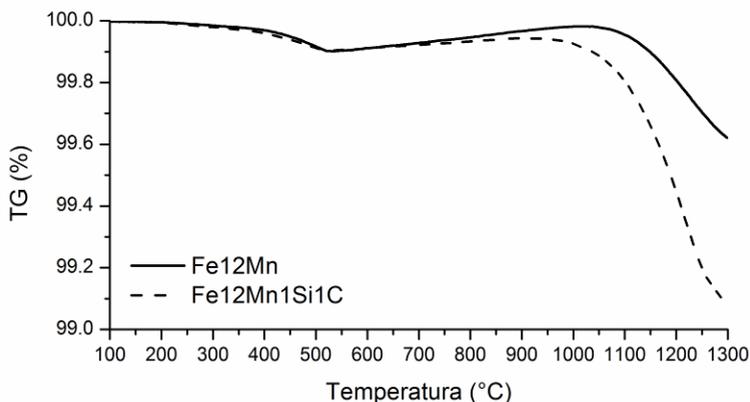


**Figura 23 – curvas de sinterização em dilatômetro utilizadas para investigar a influência dos pós de elementos de liga na formação microestrutural da matriz do aço Hadfield.**

Após cerca de 600 °C, ponto A, o efeito da retração passa a predominar sobre o efeito da dilatação térmica, trocando o sentido de variação dimensional no instante em que a derivada das curvas é nula (ponto de máximo). Novamente, as variações entre ligas neste instante são bem reduzidas e, dificilmente, seria possível associá-las à composição química dos materiais. A priori, o nível de pré-sinterização, atingido durante a extração de ligantes, teria um efeito mais significativo nesta questão de início de retração em baixa temperatura do que a própria composição química.

Independente da composição química, a predominância de retração sobre expansão indica que houve o início da sinterização, ou seja, a formação dos “*necks*” entre as partículas.

Ao realizar o ensaio de termogravimetria, apresentado na Figura 24, nota-se que há perda de massa no intervalo de 350-500 °C, o que, segundo a literatura, está associado à redução via hidrogênio dos óxidos de ferro presentes na superfície das partículas de pó (Hartwig & Schroeder 2012; Hryha & Nyborg 2014). Esta redução ativa a movimentação dos átomos de ferro, permitindo, então, o início da retração.



**Figura 24 - curva de termogravimetria das amostras Fe12Mne Fe12Mn1C1Si.**

As diferenças de variação dimensional entre os quatro materiais, observadas nas curvas de sinterização em dilatômetro da Figura 23, passam a ser significativas no intervalo de 700-1000 °C, devido a transição de fases alfa – gama.

A amostra de ferro puro apresenta a transformação de fases por volta de 910 °C, ponto B, sendo esta transformação evidenciada pela redução da taxa de variação dimensional, oriundo da formação da austenita de menor coeficiente de autodifusão (menor movimentação atômica).

Quando adicionado 12%Mn, no caso da liga Fe12Mn, ocorre à redução da temperatura de transformação de fases para cerca de 800 °C (Ponto C - Figura 23), o que indica que, mesmo em baixa temperatura, ocorre certa difusão de átomos de Mn para o interior da rede cristalina do ferro. Em outras palavras, já existem regiões ou camadas na interface das partículas onde a composição química encontra-se enriquecida com Mn.

De maneira similar, o carbono adicionado na forma de grafita desloca ainda mais para baixo a temperatura de transformação de fases alfa – gama. Em conseqüência, as ligas Fe12Mn1C e Fe12Mn1C1Si (Hadfield) apresentam a transformação de fases por volta de 750 °C (Ponto D - Figura 23), o que praticamente equivale à temperatura prevista no diagrama Ferro-Grafita (740 °C).

Importante salientar que mesmo demonstrando as mudanças na transformação de fases já na rampa de aquecimento, os aços

provavelmente atingem a homogeneidade química apenas em alta temperatura, quando os gradientes químicos são minimizados.

Após cerca de 1000 °C, as ligas contendo carbono apresentam uma maior inclinação (maior taxa de variação dimensional) que os outros dois materiais. Essa maior sinterabilidade está associada à segunda etapa de redução de óxidos, termodinamicamente mais estáveis, agora através de reações predominantemente carbotérmicas, regidas pelo equilíbrio de Boudouard (Hryha & Nyborg 2014). Analisando novamente a Figura 24 é possível ver que a liga Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Si possui uma segunda perda de massa, expressiva, por volta de 1000°C, enquanto que a liga Fe<sub>12</sub>Mn demonstra tal comportamento apenas em 1100°C. Além da diferença de temperatura, a perda de massa é praticamente o dobro na presença de carbono, o que comprova a presença das reações de redução via carbono. Como consequência da provável menor quantidade de óxidos, as superfícies das partículas, isentas de camadas de óxidos, possuem maior coeficiente de autodifusão devido à ligação química do tipo metálica e tendem a apresentar maior taxa de retração.

Ao atingir o patamar de sinterização, a retração total dos materiais contendo elementos de liga, observado nas curvas da Figura 23, é um pouco inferior ao do ferro puro. Isso decorre do fato de o ferro puro permanecer por mais tempo em alta temperatura na forma cúbica de corpo centrado, que apresenta maior coeficiente de autodifusão, quando comparado à estrutura cúbica de face centrada.

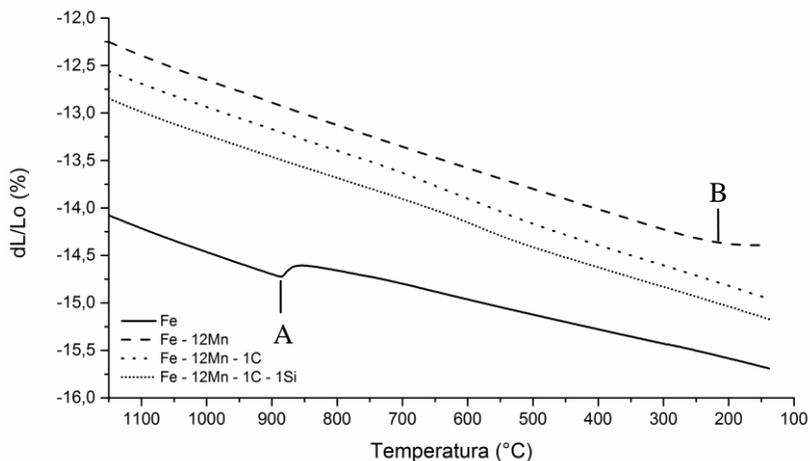
Dentro do patamar de sinterização, em 1150 °C, os quatro materiais apresentam curvas bastante similares e que não permitem afirmar a presença de nenhum outro fenômeno físico-químico, a não ser a contínua retração, proveniente da eliminação, coalescimento e arredondamento dos poros.

A Figura 25 apresenta o comportamento dos mesmos quatro materiais durante o resfriamento, logo após o patamar de sinterização. O Fe puro apresentou a transformação de fases gama → alfa por volta de 900 °C – ponto A, gerando uma microestrutura final totalmente ferrítica, conforme evidenciado pela análise microestrutural da Figura 26a.

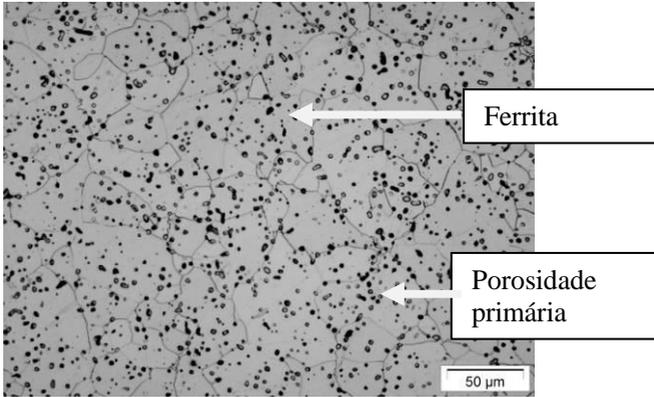
Ainda a respeito das curvas de resfriamento da Figura 25, a liga Fe<sub>12</sub>Mn apresentou uma inflexão por volta de 200 °C – ponto B, que está associada à transformação austenita → martensita. Conforme descrito na revisão bibliográfica, entre 5-25% de Mn, a martensita formada é multifásica (cúbica e tetragonal). A análise microestrutural apresentada na Figura 26b, revela esta estrutura martensítica.

Por último, as ligas contendo carbono não apresentam inflexões, associadas à transformação de fases, nas curvas da Figura 25, o que é

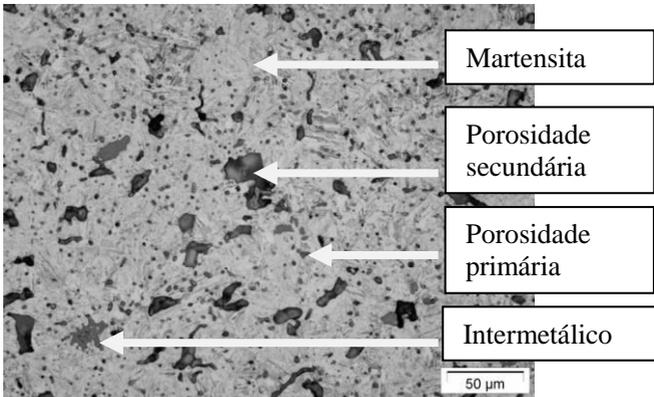
um primeiro indicativo da manutenção da austenita em temperatura ambiente. Ao analisar a microestrutura de ambas as ligas, Figura 26c-d, pode-se identificar a presença de uma fase única no centro dos grãos e uma fase secundária nos contornos de grão, que sugerem ser, respectivamente, austenita e carbonetos.



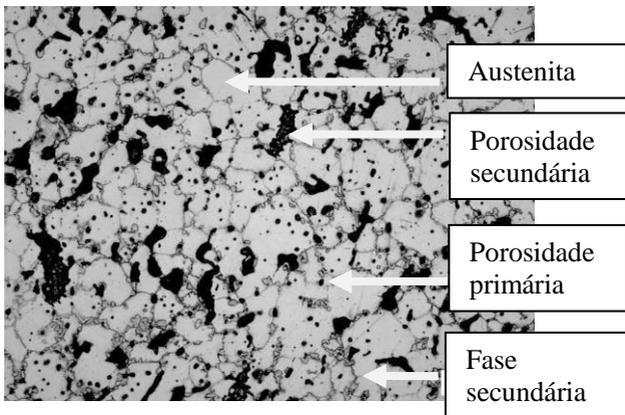
**Figura 25 – variação dimensional dos materiais processados na etapa A durante o resfriamento.**



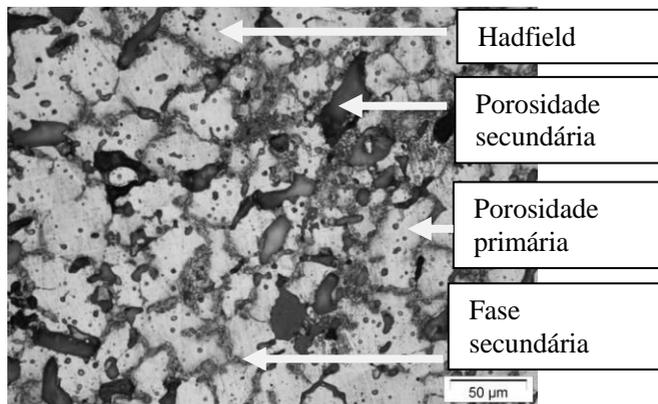
**- a -**



**- b -**



**- c -**

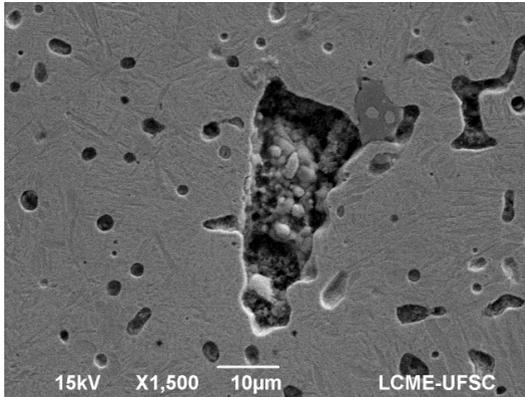


**Figura 26 – microestruturas obtidas no estudo da influência dos pós de elementos de liga. a) Fe puro. b) Fe12Mn. c) Fe12Mn1C. d) Fe12Mn1C1SiC.**

Antes de iniciar a discussão microestrutural do aço Hadfield, é importante comentar sobre outros dois constituintes presentes nas três amostras contendo Mn. O primeiro deles é a presença de porosidade secundária (poros maiores e irregulares), enquanto que o segundo refere-se a compostos intermetálicos.

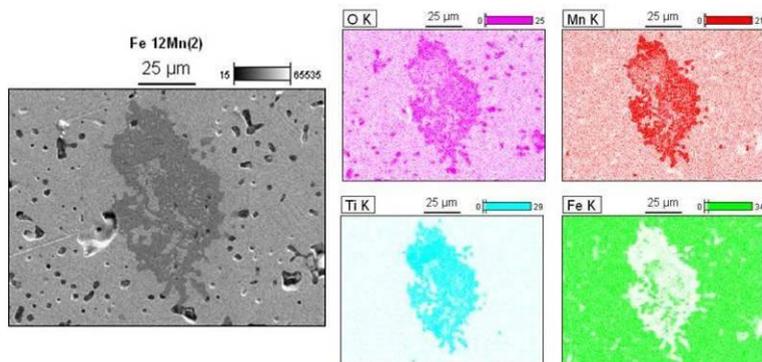
A porosidade secundária, evidenciada na Figura 27, é originária da dissolução das partículas de ferromangânês, que são relativamente grandes, se comparadas às partículas de ferro carbonila. O mecanismo de formação destes poros pode ser explicado da seguinte forma; No estado  $t = 0$ , a temperatura ainda é baixa e o fluxo de matéria praticamente nulo. Em um determinado tempo  $t = 1$ , o processo de difusão é ativado pela temperatura e pelo potencial químico, existente entre as partículas de ferro e ferromangânês (gradiente químico entre Fe e Mn). Como alternativa para atingir o equilíbrio termodinâmico, a tendência é que átomos comecem a migrar da região rica em Mn para dentro da rede cristalina do Fe. Na medida em que átomos de Mn deixam a partícula de ferromangânês, ficam para trás vazios na rede cristalina, que tendem a se agrupar e coalescer (redução de energia superficial), gerando poros secundários, num estado  $t = 3$ . Por fim, já dentro do patamar de sinterização, os poros maiores incorporam os poros menores, tornando-se predominantes na microestrutura à base de Mn.

Provavelmente, com pó de ferromanganês com tamanho de partícula menor, haveria poros secundários menores. Infelizmente não foi encontrado pó de FeMn com estas características para confirmar tal efeito e a moagem do presente pó de ferromanganês foi descartada, devido à possibilidade deste processo aumentar o teor de oxigênio no pó (maior área superficial das partículas), o que poderia prejudicar ainda mais a sinterização da matriz de composição de aço Hadfield.

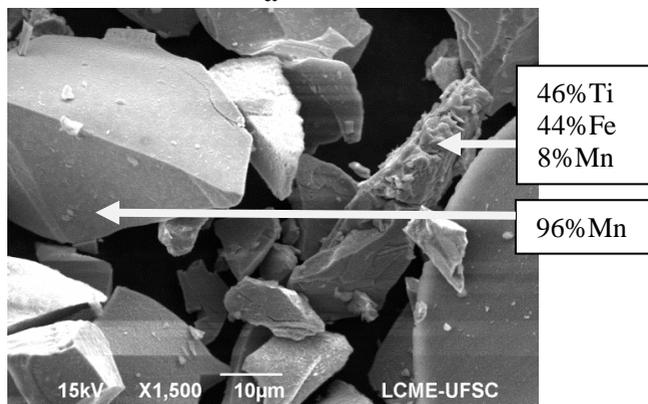


**Figura 27 – microestrutura evidenciando a porosidade secundária formada devido a dissolução das partículas de ferromanganês.**

Já os compostos intermetálicos observados nas microestruturas com Mn, evidenciados na Figura 28a, estão associados a partículas ricas em Mn,Ti,O, contidas inicialmente como impurezas no pó de ferromanganês. A análise de MEV + EDX, Figura 28b, permite identificar a partícula de ferromanganês (aspecto facetado e textura lisa) e a partícula contaminante (aspecto mais irregular e textura rugosa). Provavelmente são alguns compostos, oriundos da matéria prima usada na fabricação do pó.



- a -



- b -

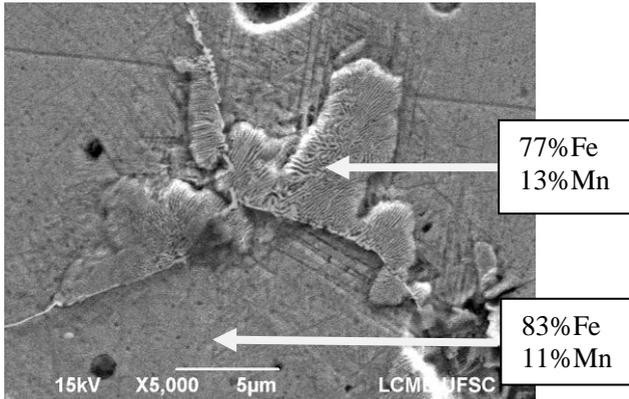
**Figura 28 – intermetálico presente na microestrutura dos aços contendo Mn. a) Análise química mostrando que o intermetálico é formado preferencialmente por O, Mn, Ti. b) Imagem de MEV do pó de ferromanganês mostrando a contaminação com Ti existente originalmente no pó.**

Outro constituinte observado tanto nas ligas Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C e Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Si são os carbonetos em contorno de grão, conforme mostrado por microscopia eletrônica na Figura 29.

Estes carbonetos também foram encontrados no aço Hadfield sinterizado desenvolvido por Cazzolli et al. (2012), sendo que a solução para a eliminação dos mesmos foi obtida apenas através de tratamento térmico de austenitização seguido de têmpera.

A análise química, mostrada na Figura 29, revela que o carboneto possui composição similar a da matriz metálica e sua formação está

associada, principalmente, à quantidade de carbono, que satura na região próxima ao contorno de grão e a taxa de resfriamento imposta no processo de fabricação do material (Kuyucak et al. 2004).



**Figura 29 – imagem de MEV evidenciando carbonetos em contorno de grão. Composição química expressos em %massa.**

Portanto, a partir deste primeiro ciclo de testes, foi possível identificar os seguintes efeitos na formação microestrutural do aço Hadfield:

- Porosidade secundária
- Intermetálicos
- Carbonetos em contorno de grão

Parte destes efeitos deve-se à seleção da matéria prima, a qual não é alterada no restante do trabalho e, parte, às variáveis do processo de sinterização.

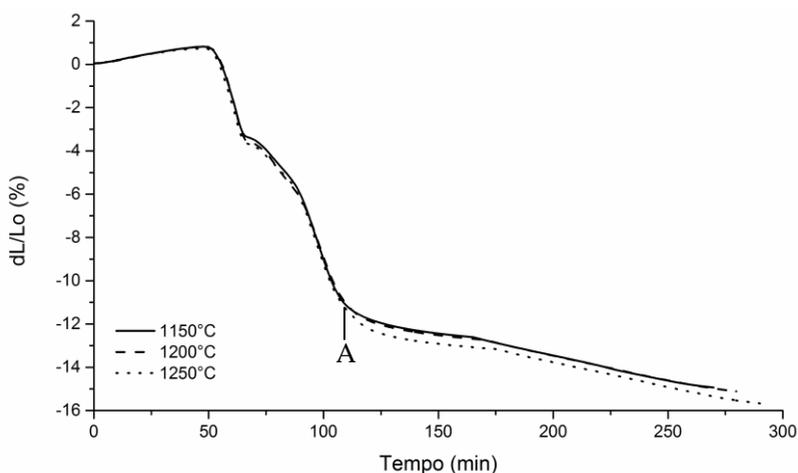
A matéria prima não foi alterada devido a dificuldade de encontrar comercialmente pó de ferromanganês de baixo teor de Mn e pequeno tamanho de partícula. O ideal seria fabricar o próprio pó, de acordo com as especificações observadas como promissoras para a solução destes defeitos observados ao longo desta seção.

No capítulo seguinte, o efeito dos parâmetros temperatura isotérmica, atmosfera do forno e taxa de resfriamento são discutidos.

## 4.1.2. Influência dos parâmetros de sinterização na formação microestrutural

### 4.1.2.1. Temperatura Isotérmica

A sinterização da liga Hadfield ( $\text{Fe}_{12}\text{Mn}_{1}\text{C}_{1}\text{Si}$ ) foi também estudada no dilatômetro em duas outras temperaturas, 1200 °C e 1250 °C. Os resultados de variação dimensional  $dL/L_0$  em função do tempo de processo, para estas duas novas temperaturas, são comparados com a curva obtida anteriormente à 1150 °C, conforme mostrado na Figura 30.



**Figura 30 – curvas de sinterização em dilatômetro do estudo da influência da temperatura de sinterização sobre a formação microestrutural da matriz do aço Hadfield.**

A única possível diferença entre as três curvas, ainda que bastante moderada, está no início do patamar de sinterização, por volta de 110 minutos – ponto A, onde a liga sinterizada a 1250 °C apresenta uma retração levemente superior às demais. Conforme observado na Tabela 4, a densidade das amostras é bastante similar após a sinterização, não sendo possível afirmar que exista alguma diferença entre os grupos, baseando-se apenas no resultado individual de uma única amostra por grupo. Ou seja, não é possível dizer que a maior retração, observada no dilatômetro, está associada à redução de volume de poros.

**Tabela 4 – densidade das amostras de aço Hadfield sinterizadas em diferentes temperaturas isotérmicas**

Temperatura de Sinterização	Densidade do sinterizado
1150 °C	6,61 g/cm <sup>3</sup>
1200 °C	6,59 g/cm <sup>3</sup>
1250 °C	6,62 g/cm <sup>3</sup>

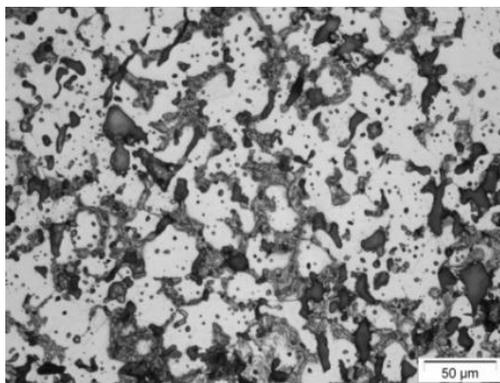
Outros efeitos poderiam estar contribuindo também para essa maior retração em 1250 °C, como, por exemplo, uma formação mais intensa de fase líquida transiente ou, até mesmo, permanente, que possuem diferentes coeficientes de difusão do que as fases sólidas. A formação de fase líquida em sistemas Fe-Mn-C-Si foi estudada anteriormente por Klein et al. (1985).

A Figura 31a-c apresenta a análise microestrutural das amostras sinterizadas nas três condições de temperatura. A amostra da condição 1250 °C mostra algumas diferenças em relação às demais e que, possivelmente, estão relacionadas à maior retração, mostrada na curva do dilatômetro, Figura 30.

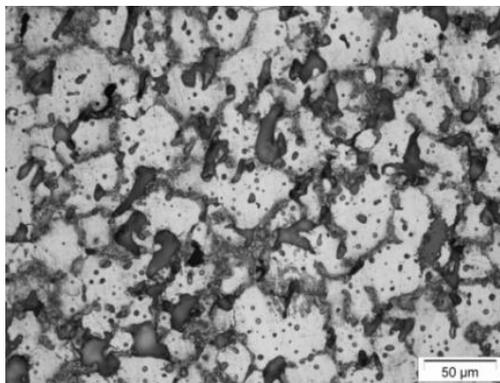
A primeira diferença está no formato dos poros secundários, evidenciado no canto direito superior da Figura 30c, ao qual tende a ser mais arredondado quando sinterizado em 1250 °C. Este efeito é esperado, no ponto de vista do equilíbrio termodinâmico, uma vez que superfícies arredondadas possuem menor energia livre de superfície (menor área de superfície). Além de permitir maior mobilidade atômica no sólido a 1250 °C, também existe, nesta temperatura, algumas regiões com fase líquida, conforme previsto no diagrama de fases da Figura 11 e da própria literatura (Klein et al. 1985). É uma característica da sinterização com fase líquida a presença de poros bem arredondados (German et al. 2009).

Outra diferença evidenciada a 1250 °C é o maior crescimento de grão austenítico, sendo visível o aumento do livre caminho médio dos contornos de grão contendo carbonetos. Novamente, este efeito é explicado pela termodinâmica através da redução da energia livre existente nos contornos de grão.

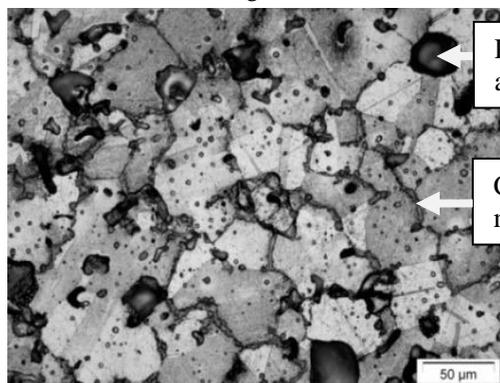
Enquanto os grãos tendem a aumentar de tamanho, a rede de carbonetos parece mais fina com o aumento da temperatura. Uma possível explicação para isto está relacionada à melhor homogeneização química em alta temperatura, o que diminui a concentração de soluto nos contornos de grão.



- a -



- b -



- c -

Figura 31 – microestruturas obtidas no estudo da influência da temperatura de sinterização. a) 1150 °C. b) 1200 °C. c) 1250 °C.

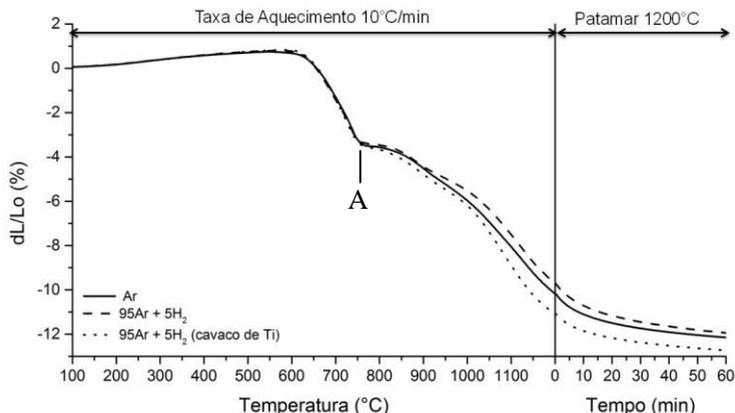
Não foi possível identificar alguma alteração microestrutural e química na superfície das amostras através de análise de MEV + EDX. Um dos fenômenos, possíveis de ocorrer nestes materiais, era a sublimação de átomos de Mn, devido à pressão de vapor, o que, por consequência, reduziria a concentração deste elemento na superfície. Provavelmente o baixo fluxo de gás, utilizado neste ciclo, contribuiu para evitar a perda maior de átomos de Mn da superfície.

Pode-se dizer, portanto, que a temperatura de sinterização tem pequena influência na formação das fases presentes na microestrutura do aço Hadfield Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Si. Em 1250 °C ela favorece ao arredondamento dos poros, via fase líquida e ao crescimento de grão austenítico. Assim sendo, foi definida a temperatura intermediária de 1200 °C para o restante dos experimentos.

#### 4.1.2.2. Atmosfera de sinterização

Os resultados apresentados até então foram realizados em atmosfera de argônio com 5% de hidrogênio e, ainda, com a presença de cavaco de titânio próximo à amostra a ser sinterizada (sem contato). O Ti é usado, neste caso, como material de sacrifício, para ser ele o elemento de maior potencial de oxidação ao invés do Si e Mn, presentes na composição do aço Hadfield. Quando se pensa em processo industrial, o uso do elemento de sacrifício é naturalmente um custo e complexidade a mais no processo, logo, é de interesse avaliar a possibilidade de não utilizá-lo. Além disto, o efeito da atmosfera inerte também foi avaliado, para entender o efeito do hidrogênio na sinterização do aço Hadfield.

A Figura 32 apresenta a variação dimensional da liga Hadfield (Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Si) quando sinterizada nas três condições de interesse. Não foram identificadas alterações significativas no comportamento das curvas, havendo apenas diferença moderada nas taxas de retração, observado pela inclinação das curvas, a partir da transformação de fases alfa → gama, logo após 740 °C – ponto A.

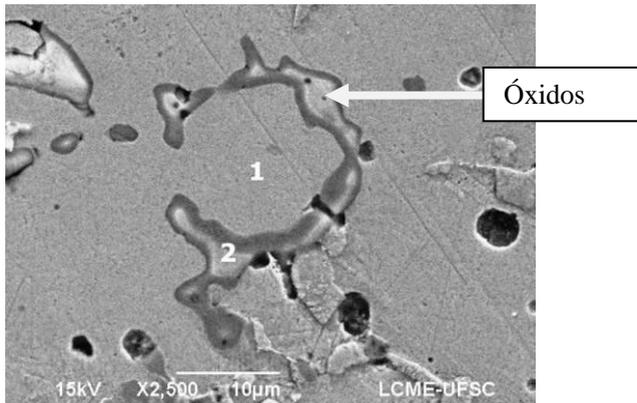


**Figura 32 – curvas de sinterização no dilatômetro do estudo da influência da atmosfera de sinterização sobre a formação microestrutural da matriz do aço Hadfield.**

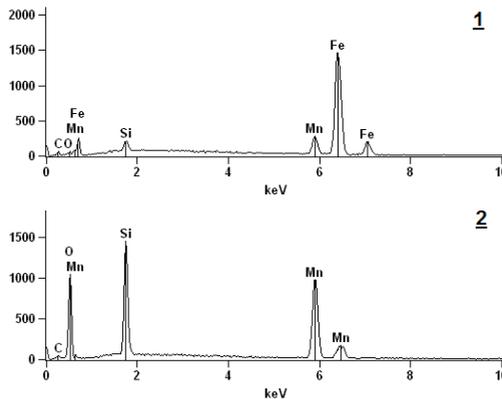
Óxidos, mostrados na Figura 33a, foram observados via MEV em maior quantidade nas ligas sem a utilização de Ti como material de sacrifício para purificar a atmosfera, principalmente na amostra sinterizada em argônio puro. Através da análise de EDX, mostrada na Figura 33b, é possível identificar um pico elevado de oxigênio no ponto 2 da imagem, o que confirma a formação de óxidos de Si/Mn.

Hryha & Nyborg (2014) propõem um modelo que explica a formação de óxidos similares em ligas contendo Cr/Mn. O modelo explica a formação do “neck” entre as partículas, correlacionando com os mecanismos de redução de óxidos e, levando em consideração, a estabilidade termodinâmica e a presença/atividade de diferentes agentes redutores. Quando da presença de hidrogênio, parte dos óxidos de ferro presentes na superfície dos pós é eliminado já em baixa temperatura, sendo facilmente removido do interior da amostra através da porosidade, ainda, bastante comunicante ( $H_2O_{vapor}$ ). O restante destes óxidos é removido através das reações carbotérmicas, em temperatura mais alta, normalmente, após 800 °C. Com o fechamento da porosidade, o oxigênio acaba permanecendo no interior da amostra, oxidando as regiões com maior concentração de elemento de liga, no caso, o contorno de grão. Quando da ausência de hidrogênio, a redução dos óxidos ocorre apenas em alta temperatura e no mesmo intervalo em que está ocorrendo o fechamento da porosidade. Por consequência, ocorre a

tendência de haver maiores inclusões de óxidos em contorno de grão, quando sinterizado este tipo de material em atmosfera inerte.



- a -



- b -

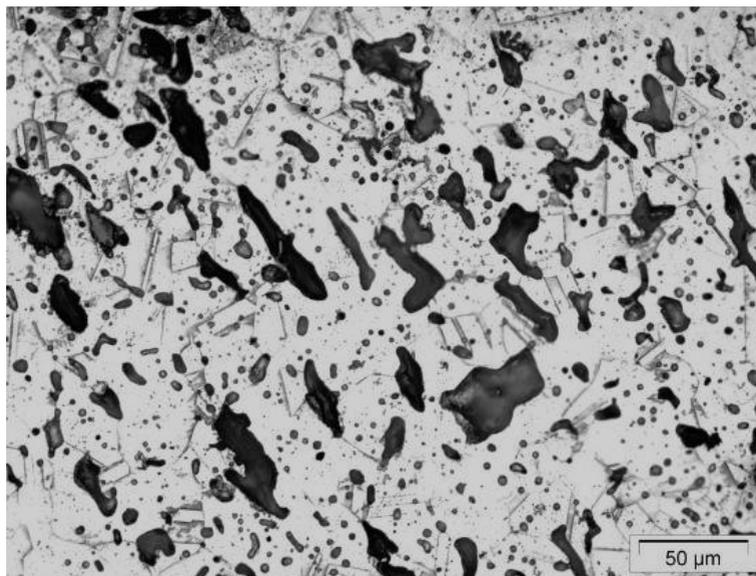
**Figura 33 – Análise de óxidos presente no aço Hadfield sinterizado em argônio puro. a) imagem MEV. b) análise química de EDX.**

Além de afetar a sinterabilidade da liga, visto ser uma barreira para a formação e crescimento do “neck”, estas inclusões podem comprometer o desempenho mecânico dos aços Hadfield. A priori, a presença de hidrogênio parece ser importante para evitar este efeito. Além disto, o cavaco de Ti ajuda a mitigar ainda mais a probabilidade de oxidação. Portanto, para os demais ciclos de processamento foi mantida a atmosfera argônio com 5% de hidrogênio e o uso de cavaco de Ti.

#### 4.1.2.3. Taxa de resfriamento

Como observado no primeiro capítulo de discussão dos resultados, existe a forte tendência à precipitação de carbonetos em contorno de grão nos aços Hadfield. Até então, todos os testes realizados haviam considerado a taxa de resfriamento do forno a 10 °C/min, o que é facilmente reproduzido em fornos industriais. Neste capítulo, é adicionado o teste realizando o resfriamento a uma taxa de 50 °C/min, a qual é a máxima taxa de resfriamento recomendada pelo fabricante do dilatômetro.

Ao analisar a microestrutura resultante, mostrada na Figura 34, é possível identificar claramente a eliminação dos carbonetos no contorno de grão, restando apenas a porosidade e as inclusões de intermetálicos, provenientes da contaminação do pó.



**Figura 34 – microestrutura resultante do ciclo de sinterização no dilatômetro com taxa de resfriamento de 50 °C/min.**

Apesar de aparentemente viável do ponto de vista do dilatômetro, a eliminação dos carbonetos quando aumentado o tamanho do forno e do lote de amostras por batelada, ou seja, a carga térmica a ser resfriada, provavelmente será mais complexa, mesmo com taxas de resfriamento

da ordem dos 50 °C/min. Neste caso, muito provavelmente, a única alternativa para eliminação dos carbonetos seria o uso de tratamento térmico, conforme discutido por Kuyucak et al. (2004).

Visivelmente existe uma tendência de diminuir a quantidade e até eliminar a presença de carbonetos no contorno de grão quando a taxa de resfriamento é aumentada. Para os demais testes, foi mantida a taxa de 50 °C/min no resfriamento.

#### 4.2. ETAPA B - OBTENÇÃO DE GRAFITA NO VOLUME DE AÇOS HADFIELD SINTERIZADOS

A formação de grafita, através da dissociação de SiC, é um processo termodinâmico complexo e fortemente dependente das diversas reações que podem ocorrer enquanto o sistema tenta atingir o seu estado final de equilíbrio. As reações podem ser previstas utilizando dados termodinâmicos e diagramas de fases dos sistemas metalúrgicos específicos, além do controle do potencial químico de todas as espécies presentes na atmosfera de sinterização. O conhecimento necessário para equacionar estas reações, caso seja interesse do leitor, está presente em Klein et al. (2015).

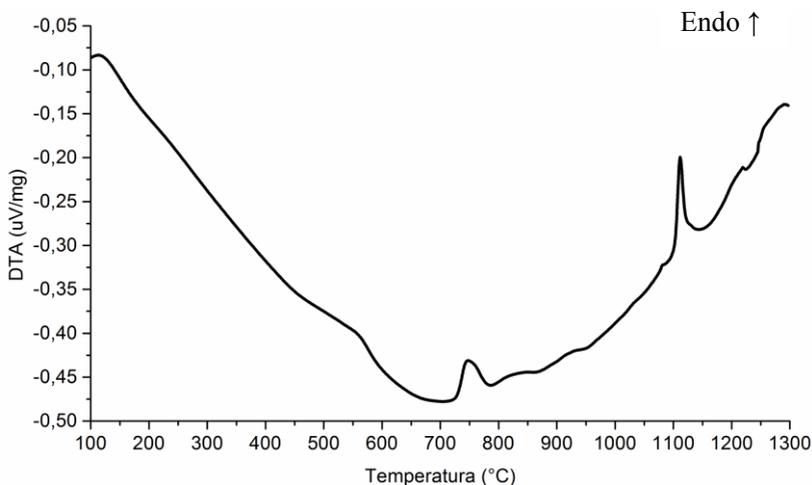
Em todo o caso, as reações que podem ocorrer são dependentes da composição química do sistema proposto e das variáveis do processo de sinterização. Para a correta compreensão do mecanismo de geração de grafita dentro do aço Hadfield é fundamental entender a influência destes aspectos. Nos dois capítulos a seguir são avaliados os impactos de alterações de temperatura e tempo de sinterização quando adicionado SiC na composição do material e, ainda, a influência do teor de SiC e Mn.

##### 4.2.1. Efeito da temperatura e tempo de sinterização na formação microestrutural

A grafita é gerada no interior do aço Hadfield a partir da troca do pó de ferrosilício por carboneto de silício. Conforme descrito no procedimento experimental, a quantidade de SiC foi estabelecida inicialmente em 5% em massa, procurando manter o teor total de carbono da liga acima de 2% de C, o qual é aproximadamente o limite de solubilidade do mesmo na austenita. Comparado ao aço Hadfield, desenvolvido na fase A, têm-se, portanto, aumento dos teores de C e Si neste aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC.

Isto significa, em outras palavras, que a liga submetida ao processo de sinterização é diferente da liga da matriz do aço Hadfield desenvolvido na etapa A, o que implica na necessidade de estabelecer um novo patamar de temperatura e tempo de sinterização isotérmica. Ambos os parâmetros são fundamentais para evitar a formação de fase líquida durante a sinterização, além é claro, de estabelecer a melhor relação entre a geração de grafita, a dissolução de carbono na matriz metálica e, ainda, a formação de possíveis outros novos compostos.

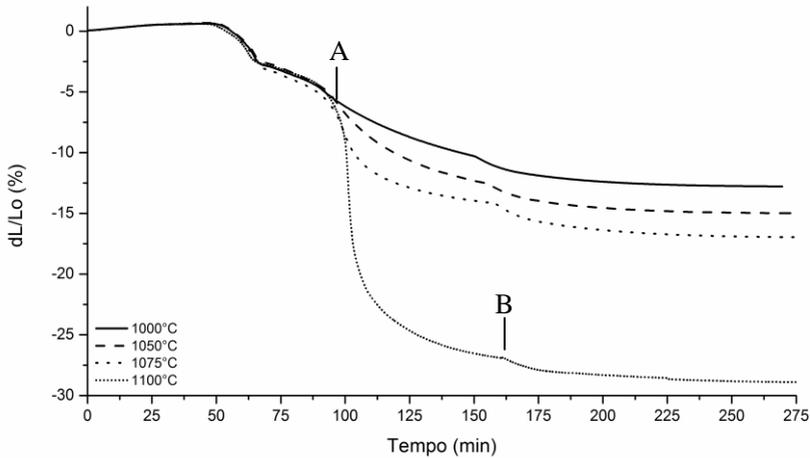
A Figura 35 apresenta a análise térmica diferencial desta liga Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC, onde é identificado o pico de formação de fase líquida logo após 1100 °C. A partir deste resultado, o estudo de sinterização no dilatômetro foi delimitado em 1100 °C.



**Figura 35 – análise térmica diferencial da amostra Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC.**

A Figura 36 apresenta as curvas de variação dimensional em função do tempo, referente à rampa de aquecimento, patamar isotérmico e rampa de resfriamento da liga Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC, sinterizada no dilatômetro em 4 níveis de temperatura isotérmica.

Diferenças significativas ocorrem apenas após 1000 °C - ponto A, onde a condição 1000 °C entra em patamar e as demais continuam em processo de aquecimento até sua determinada temperatura de sinterização isotérmica. A consequência desta diferença de ciclo térmico é o início do patamar de sinterização com níveis distintos de retração para cada condição de teste.



**Figura 36 – curvas de sinterização no dilatômetro do aço Fe12Mn1C5SiC em diferentes temperaturas isotérmicas. Ponto A e B equivalem, respectivamente, ao início do patamar a 1000 °C e o fim do patamar a 1100 °C.**

A derivada das curvas  $dL/Lo(t)$  ou de forma mais simples, a inclinação destas curvas, refere-se à taxa de variação dimensional em função do tempo. Portanto, ao observar a inclinação destas curvas logo após atingirem seus respectivos patamares isotérmicos, por volta de 100 minutos, percebe-se que quanto mais alta a temperatura, maior a taxa de retração. Este efeito é explicado pela diferença no coeficiente de difusão  $D$ , ao qual é exponencialmente afetado pela temperatura, conforme equação,

$$D = D_0 \exp(-Q_d/RT)$$

onde  $D_0$  é uma constante pré exponencial independente da temperatura,  $Q_d$  a energia de ativação para a difusão,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. Portanto, quanto maior a temperatura, maior o coeficiente de difusão e, normalmente, maior a taxa de sinterização.

A elevada taxa de retração observada na amostra sinterizada a 1100 °C, somada ao valor absoluto de retração de praticamente 30% ao término do resfriamento, sugerem a formação de fase líquida permanente durante a sinterização, que potencializa a densificação do material via preenchimento do esqueleto poroso com o líquido de alta

permeabilidade. Essa elevada retração deve-se também a fluência do sólido em alta temperatura, muito provavelmente devido à redução de sua resistência ao fluxo plástico, causado pela fase líquida permanente.

Importante salientar que não ocorre a fusão completa do material, caso contrário não seria possível continuar a medir a variação dimensional linear do sólido até o final do experimento, pois a haste do dilatômetro chegaria ao final do seu curso.

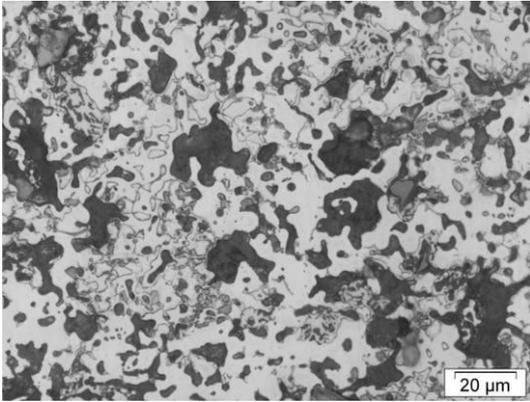
Na Figura 36 também é possível observar que, durante a etapa de resfriamento após aproximadamente 160 min – ponto B, não há troca de fases em nenhuma das condições avaliadas, sugerindo a estabilização da matriz austenítica em temperatura ambiente, independentemente da temperatura de sinterização adotada.

O resultado microestrutural dos quatro ciclos de sinterização é apresentado na Figura 37a-d. As amostras sinterizadas em 1000 °C e 1050 °C são muito parecidas do ponto de vista microestrutural, o que já era esperado visto a similaridade das curvas de sinterização no dilatômetro. A principal diferença entre elas é a notável redução dos poros menores devido ao aumento da temperatura.

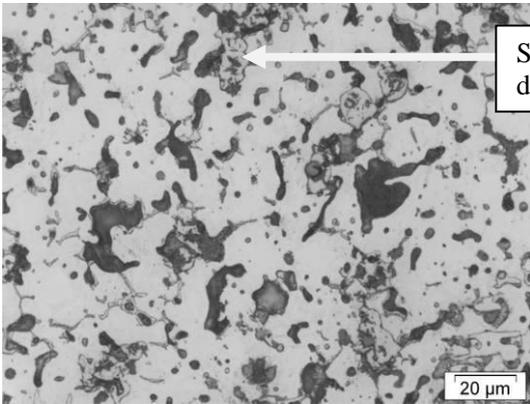
A análise no microscópio eletrônico de varredura, apresentada na Figura 38, mostra que em 1050 °C as partículas de SiC ainda estão visíveis no interior do material, ou seja, que a taxa de dissociação do SiC na matriz metálica ainda é relativamente baixa nesta temperatura. Do ponto de vista atômico, a energia disponibilizada para a ruptura das ligações covalentes do SiC e movimentação dos átomos livres de Si e C foi pouco efetiva a 1050 °C. Trabalhos anteriores do grupo (Binder 2009; Binder et al. 2010) mostraram, por análise de difração de raios X, que a partir de 1050 °C é observado a presença de grafita em um aço Fe<sub>0.6</sub>C<sub>3</sub>SiC, caracterizando o início do processo de dissociação.

A microestrutura da amostra sinterizada a 1075 °C, apresentada na Figura 37c, difere das outras duas de menor temperatura basicamente devido à formação de uma fase secundária relativamente espessa em alguns contornos de grão.

Pelo alto valor de microdureza, resumido no boxplot da Figura 39, é possível sugerir que esta fase secundária está associada a uma transformação eutética ou eutetóide presente no sistema Fe-Mn-Si-C.

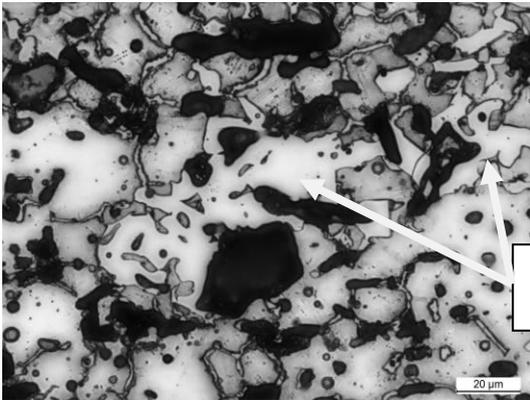


- a -



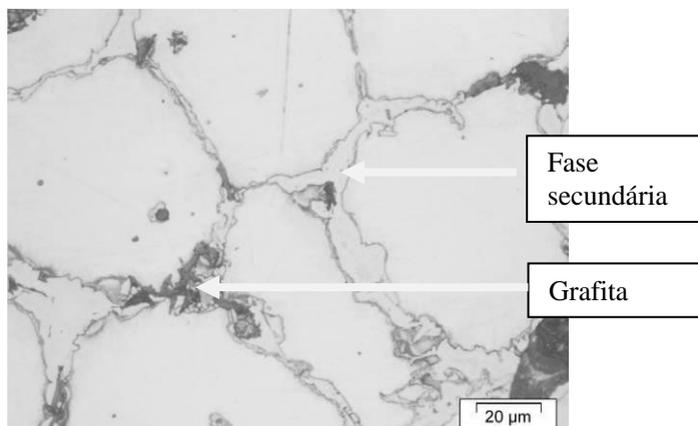
SiC não dissociado

- b -



Fase secundária

- c -



- d -

Figura 37 – microestrutura do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC em diferentes temperaturas de sinterização. a) 1000 °C. b) 1050 °C. c) 1075 °C. d) 1100 °C.

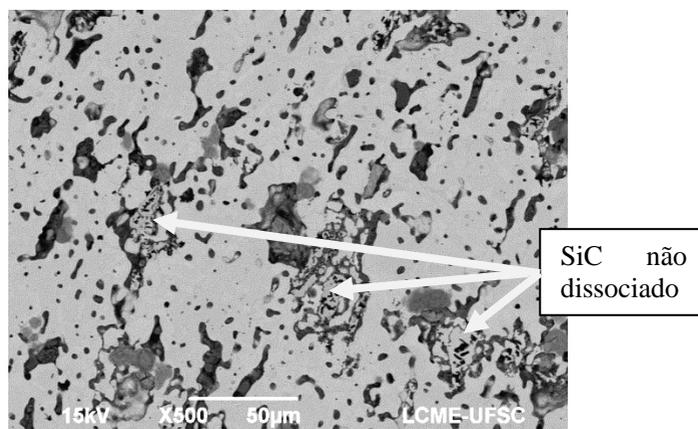
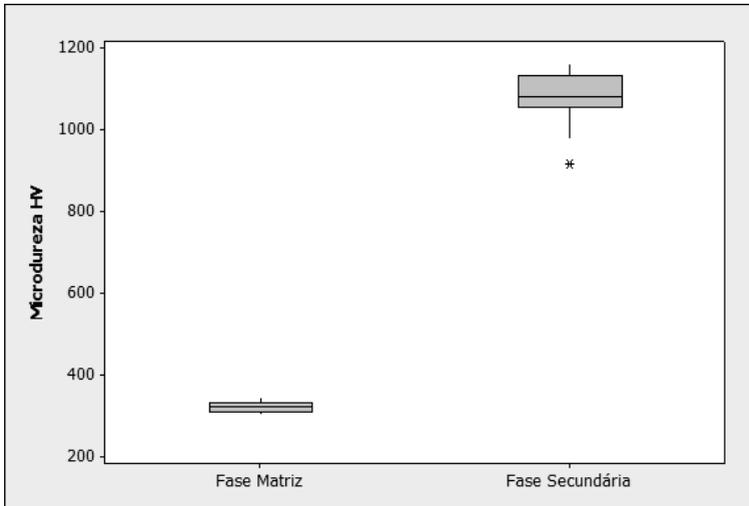


Figura 38 – imagem de MEV evidenciando partículas de SiC não dissociadas a 1050 °C.



**Figura 39 – análise de boxplot mostrando as diferenças de microdureza Vickers entre a fase matriz e a fase secundária na liga Fe12Mn1C5SiC processada em 1075 °C.**

No caso eutetóide, estes carbonetos são formados durante o resfriamento lento, sendo que a cinética de formação segue a típica curva C de tempo – temperatura - transformação, com o ponto de maior crescimento por volta de 600-650 °C (Kuyucak et al. 2004). Este é provavelmente o mecanismo predominante nas regiões onde o teor de C é mais baixo, similar ao ponto eutetóide do sistema Fe-C.

No caso eutético, assume-se a possibilidade de existir a 1075 °C algumas regiões com fase líquida e que, durante o resfriamento, ocorra uma transformação eutética, ou seja, o líquido se transformando em dois sólidos, sendo um deles os carbonetos de elevada dureza.

Gómez-Acebo et al. (2003) demonstraram a possibilidade de fase líquida em 1077 °C, quando da presença de 30% de Mn. Uma vez que o pó de ferromangânês possui cerca de 90% de Mn, em algum momento da etapa de sinterização o sistema estará passando pela composição do eutético, o que explicaria a formação de fase líquida.

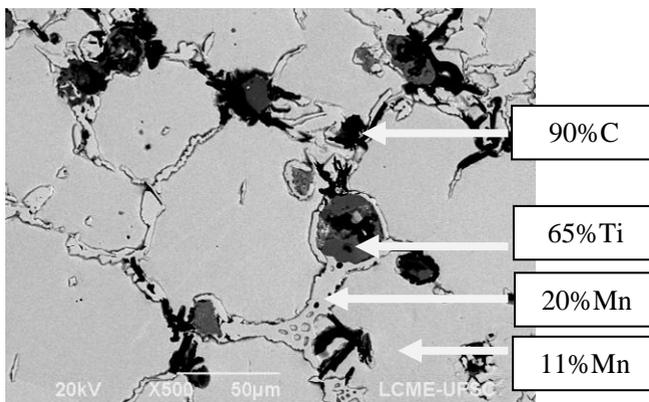
Assim, esta fase secundária proveniente de uma reação eutética estaria associada a regiões com maior teor de C do que o ponto eutetóide. Efeito similar é observado no sistema Fe-C na formação da ledeburita no ferro fundido branco.

É importante salientar a hipótese de ocorrer ambas as estruturas, eutetóide e eutética, no mesmo material, uma vez que a formação microestrutural não ocorre em condições de equilíbrio químico.

Por último, o material sinterizado a 1100 °C é bastante diferente dos demais, conforme evidenciado na Figura 37d. A porosidade é drasticamente reduzida pela fase líquida permanente, o que explica a alta retração do material durante a sinterização. Novamente a rede de fase secundária é encontrada ao longo do contorno de grão, neste caso, fortemente associado à solidificação da fase líquida durante o resfriamento.

Apesar da formação da fase secundária no contorno de grão, o que não é desejado no modelo microestrutural destes materiais, os depósitos de grafita são observados no volume do material e, em particular, dentro da rede de fase secundária. A análise de elétrons retro espalhados conjunta com a análise química no microscópio eletrônico de varredura, mostrado na Figura 40, comprova que as regiões escuras representam os depósitos de grafita.

A análise química mostra ainda a presença das partículas à base de Ti (regiões acinzentadas), proveniente da contaminação do pó de ferromanganês e já discutida no capítulo de resultados da etapa



**Figura 40 – análise de elétrons retro espalhados e composição química das fases do aço Fe12Mn1C5SiC sinterizado a 1100 °C por 60 min.**

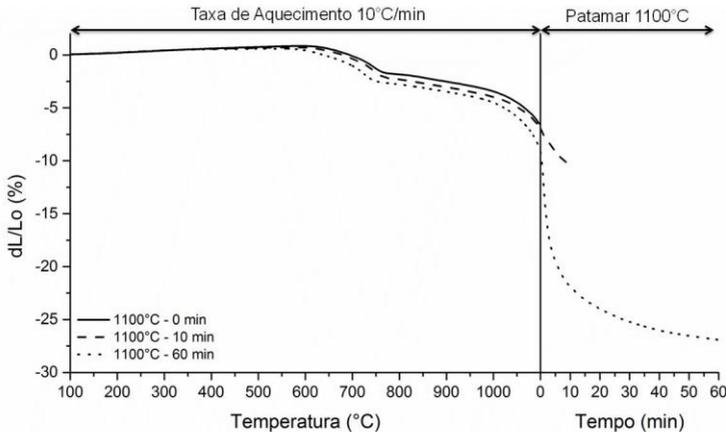
A Figura 40 mostra ainda que a grafita situa-se predominantemente no interior da fase secundária, sugerindo que a mesma tenha sido precipitada através do líquido, similar ao observado nos ferros fundidos. Isto implica que, não necessariamente, a grafita originária da dissociação do SiC está sendo mantida no volume destes

materiais. Mais evidências deste efeito são apresentadas nos resultados e discussões da etapa C.

Apesar da evidente presença de grafita nesta última condição sinterizada a 1100 °C por 60 min, este tipo de microestrutura não está de acordo com o modelo conceitual. Primeiramente, a presença da fase líquida certamente consome boa parte da grafita, a qual deveria permanecer na forma livre e disponível para servir como lubrificante sólido. O teor de grafita seria potencialmente superior se a fase líquida fosse eliminada ou, pelo menos, reduzida.

Além disto, a fase líquida faz com que exista uma rede contínua de fase secundária de elevada dureza no contorno de grão, que pode vir a comprometer o desempenho mecânico do material.

Portanto, uma nova série de experimentos foi realizada procurando entender alternativas para redução da fase líquida. A temperatura foi fixada em 1100 °C e o tempo de patamar reduzido para 10 min e, posteriormente, em um terceiro experimento, eliminado o patamar isotérmico. A Figura 41 mostra a variação dimensional em função do tempo total de ciclo, desde a rampa de aquecimento até ao final do resfriamento.



**Figura 41 – curvas de sinterização no dilatômetro do aço Fe12Mn1C5SiC à 1100 °C em diferentes intervalos de tempo de sinterização.**

É possível observar que o nível de retração tem forte relação com o tempo em que o material permanece no patamar a 1100 °C, o que em outras palavras está relacionado ao tempo necessário para a formação da

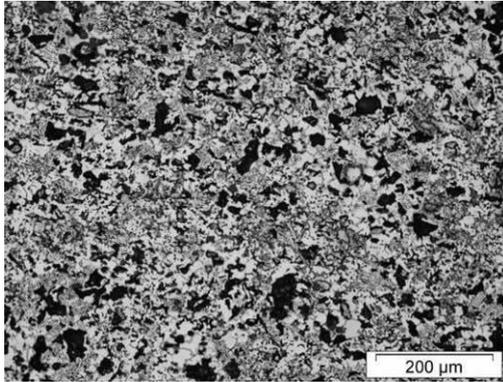
fase líquida e a consequente penetração da mesma pelo esqueleto poroso. Além disto, têm-se ainda o efeito de fluência contribuindo para a retração do material, no caso de sinterização por 60 minutos.

A Figura 42a-c apresenta as microestruturas resultantes dos ciclos de sinterização a 1100 °C com os diferentes níveis de tempo de patamar isotérmico. A amostra processada sem patamar apresenta uma microestrutura bastante heterogênea, característica de um sistema fora do equilíbrio químico e, possivelmente, com algumas poucas regiões onde a concentração de soluto é mais elevada. Outra característica intrínseca de materiais sinterizados sem patamar isotérmico é a elevada quantidade de poros pequenos, ao qual não tiveram tempo suficiente para coalescer.

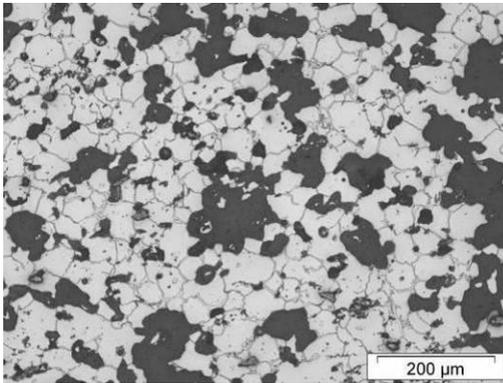
Com apenas 10 minutos de patamar em 1100 °C observa-se uma mudança significativa da microestrutura final, principalmente em termos de coalescimento dos poros (redução de energia livre de superfície), homogeneização química da matriz metálica (redução do potencial químico) e formação de uma fase secundária no contorno de grão, associada à solidificação da fase líquida permanente.

A título de comparação, a Figura 42c mostra novamente a microestrutura da amostra sinterizada por 60 minutos a 1100 °C, onde fica evidente a quase eliminação da porosidade. Os poros remanescentes, com característica arredondada, são uma segunda evidência de fase líquida permanente durante o patamar de sinterização, sendo explicado também pela redução da energia livre de superfície das paredes do poro.

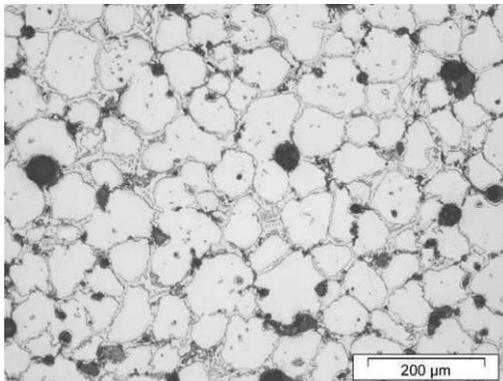
Como não foi possível obter a microestrutura prevista no modelo microestrutural quando tratado termicamente estes materiais a 1100 °C, mesmo reduzindo o tempo de patamar, a nova estratégia foi avaliar a redução da temperatura para 1075 °C e aumentar o tempo de patamar. A alternativa buscava minimizar a formação de fase líquida através da redução da temperatura e garantir um tempo suficientemente grande para que ocorra a precipitação da grafita. As novas curvas de sinterização em dilatômetro são apresentadas na Figura 43.



- a -

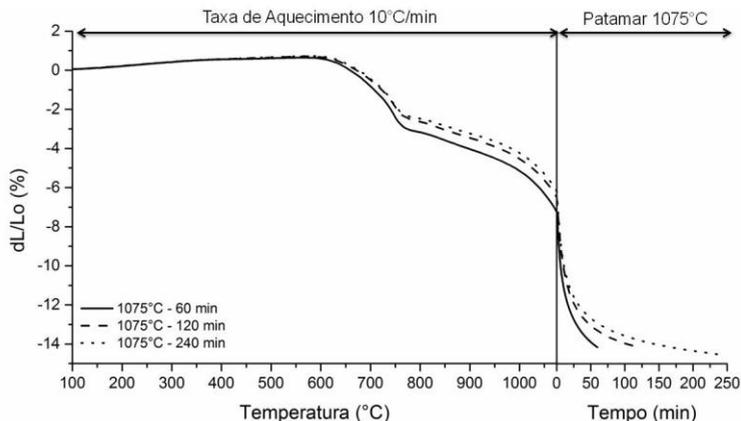


- b -



- c -

Figura 42 – microestrutura do aço  $\text{Fe}_{12}\text{Mn}_1\text{C}_5\text{SiC}$  em diferentes intervalos de patamar a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . a) 0 min. b) 10 min. c) 60 min.



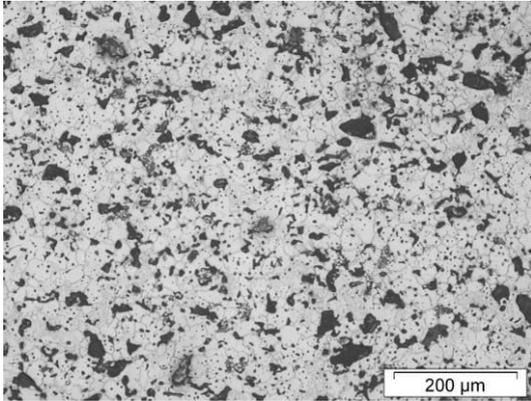
**Figura 43 – curvas de sinterização no dilatômetro do aço Fe12Mn1C5SiC variando tempo de patamar à 1075 °C.**

A similaridade das retrações ao término do patamar isotérmico (~14%) sugere que houve a redução da quantidade de fase líquida e que a mesma se torna predominantemente transiente, deste modo, afetando pouco a retração do material, mesmo quando permanecido em patamar por diferentes intervalos de tempo.

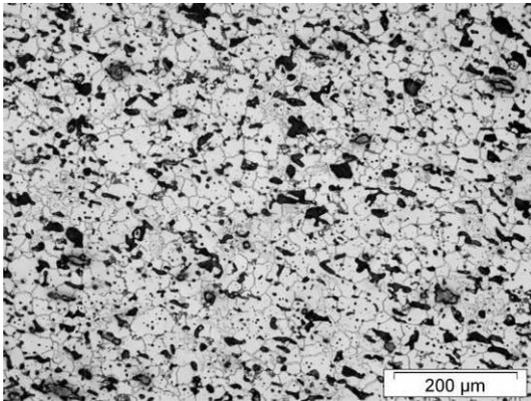
Pode ainda ser observado que a retração total final do material é praticamente independente do tempo de patamar, o que não foi observado a 1100 °C. Esta é uma boa evidência de que não há reações de formação de novas fases durante o patamar de sinterização. Além disto, este fato sugere que a fluência no contato foi minimizada com a redução da fase líquida.

A análise microestrutural destes materiais sinterizados a 1075 °C por 120 e 240 min está apresentada na Figura 44a-b. A microestrutura ficou mais homogênea com o aumento do tempo de patamar, em relação a amostra processada em 60 min e, praticamente, não há diferenças entre 120 ou 240 min. Apesar disso, a formação de grafita parece ser mais evidente quando processado em 120 min do que 240 min, conforme apresentado nas Figura 44c-d de maior magnitude.

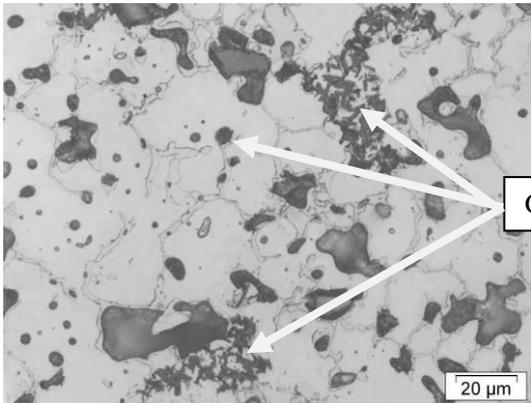
Baseado nestes fatos, a condição de sinterização observada como a mais promissora para a composição Fe12Mn1C5SiC e, portanto, a mais próxima de permitir a obtenção do material conforme modelo microestrutural, ficou estabelecida em 1075 °C por 120 min.



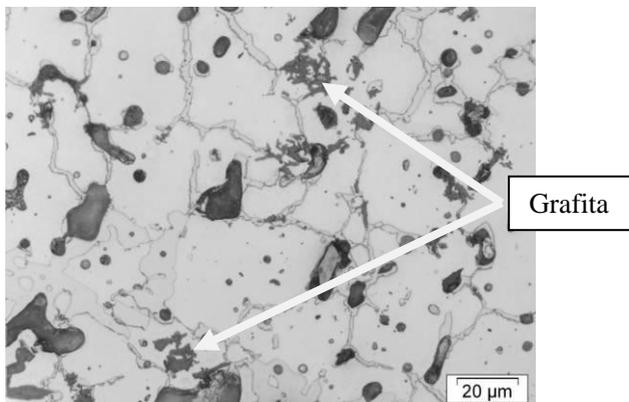
- a -



- b -



- c -



- d -

**Figura 44 – microestrutura do aço Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC sinterizado à 1075 °C em diferentes tempos de patamar. a) 120 min. b) 240 min. c) imagem, em maior aumento, mostrando presença de grafita na condição 120 min. d) imagem, em maior aumento, mostrando presença de grafita na condição 240 min.**

#### **4.2.2. Efeito do teor de elementos de liga na formação microestrutural**

Uma possível alternativa para adequar a microestrutura do aço Hadfield contendo grafita à proposta do modelo microestrutural é através do ajuste dos elementos de liga. Como visto na seção anterior, a liga Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC apresentou uma quantidade de grafita livre relativamente baixa, sendo a mesma distribuída heterogeneamente no interior do material. Duas hipóteses para aprimorar a microestrutura foram avaliadas e estão apresentadas nesta seção, sendo a primeira através do aumento do teor de SiC e a segunda via redução do teor de Mn.

A simples adição de mais SiC, no caso 7% ao invés de 5%, infere obviamente numa maior disponibilidade de grafita livre e silício no interior do material. A Tabela 5 mostra a quantidade de carbono e silício calculada para quando adicionado, respectivamente, 5% e 7% SiC.

**Tabela 5 – teor de Si e C para as ligas contendo 5% e 7% SiC.**

Liga	Teor de C (massa)	Teor de Si (massa)
Fe <sub>12</sub> Mn <sub>1</sub> C <sub>5</sub> SiC	2,5%	3,5%
Fe <sub>12</sub> Mn <sub>1</sub> C <sub>7</sub> SiC	3,1%	4,9%

O aumento do teor de SiC interfere ainda no processo de dissociação do SiC. Desprezando energias de formação de interfaces, para que ocorra a dissociação, o balanço de energia deve ser o seguinte,

$$|RT \ln a_{Si} + RT \ln a_C + \Delta G^\circ(T)_{Grafita}| > |\Delta G^\circ(T)_{SiC}|$$

onde  $R$  refere-se a constante dos gases,  $T$  a temperatura em Kelvin,  $a$  atividade dos elementos em dissolução na matriz ferrosa e  $\Delta G^\circ(T)$  a energia livre para formação ou dissociação de compostos. O aumento de uma das energias do lado esquerdo da equação leva ao aumento da força motriz a favor da dissociação do SiC, enquanto que ao aumentar a energia do lado direito reflete numa maior estabilidade do carboneto.

Portanto, ao aumentar o teor de SiC e, por conseqüência, o potencial químico dos elementos Si e C, está sendo aumentado a energia livre de formação de solução sólida, favorecendo a dissociação do SiC. Importante frisar que isto é válido enquanto não houver saturação na solução sólida com átomos de Si e C.

Para uma maior quantidade de SiC também é esperada a redução do livre caminho médio entre os depósitos de grafita, neste caso, melhorando a quantidade e a distribuição de depósitos ao longo do compósito. Se retomado o modelo microestrutural da Figura 12, esta é uma característica importante para aços autolubrificantes, pois cada depósito possui como função lubrificar uma determinada área da região do contato tribológico.

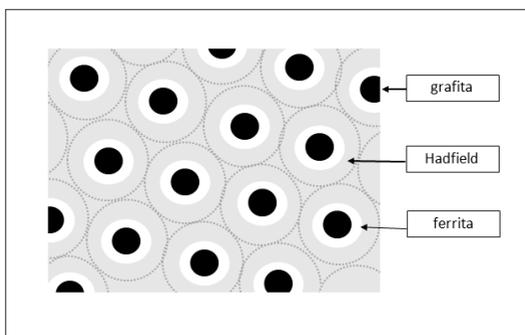
Adicionalmente, o aumento de Si pode vir ainda a facilitar a formação do anel de ferrita ao redor da partícula original de SiC, então reduzindo a perda de átomos de C devido a difusão na matriz metálica, conforme mecanismo proposto em trabalhos anteriores do grupo (Binder 2009; Binder et al. 2010). Outro fator comumente observado na metalurgia de ferros fundidos é que o Si reduz a estabilidade da cementita, decompondo-a em ferrita e grafita. Adições de Si ainda diminuem a solubilidade do carbono na austenita, o que pode favorecer o aumento de grafita no volume final do compósito.

Já a redução da quantidade de Mn de 12% para 8% traz consigo uma menor estabilidade da austenita, o que possivelmente também favorece a formação do anel de ferrita ao redor da partícula original de SiC. Além disto, a redução da quantidade de Mn também favorece a precipitação de grafita, devido à minimização do potencial de

estabilização de cementsita. Ao contrário do Si, que é grafitizante, o Mn possui como característica ser um bom formador de carbonetos.

Assim, a redução de Mn busca facilitar a manutenção da grafita proveniente da dissociação do SiC.

Em ambos os casos o esperado é que a microestrutura final seja um combinado de grafita dentro de ilhas de ferrita, rodeadas por uma matriz austenítica tipo Hadfield, conforme ilustrado no modelo da Figura 45.

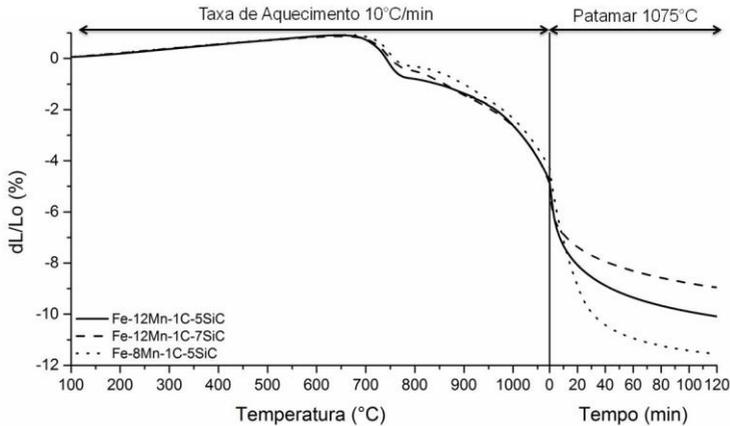


**Figura 45 – modelo microestrutural esperado para o aço Fe8Mn1C5SiC, evidenciando as ilhas de ferrita ao redor da grafita.**

Apesar de possivelmente contribuir para a maior proteção da grafita, a região logo ao redor da grafita não seria composta por aço Hadfield, o qual tem a característica de endurecer por deformação. Isso significa que a hipótese inicial de proteger os depósitos de grafita da deformação da matriz e o conseqüente fechamento dos estoques de lubrificante sólido pode ser comprometido neste modelo microestrutural alterado.

Tendo explicado o motivo de reduzir os teores de Mn e aumentar o de SiC, é possível iniciar o estudo de formação microestrutural destes novos materiais, através das análises de sinterização em dilatômetro. A Figura 46 apresenta as curvas de variação linear durante o aquecimento e patamar isotérmico para as duas novas ligas, comparando com a liga processada no capítulo anterior Fe-12Mn-1C-5SiC. Neste estudo foi mantida a temperatura em 1075 °C e o tempo em 120 min.

Os três aços apresentam comportamento bastante similar até o início do patamar de sinterização em 1075 °C, o que implica que as pequenas diferenças de composição química pouco interferem em baixa temperatura, durante a rampa de aquecimento.



**Figura 46 – curvas de sinterização em dilatômetro das três ligas contendo SiC.**

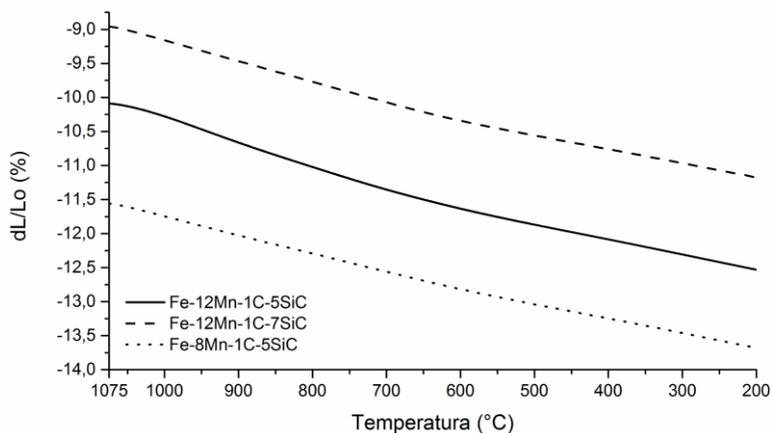
Por volta de 10 min de patamar isotérmico, a retração dos aços com 12%Mn é freada se comparado a outra liga metálica com 8% Mn, que permanece retraindo a uma taxa praticamente constante até cerca de 30 min.

A menor retração destas ligas com 12%Mn está relacionada, primeiramente, à maior quantidade de poros secundários formados nesta liga do que na outra com 8%Mn, devido a diferença na quantidade inicial de partículas de ferromangânês. Os poros por serem descontinuidades no volume do material, acabam reduzindo a mobilidade atômica.

Um segundo ponto está associado à formação de fases, durante a difusão do Si e do Mn no Fe, com volume específico maior, devido a maior quantidade de elementos de liga. Neste caso, o inchamento do material mascara a retração causada pela sinterização. Assim, como pode ser observado na Figura 46, com o aumento de Mn (8% => 12%) e depois de Si (5% => 7%), mais significativo foi o impacto inverso na retração durante o patamar de sinterização.

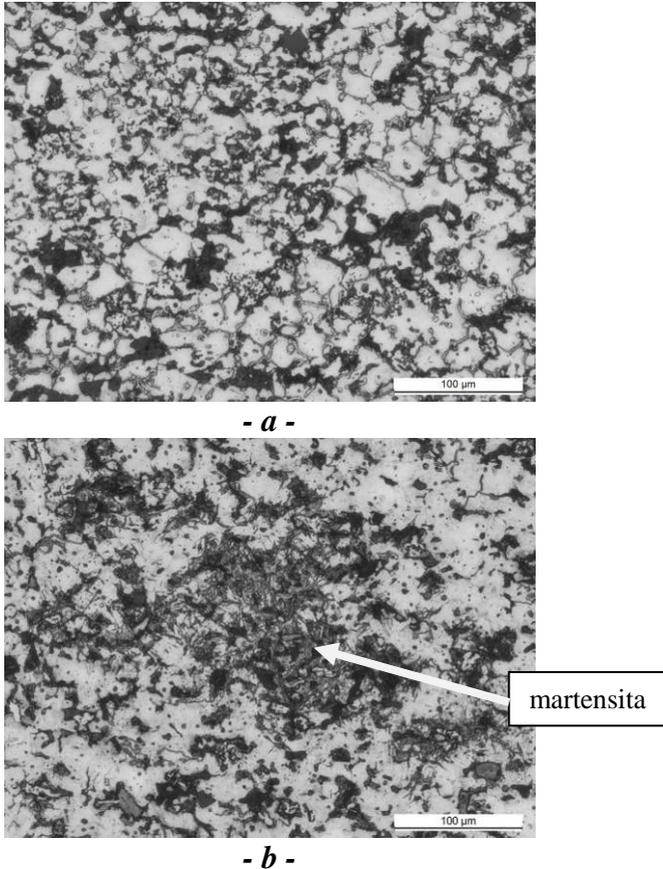
Também é possível observar que a liga com 7% SiC retrai um pouco menos que a liga com 5% SiC, no caso quando mantido constante em 12% o teor de Mn. A menor quantidade de contatos metálicos, imposto pela maior quantidade de partículas cerâmicas de SiC, diminuem o fluxo de átomos no volume do material, o que em outras palavras, quer dizer menor sinterabilidade.

Devido à alteração da composição química das ligas, a análise da curva de resfriamento também foi realizada e está apresentada na Figura 47. A principal informação extraída destas curvas é a ausência de transformação de fase no resfriamento até a temperatura de 200 °C, o que é um bom indicativo de manutenção da austenita em temperatura ambiente. Também fica evidente a manutenção das diferenças de retração total observadas já durante o patamar isotérmico.



**Figura 47 – curvas de sinterização em dilatômetro das três ligas contendo SiC, com detalhe da etapa de resfriamento, onde não é observado transformação de fase.**

O resultado destes processos termodinâmicos está nas microestruturas apresentadas na Figura 48a-b. A microestrutura da liga Fe12Mn1C7SiC (Figura 48a) é equivalente a da liga Fe12Mn1C5SiC (Figura 44a), com exceção da quantidade de depósitos de grafita em contorno de grão. Já a microestrutura da liga Fe8Mn1C5SiC (Figura 48b) é bastante diferente da liga Fe12Mn1C5SiC, principalmente devido à formação de regiões de martensita no interior do material e a eliminação da fase secundária em contorno de grão.

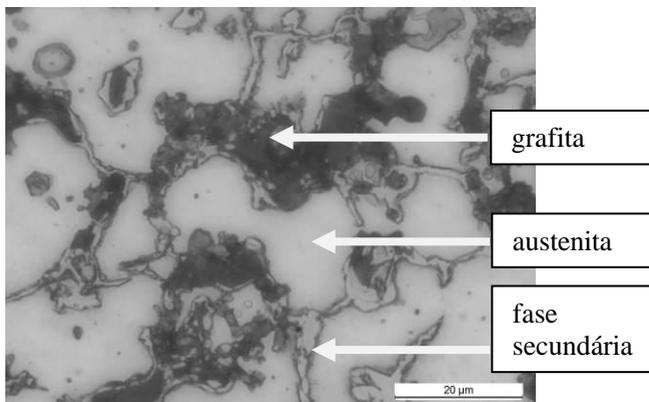


**Figura 48 – microestrutura dos aços Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>7</sub>SiC (a) e Fe<sub>8</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC (b).**

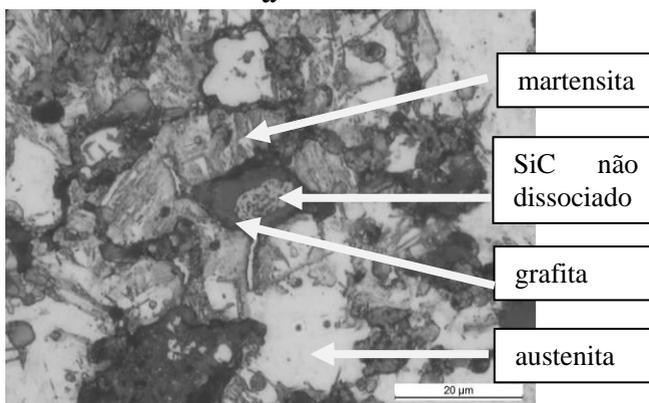
A Figura 49a mostra, em um maior aumento, os detalhes da microestrutura da liga Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>7</sub>SiC. A mesma é formada pela matriz austenítica, contendo uma fase secundária ao longo do contorno de grão, sendo que nestas regiões ocorre, predominantemente, a precipitação da grafita. Em outras palavras, o mecanismo de formação microestrutural da liga com 7% SiC é o mesmo da 5% SiC, quando sinterizada em 1075 °C por 120 min.

A Figura 49b mostra, em maior aumento, a microestrutura do material Fe<sub>8</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC. Ao redor da partícula de SiC existe uma região diferente da matriz austenítica, ao qual aparenta ser martensita.

Esta informação indica que a hipótese de reduzir o teor de Mn para aumentar a possibilidade de formação de um anel ferrítico ao redor da partícula original de SiC não foi efetiva. No entanto, o que ocorreu na prática foi a formação de uma austenita menos estável, que, quando resfriada, se transformou em martensita. Muito provavelmente a grafita observada neste material está associada à precipitação, após saturação na austenita, ou num possível eutético existente no contorno de grão.



- a -



- b -

**Figura 49 – Imagem em maior aumento evidenciando as fases presentes nos aços Fe12Mn1C7SiC (a) e Fe8Mn1C5SiC (b).**

Portanto, a hipótese de alterar a quantidade de SiC ou Mn não foi efetiva do ponto de vista da obtenção de um material tal qual o previsto no modelo microestrutural da Figura 45. Apesar disto, as três ligas

apresentaram grafita no interior de um aço austenítico com composição similar ao aço Hadfield, que é o objetivo principal do presente estudo.

#### 4.3. ETAPA C - CARACTERIZAÇÃO DE AÇOS HADFIELD SINTERIZADOS PROCESSADOS EM FORNO TUBULAR

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização da liga Hadfield pura (Fe12Mn1C1Si) e das ligas Hadfield com grafita no volume (Fe12Mn1C5SiC / Fe12Mn1C7SiC / Fe8Mn1C5SiC) quando processadas em um forno tubular cerâmico. O objetivo principal deste capítulo é avaliar o impacto do escalonamento do dilatômetro para o forno tubular na formação microestrutural destes novos materiais. Além disto, a obtenção de peças com dimensões maiores permite o uso de outras técnicas de caracterização, que contribuem para o melhor entendimento metalúrgico.

##### 4.3.1. Caracterização microestrutural

A Figura 50a-d mostra a microestrutura dos quatro materiais após processamento no forno tubular.

O aço Hadfield se mostrou bastante similar ao obtido previamente no dilatômetro, sendo a microestrutura composta basicamente da matriz austenítica e dos poros primários e secundários. A taxa de resfriamento superior a 50°C/min não foi suficiente para eliminar, por completo, os carbonetos finos em contorno de grão.

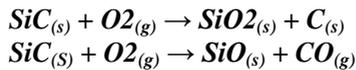
A elevada porosidade secundária faz com que o aço Hadfield apresente baixa densidade, conforme mostrado na Figura 51. Cazzolli et al. (2012) conseguiram atingir níveis de densidade bastante superiores, na faixa de 7,3 a 7,4 g/cm<sup>3</sup>, quando utilizado um sistema de pó pré ligado, obtido por atomização. O uso deste pó resultou numa microestrutura com porosidade mais arredondada e homogênea em termos de distribuição de tamanho de poro.

Nas três ligas contendo SiC, a grafita é observada no volume da matriz, estando, aparentemente, em maior quantidade na liga com 7% SiC, a qual possui originalmente uma maior quantidade de carbono na estequiometria. Outra evidência que suporta afirmar que a liga 7% SiC apresenta mais grafita no seu volume está nos resultados de densidade, mostrados na Figura 51, onde é observado um resultado de densidade consideravelmente abaixo dos demais. Se for utilizada a regra da mistura para modelar a densidade do compósito, a densidade só poderia ser reduzida se aumentado a quantidade de fase secundária de menor

peso específico, neste caso a grafita, os poros ou uma nova fase com densidade inferior à do aço. Como a grafita é o único destes compostos que, visualmente, está em maior quantidade no volume do material, a mesma deve ser supostamente o agente com maior responsabilidade sob a queda de densidade da liga com 7% SiC.

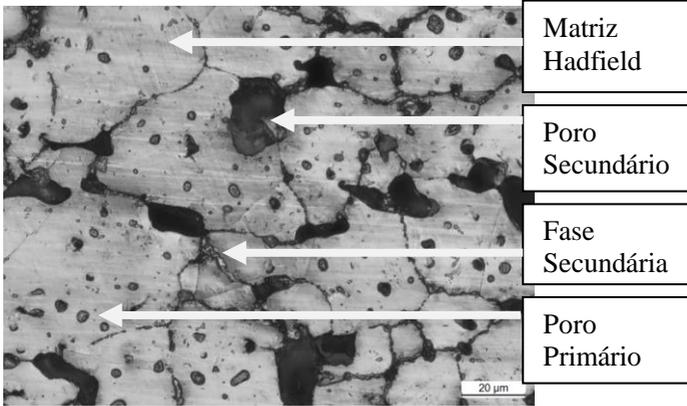
Também pode ser evidenciado que nos três aços com grafita existem partículas de SiC não dissolvidas no interior do material. Essa não dissociação está muito provavelmente associada a cinética da reação, que pode ter sido reduzida quando do escalonamento do processo.

Outra reação, permitida pela segunda lei da termodinâmica, que explicaria a não dissociação de parte das partículas de SiC é a oxidação das mesmas em alta temperatura, através de reação com oxigênio presente na atmosfera do forno, formando uma película fina de óxido de Si na superfície original do SiC. As equações que regem esta reação são,

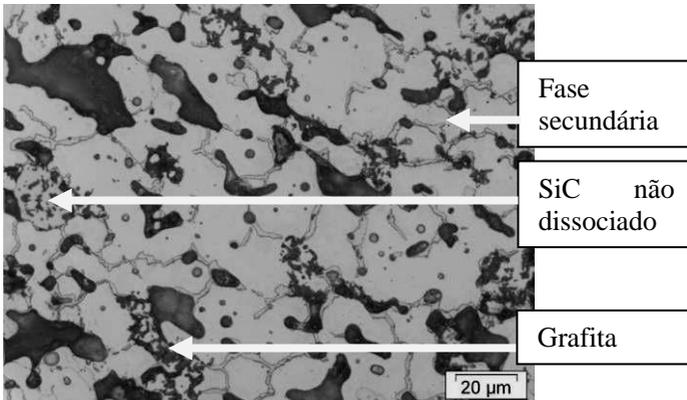


Esta fina película passa a ser, então, uma barreira à dissociação, se considerado que o composto formado possui menor energia livre, ou seja, mais estável termodinamicamente. Além disto, a formação de óxido de silício comprometeria a disponibilidade de átomos de Si para estabilização do anel ferrítico, responsável por proteger a grafita da difusão no ferro. Importante salientar que não foi encontrado trabalho na literatura que possa explicar tal fato com evidências e que estas suposições são baseadas apenas nos fundamentos da termodinâmica.

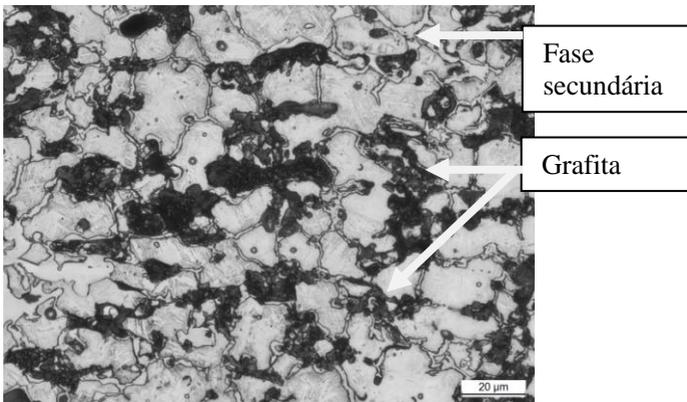
De forma semelhante ao observado na etapa B, com sinterização no dilatômetro, apenas na liga com 8% de Mn obteve-se o aço Hadfield contendo grafita com contorno de grão livre de carbonetos. Nesta mesma liga também é possível identificar algumas regiões de martensita ao redor de depósitos de grafita, conforme evidenciado por microscopia eletrônica de varredura na Figura 52.



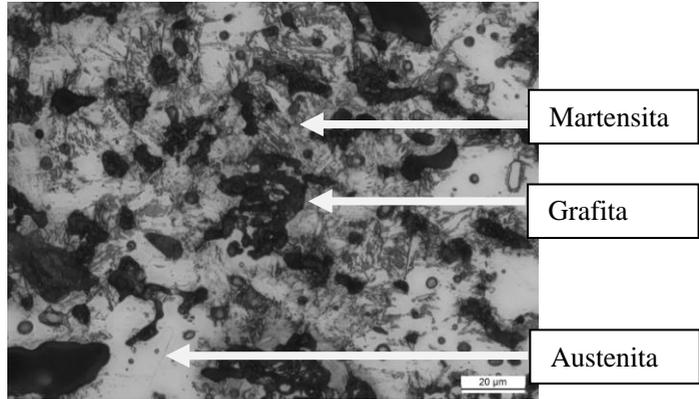
- a -



- b -



- c -



- d -

Figura 50 – microestruturas obtidas no processamento em forno tubular cerâmico. a) Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Si (matriz Hadfield). b) Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC. c) Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>7</sub>SiC. d) Fe<sub>8</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC.

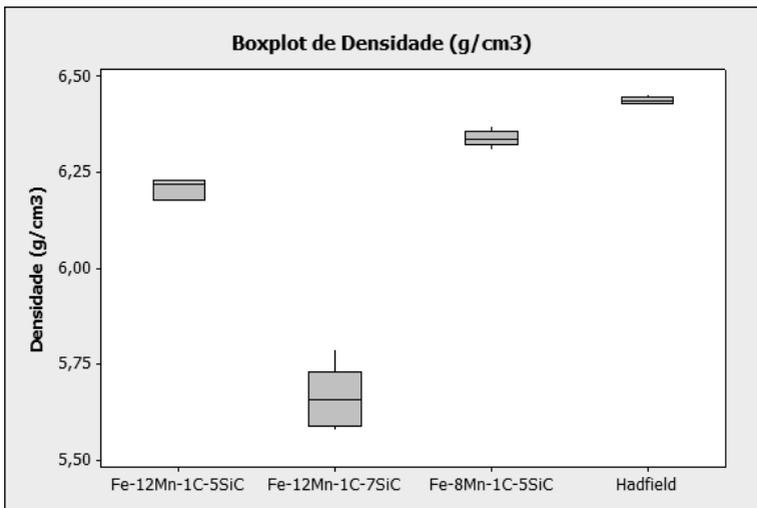
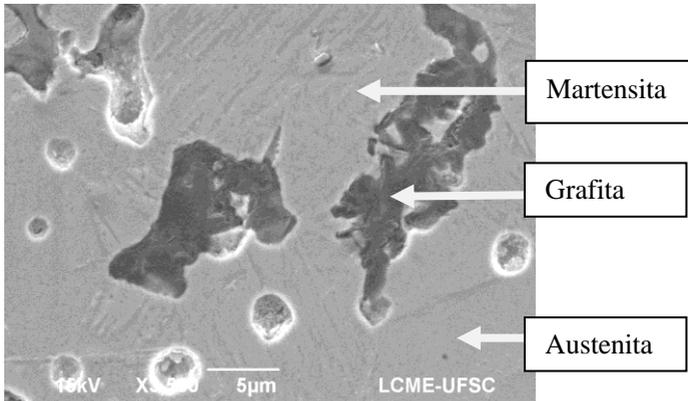
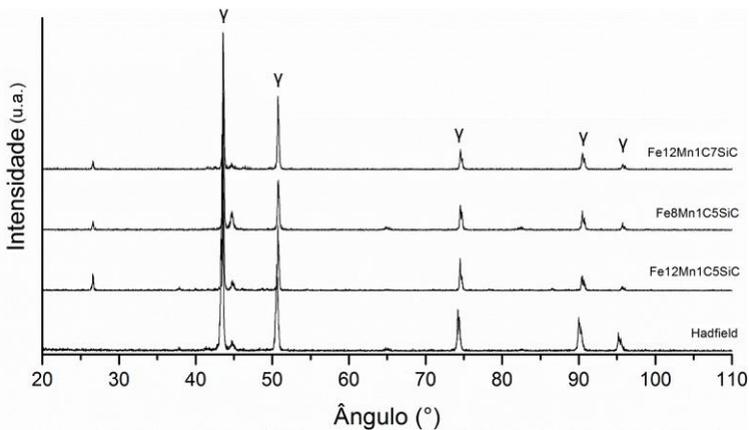


Figura 51 – análise de boxplot mostrando a variabilidade dos resultados de densidade.



**Figura 52 – microestrutura mostrando a região martensítica ao redor do depósito de grafita.**

Além das técnicas de microscopia, foram realizados testes de difração de raios X para identificar as fases que compõem a microestrutura dos aços processados no forno tubular, sendo os espectros apresentados na Figura 53.



**Figura 53 – espectro de raio-X dos materiais processados na etapa C.**

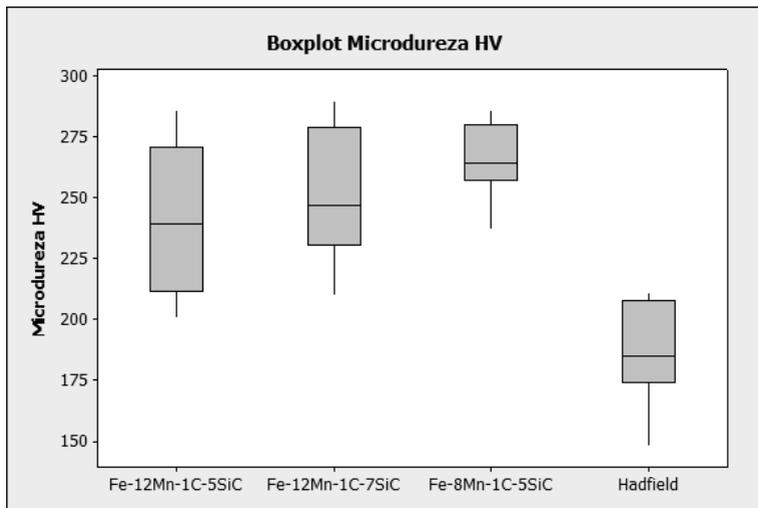
Os picos característicos dos diversos planos cristalinos da austenita  $\gamma$  ficaram evidentes por DRX, comprovando as observações feitas anteriormente, via análise metalográfica.

O espectro também confirmou a presença de grafita, através do pico em  $26,5^\circ$ . Todas as ligas apresentam este pico com exceção da

matriz do aço Hadfield, a qual não contém grafita livre dispersa no seu volume.

O pico de baixa intensidade próximo a  $45^\circ$  refere-se ao plano cristalino mais intenso da estrutura cúbica de corpo centrado do ferro. A pequena quantidade desta estrutura no material faz com que prevaleça apenas o pico principal no espectro. Este pico indica a presença de martensita ou ferrita.

Na amostra Fe8Mn1C5SiC este pico está associado, possivelmente, às ilhas de martensita presentes nesta liga, tal qual evidenciado na Figura 49 e na Figura 52. Para as demais ligas, inclusive a matriz Hadfield, a presença deste pico não era esperada, sendo que nem ferrita e nem martensita foram confirmadas no estudo metalográfico. Uma possível explicação seria a existência de regiões de ferrita, formadas devido à heterogeneidade química da matriz, que permanecem mascaradas durante a análise microestrutural (não há diferenciação entre austenita e ferrita pelo ataque químico).



**Figura 54 – análise de boxplot mostrando a distribuição dos valores de microdureza da matriz austenítica das ligas Hadfield processadas no forno tubular.**

A Figura 54 mostra que a matriz das ligas contendo grafita apresenta dureza sensivelmente superior à matriz Hadfield pura, o que está provavelmente associado a maior quantidade de C e Si dissolvido na matriz metálica. Enquanto a composição da matriz Hadfield possui

cerca de 1% destes elementos, as ligas que contém inicialmente 5% de SiC, apresentam teores na faixa de 3,5%Si e 2,5%C (1,5% proveniente da dissociação do SiC e 1% de grafita adicionada na mistura). Ambos os elementos levam ao endurecimento por solução sólida.

Entre as ligas contendo grafita praticamente não há diferença significativa de dureza, o que está de acordo com a similaridade microestrutural observada no estudo metalográfico.

Além da caracterização da matriz metálica, a análise da grafita também é fundamental no caso de materiais para baixo coeficiente de atrito. Em trabalhos anteriores do grupo mostrou-se que o tipo de grafita influencia consideravelmente no coeficiente de atrito durante uma condição de deslizamento alternado e que a presença de grafita turbostrática traz resultados potencialmente interessantes em termos lubrificidade a seco (de Mello et al. 2011; de Mello et al. 2013).

A grafita turbostrática possui como característica o empilhamento paralelo aleatório dos hexágonos de grafita (Warren 1934). Além disto, o espaçamento da rede é maior que 0,342 nm; este valor excede o encontrado para a grafita cristalina que é 0,335 nm (Dresselhaus 1997).

Do ponto de vista tribológico, a desordem cristalina somada a menor interação atômica existente entre os planos de hexágonos de grafita mais afastados, possivelmente explicam os valores extremamente baixos de atrito a seco encontrados nestes materiais contendo grafita turbostrática (de Mello et al. 2011; de Mello et al. 2013).

Binder (2009) e Consoni (2014) mostraram que a grafita originada da dissociação do SiC é turbostrática, sugerindo o baixo coeficiente de atrito obtido nestes materiais a esta característica intrínseca da grafita. Portanto, neste trabalho, a técnica de Raman foi utilizada para avaliar a possibilidade da geração de grafita turbostrática no volume de aços com matriz Hadfield.

Várias características nos espectros Raman de primeira e segunda ordem para carbono podem, assim, ser usadas para caracterizar os diferentes tipos de carbono. Conforme descrito por Chieu et al. (1982), as principais bandas relacionadas à grafita são (Figura 55):

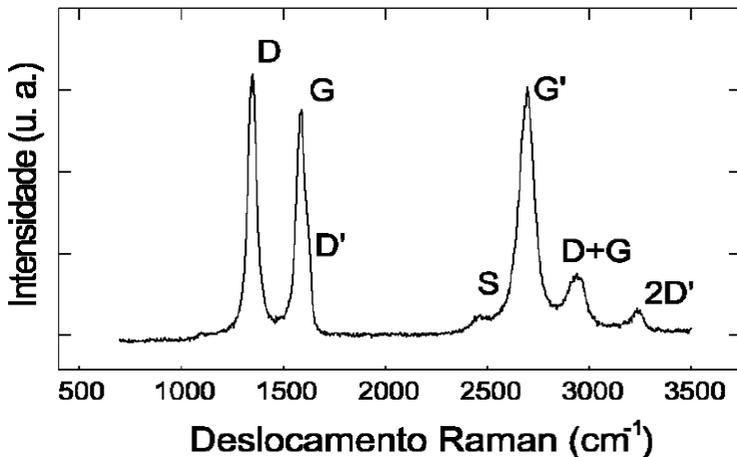


Figura 55 – principais bandas do espectro Raman da grafita (Chieu et al. 1982).

- **G (1580  $\text{cm}^{-1}$ )**: é característica de todos os materiais carbonosos com hibridação  $\text{sp}^2$  e está relacionado à extensão das estruturas que ocorrem de maneira repetitiva num mesmo cristal;
- **D (1360  $\text{cm}^{-1}$ )**: está relacionado à ruptura na repetibilidade das estruturas carbonosas envolvidas. A banda D caracteriza uma forte desordem cristalina;
- **D' (1620  $\text{cm}^{-1}$ )**: contribuição associada aos diferentes tipos de defeitos estruturais;
- **S (2450  $\text{cm}^{-1}$ )**: é uma banda de segunda ordem, descrita como um sobretom da banda em  $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$ ;
- **G'=2D (2700  $\text{cm}^{-1}$ )**: banda de segunda ordem naturalmente presente em carbonos monocristalinos e considerada segunda ordem da banda D. Sua largura a meia altura está associada ao nível de grafitação do material; Historicamente, é definida com G' mas está relacionada com a banda D, com isto recebe a nomenclatura tanto de G' como de 2D.
- **D''= D + G (2950  $\text{cm}^{-1}$ )**: modo de segunda ordem, ocasionado como combinação dos modos D e G;

- **2D' ( $3248\text{ cm}^{-1}$ ):** modo de segunda ordem presente em carbono desordenado com menor pronúncia do que a banda D.

A Figura 56 apresenta o espectro Raman típico para estas grafitas presentes no volume dos aços Hadfield, sendo que o mesmo perfil representa os três aços contendo grafita. A Tabela 6 apresenta os valores médios dos principais parâmetros extraídos da análise de espectroscopia Raman.

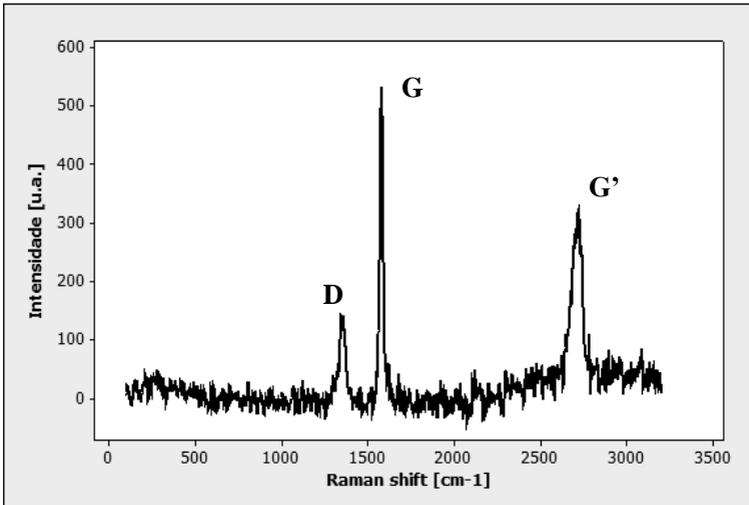


Figura 56 – espectro Raman característico da grafita presente no volume dos aços Hadfield.

Tabela 6 – valores característicos de Raman para as grafitas presentes nos aços Hadfield.

Material	D $\text{cm}^{-1}$	G $\text{cm}^{-1}$	G' $\text{cm}^{-1}$	ID/IG	Lh $\text{cm}^{-1}$
12Mn5SiC	1357	1583	2715	0,19	69
12Mn7SiC	1354	1582	2718	0,27	65
8Mn5SiC	1354	1582	2714	0,17	67

A presença da banda D, por volta de  $1360\text{ cm}^{-1}$ , indica a formação de um material desordenado ou com defeitos na estrutura (Pimenta et al. 2007; Ferrari 2007).

Segundo Ferrari & Robertson (2000), a razão ID/IG igual a zero se refere a um material a base de carbono altamente alinhado, formado

apenas pela banda G. Para valores de razão ID/IG próximos a 2, este material é desordenado e denominado grafite microcristalino ou turbostrático. Binder (2009) mostrou que o ferro fundido nodular possui ID/IG na faixa de 0,18, enquanto que a grafita originária da dissociação do SiC na faixa de 1,18. Comparando os resultados obtidos com o de Binder (2009), tem-se que a grafita, do presente trabalho, se assemelha a de um material mais ordenado, tal qual observado na grafita do ferro fundido. Portanto, apesar da presença do pico D, que caracteriza desordem, a grafita originária no volume dos aços Hadfield se aproxima mais a de uma grafita 3D.

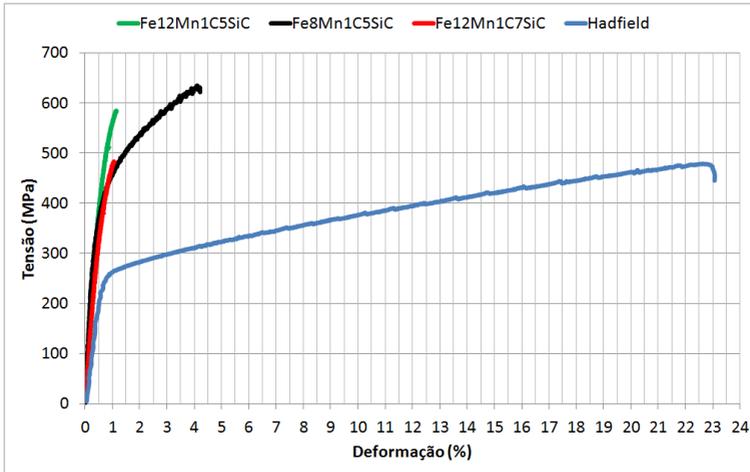
Após a análise das bandas D e G de primeira ordem, foi realizada a análise da banda de segunda ordem G', localizada em torno de 2700  $\text{cm}^{-1}$ . Pela literatura (Ferrari et al. 2006; Ferrari 2007; Lespade et al. 1984), a presença da banda G' pode indicar a presença de grafeno ou de grafita turbostrática, sendo que o fator que os diferenciam é a largura a meia altura da banda G', neste trabalho denominado como Lh. Para a grafita turbostrática a largura é em torno de 50  $\text{cm}^{-1}$  e para o grafeno a largura é em torno de 20  $\text{cm}^{-1}$  (Pimenta et al. 2007; Wilhelm et al. 1998; Ismach et al. 2010). O resultado obtido em torno de 70  $\text{cm}^{-1}$  sugere, portanto, que a maior contribuição para a banda D vem da grafita 3D e não da grafita 2D.

Assim sendo, apesar de algumas características de desordem cristalina, os resultados de Raman sugerem que a grafita produzida no volume dos aços Hadfield se aproxima mais a grafita obtida em ferro fundido do que a obtida via dissociação do SiC. Esta é mais uma forte evidência de que a grafita está precipitando após saturação na matriz austenítica e também nas reações envolvendo a composição eutética, o que pode significar que não está havendo o bloqueio da difusão da grafita dissociada do SiC.

Do ponto de vista de formação microestrutural, o escalonamento para o forno tubular cerâmico teve pequena influência na composição dos aços Hadfield previamente desenvolvidos na etapa B. O objetivo macro de gerar grafita no volume de aços Hadfield foi atingido, apesar das evidências que esta grafita não é a original da dissociação do SiC. O próximo estágio do estudo mostra como estes novos materiais se comportam quando submetidos ao ensaio de tração.

#### **4.3.2. Desempenho mecânico no ensaio de tração**

A Figura 57 apresenta curvas tensão deformação representativas da matriz de aço Hadfield e dos três compósitos Hadfield contendo grafita avaliados no presente estudo.



**Figura 57 – curvas tensão deformação dos quatro aços Hadfield desenvolvidos na etapa C.**

É nítida a diferença de plasticidade da matriz em relação aos compósitos, que apresentam comportamento frágil com  $\epsilon_{\text{fratura}} < 5\%$ . Da mesma forma, a tenacidade da matriz, avaliada quantitativamente pela área sob a curva  $\sigma \times \epsilon$ , é consideravelmente mais elevada.

Outra característica de todos os quatro materiais é o baixo nível de estricção ao atingir a tensão máxima, o que significa, em outras palavras, que os materiais falham catastróficamente logo após atingir o seu limite de tração ( $\sigma_{\text{máxima}} \sim \sigma_{\text{ruptura}}$ ).

As demais propriedades extraídas deste ensaio foram avaliadas através de análise de variância (*Anova One Way*), utilizando o software estatístico Minitab. A Anova é um método estatístico utilizado comumente para avaliar diferenças entre as respostas médias de dois ou mais grupos de amostras.

A Figura 58a-b mostra o resultado da análise estatística e sumariza os valores de tensão de escoamento obtidos nas curvas tensão deformação. A tensão de escoamento foi medida utilizando a convenção da linha paralela a porção elástica da curva tensão deformação, com deslocamento em  $\epsilon = 0,002$ .

Como o valor P foi significativamente menor que o erro alfa = 0,05 é possível afirmar, com 95% de confiança, que existe alguma diferença entre os materiais. Os intervalos de confiança, mostrados na Figura 58a, apresentam sobreposição apenas entre as ligas Fe12Mn1C7SiC e Fe8Mn1C5SiC, o que indica que ambas podem ser iguais. Por consequência, é possível sugerir que, com este nível de confiança, a matriz Hadfield e a liga Fe12Mn1C5SiC são diferentes de qualquer outra liga.

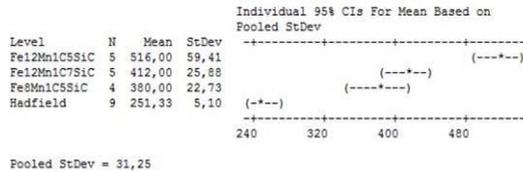
A matriz Hadfield foi a que apresentou a menor média de tensão de escoamento (250 MPa), enquanto a liga Fe12Mn1C5SiC a maior média (520 MPa).

O gráfico da Figura 58b mostra ainda a dispersão dos resultados, que foi significativamente menor para a matriz Hadfield.

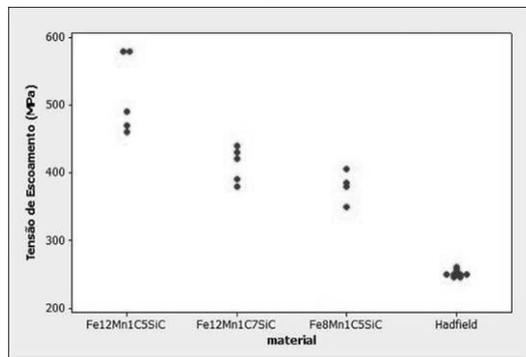
**One-way ANOVA: Tensão de Escoamento (MPa) versus material**

Source	DF	SS	MS	F	P
material	3	242199	80733	82,66	0,000
Error	19	18558	977		
Total	22	260757			

S = 31,25 R-Sq = 92,88% R-Sq(adj) = 91,76%



- a -



- b -

**Figura 58 – tensão de escoamento. a) parâmetros estatísticos extraídos da análise de variância. b) gráfico de dispersão dos resultados.**

A Figura 59a-b apresenta a análise estatística do limite de resistência à tração e o gráfico com os valores individuais dos quatro materiais. Novamente, com o valor  $P = 0,000$ , tem-se do ponto de vista estatístico a sustentação de alguma diferença significativa entre os grupos de materiais. Os intervalos de confiança mostrados na Figura 59a revelam que, para o nível de confiança de 95%, as ligas Hadfield e Fe12Mn1C7SiC são possivelmente iguais entre si e diferentes das outras duas ligas, sendo estas últimas similares entre si.

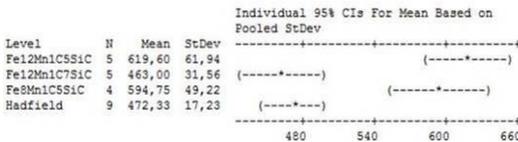
O limite de resistência a tração para a matriz Hadfield ficou na faixa de 470 MPa, muito similar a liga Fe12Mn1C7SiC – 460 MPa. Já as ligas Fe12Mn1C5SiC e Fe8Mn1C5SiC apresentaram, respectivamente, 620 MPa e 595 MPa.

A Figura 59b mostra que a dispersão dos valores foi elevada, porém relativamente igual em termos de intensidade entre as populações.

**One-way ANOVA: Tensão Máxima (MPa) versus material**

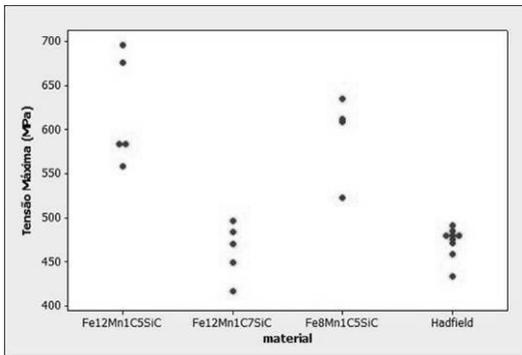
Source	DF	SS	MS	F	P
material	3	108346	36115	23,68	0,000
Error	19	28976	1525		
Total	22	137321			

S = 39,05 R-Sq = 78,90% R-Sq(adj) = 75,57%



Pooled StDev = 39,05

- a -



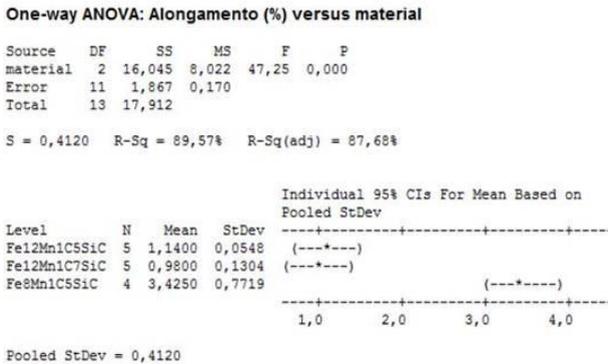
- b -

**Figura 59 - tensão máxima. a) parâmetros estatísticos extraídos da análise de variância. b) gráfico de dispersão dos resultados.**



pequena sobreposição de mínimo e máximo entre a liga Fe8Mn1C5SiC com as ligas Fe12Mn1C5SiC e Fe12Mn1C7SiC. Assim, as médias de alongamento ficaram na faixa de 1% para as ligas Fe12Mn1C5SiC e Fe12Mn1C7SiC, 3,5% para a liga Fe8Mn1C5SiC e 21% para a matriz Hadfield.

Uma estratégia para refinar a análise das diferenças entre os aços contendo grafita na microestrutura pode ser feita eliminando os dados da matriz Hadfield, que, por consequência, impactam no desvio padrão estimado, devido à elevada diferença existente entre as populações. Como se sabe que a matriz é muito diferente, visto pelo perfil da curva tensão deformação, essa abordagem é aceitável. Assim, a Figura 61 traz a nova avaliação estatística considerando apenas as ligas contendo grafita na microestrutura final. A redução do desvio padrão estimado faz com que a diferença entre intervalos de confiança individual fiquem mais evidentes.



**Figura 61 – resultados da análise de variância considerando apenas as três ligas Hadfield contendo grafita no volume.**

Tendo apresentado os resultados da análise estatística sob os valores de tensão de escoamento, tensão máxima e alongamento, pode-se, portanto, sugerir

$$\begin{aligned} \sigma_{ESC_{Hadfield}} &< \sigma_{ESC_{Fe12Mn1C7SiC}} = \sigma_{ESC_{Fe8Mn1C5SiC}} < \sigma_{ESC_{Fe12Mn1C5SiC}} \\ \sigma_{MAX_{Hadfield}} &= \sigma_{MAX_{Fe12Mn1C7SiC}} < \sigma_{MAX_{Fe8Mn1C5SiC}} = \sigma_{MAX_{Fe12Mn1C5SiC}} \\ \varepsilon_{Fe12Mn1C7SiC} &= \varepsilon_{Fe12Mn1C5SiC} < \varepsilon_{Fe8Mn1C5SiC} < \varepsilon_{Hadfield} \end{aligned}$$

Conforme visto na Figura 54, as ligas Hadfield contendo grafita apresentam endurecimento frente à matriz Hadfield pura, muito

provavelmente associado a maior solução sólida de átomos de C e Si, provenientes da dissociação do SiC. Este efeito é uma das possíveis explicações para as ligas contendo grafita apresentarem também maior tensão de escoamento, já que tanto no ensaio de dureza, quanto no de tração, está se medindo a resistência ao fluxo plástico. Quanto mais saturada estiver a rede cristalina do ferro com átomos de Si e C, maior será a resistência à movimentação de discordâncias e, por consequência, o limite de escoamento.

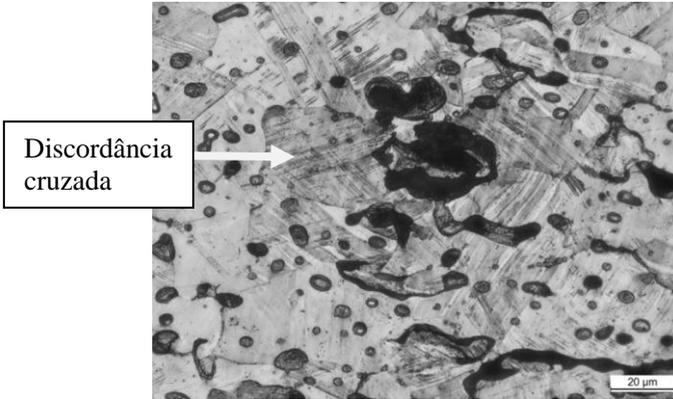
Outro fator que poderia contribuir para a maior resistência ao escoamento seria as fases secundárias presentes em quantidade relativamente superior nos aços contendo grafita. Tanto as fases em contorno de grão, quanto os resquícios de SiC não dissociado, poderiam atuar como barreiras à deformação plástica dos grãos.

Assim sendo, uma vez que o grão colapsa, a movimentação de discordâncias passa a ser intensa, gerando micro defeitos no volume do material. Caso o mesmo não tenha resistência à propagação destes defeitos, a falha catastrófica é eminente. Este é o motivo do limite de resistência ao escoamento ser quase praticamente o mesmo do limite de resistência à tração, no caso de materiais frágeis.

Dentre as ligas contendo grafita, a Fe<sub>8</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC é a que alonga um pouco mais antes de falhar e, por isso, apresenta os maiores valores de tensão máxima. Se observada novamente a Figura 50 é possível ver que esta liga apresenta os grãos isentos de fase secundária no contorno e, muito provavelmente, isto permite um maior fluxo plástico do material antes da falha.

De maneira contrária, a liga Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>7</sub>SiC é a que apresenta os menores valores de limite de resistência à tração dentro do grupo de aços contendo grafita. A explicação para isto está no fato da amostra com 7% SiC possuir mais interrupções na matriz metálica (maior quantidade de grafita), que reduzem a área útil disponível para resistir à tração.

Por fim, a alta taxa de encruamento da matriz Hadfield faz com que ela alongue consideráveis 20% antes de fraturar. A Figura 62 mostra a microestrutura na região próxima da fratura, onde a densidade de discordâncias aparenta estar mais elevada. Além disto, o fenômeno de deslizamento cruzado é observado em alguns grãos, o que contribui para o aumento da resistência do material. Estes mecanismos explicam a boa combinação entre tenacidade, ductilidade e resistência à tração da matriz Hadfield.



**Figura 62 – densidade de discordâncias mais elevada na região da fratura da amostra de tração da matriz Hadfield.**

#### **4.3.3. Teste preliminar de deslizamento a seco**

Os resultados desta seção são referentes a uma avaliação preliminar de prospecção do potencial tribológico destes aços Hadfield contendo grafita no volume. Portanto, não se refere a um estudo específico de tribologia, o qual demanda o entendimento detalhado e sistemático dos fenômenos ocorrendo no contato tribológico.

Assim, as amostras da matriz Hadfield e da liga Fe12Mn1C7SiC foram submetidas a um ensaio de deslizamento alternado com carga variável. Neste ensaio, uma esfera de diâmetro 5 mm de aço de rolamento AISI52100 é apoiada contra o material sinterizado, aplicando cargas crescentes de 7N a cada 10 min. O material desliza contra a esfera, sendo o coeficiente de atrito medido instantaneamente ao movimento. Foi utilizado um percurso de 10 mm e a frequência de deslizamento permaneceu constante em 2Hz. Este tipo de teste permite identificar variações bruscas no coeficiente de atrito, que estão associadas, normalmente, a degeneração da superfície enterrada. No caso de materiais autolubrificantes, o método pode ser utilizado para estabelecer o regime de lubricidade do material (De Mello & Binder 2006).

A Figura 63 mostra o gráfico com o coeficiente de atrito a seco para as duas amostras. A liga Fe12Mn1C7SiC apresenta um perfil de coeficiente de atrito aparentemente mais baixo que a liga matriz Hadfield. No entanto, os valores de atrito estão acima de 0,2, que é o valor máximo desejado para materiais autolubrificantes. Portanto, este teste indica que existe uma possibilidade de redução de atrito, caso seja

ajustado à microestrutura destes aços Hadfield contendo grafita. Os resultados de Raman mostraram que a grafita não possui característica turbostrática e que, provavelmente, tenha sido formada através de precipitação e não da dissociação do SiC. Este fato, somado a existência de partículas de SiC não dissociadas, óxidos, fases duras em contorno de grão e porosidade elevada devem estar contribuindo para este resultado de atrito acima do desejado.

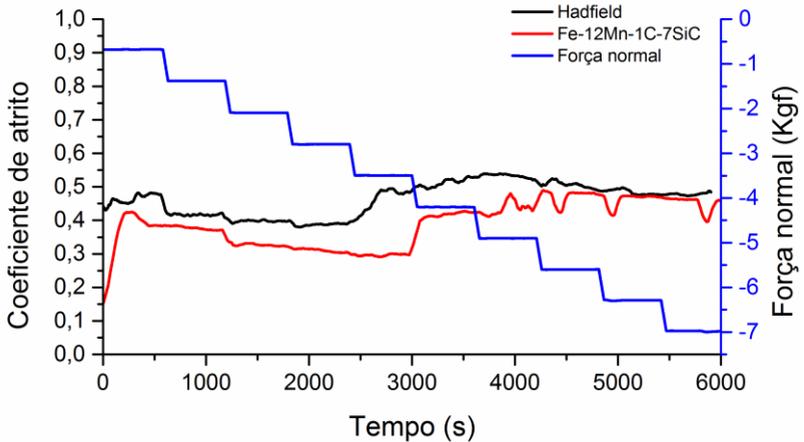


Figura 63 – gráfico de coeficiente de atrito em teste de carga variável.



## 5. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou alguns resultados acerca do desenvolvimento de aços Hadfield, com e sem grafita no volume, através do processo de moldagem de pós por injeção.

Quanto ao aço Hadfield puro (matriz), as principais conclusões foram:

- A microestrutura do aço Hadfield, obtido a partir de misturas contendo pós de ferromanganês e ferrosilício é complexa. O alto teor dos elementos Mn e Si, nestes pós, gera um elevado gradiente químico durante a sinterização, resultando em formação de fase líquida em alta temperatura e porosidade secundária. O uso de pó master alloy, conforme estudo de Klein et al. (1985) ou prealloy, de Cazzolli et al. (2012), devem resultar em microestruturas mais homogêneas.
- Atmosfera de sinterização com baixo potencial de oxidação é fundamental para evitar a formação de óxidos ricos em Mn e Si.
- Taxa de resfriamento superior a 50 °C/min é necessária para evitar a precipitação de fase secundária em contorno de grão.
- Através das curvas de sinterização em dilatômetro foi possível identificar que não há troca de fase gama → alfa durante o resfriamento. Isto confirma a manutenção da austenita em temperatura ambiente. A análise de DRX também demonstra claramente os picos de austenita, confirmando a formação de um aço austenítico de elevado teor de Mn.
- O aço Hadfield gerado neste trabalho apresentou as seguintes propriedades no ensaio de tração: tensão de escoamento: 250 MPa, tensão máxima: 470 MPa e alongamento: 21%. É um resultado satisfatório se considerado a baixa densidade do sinterizado, conseqüente da formação de porosidade secundária. A elevada plasticidade está associada, aparentemente, ao alto nível de movimentação de discordâncias, sendo inclusive observada, próximo a fratura, regiões com discordâncias cruzadas.

Quanto à geração de grafita numa matriz de aço Hadfield, as conclusões foram:

- O processo de dissociação *in situ* de carboneto de silício permite a geração de grafita no volume da matriz de aço

Hadfield. Três composições foram estudadas: Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC, Fe<sub>12</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>7</sub>SiC e Fe<sub>8</sub>Mn<sub>1</sub>C<sub>5</sub>SiC.

- Com patamar de sinterização em 1100 °C ocorreu elevada formação de fase líquida, o que consumiu praticamente toda a grafita livre.
- O aumento da quantidade de SiC de 5% para 7% e a redução do teor de Mn de 12% para 8% contribui para uma maior geração de grafita no volume do aço.
- A grafita está presente predominantemente no contorno de grão, junto a uma fase secundária. Esta fase secundária não foi possível de ser eliminada através de resfriamento com taxa de 50 °C/min. A formação da grafita está associada a um processo de precipitação através do resfriamento de uma fase eutética, similar ao que ocorre no ferro fundido.
- A presença da grafita pode ser confirmada por análise de EDX e DRX. Análises de Raman mostraram que a grafita gerada se assemelha à de um ferro fundido (grafita 3D) e não à grafita obtida, anteriormente, por Binder (2009) – grafita turbostrática 2D. Esta característica reforça a hipótese de precipitação, a partir do estado líquido, e não de uma reação no estado sólido.
- As mudanças microestruturais, causadas pela alteração de composição química e formação de grafita, alteraram o comportamento dúctil, observado na matriz pura, para frágil.
- Testes preliminares de medição de coeficiente de atrito mostraram valores elevados para estes aços, na faixa de 0,35. A combinação de defeitos, como a porosidade secundária e a presença de grafita 3D são possíveis explicações para tal comportamento. Recentemente, trabalhos anteriores do grupo (de Mello et al. 2011; de Mello et al. 2013) mostraram que a presença de grafita turbostrática 2D, obtida via dissociação de SiC, pode resultar em coeficiente de atrito inferior a 0,1.

Assim, pode-se dizer que o objetivo principal deste trabalho foi alcançado. Pela primeira vez foi gerado grafita no volume de aços austeníticos sinterizados com composição Hadfield. A continuidade da pesquisa poderá resultar em melhores propriedades para estes materiais, o que é necessário para torná-los disponíveis para uma aplicação de engenharia.

## 6. SUGESTÃO PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO

Como visto, não foi possível bloquear, de forma efetiva, a difusão dos átomos de C, provenientes da dissociação do SiC, na matriz ferrosa utilizando pós de ferromanganês, grafita e ferro carbonila. Este deve ser o foco do trabalho futuro voltado à obtenção de grafita no volume de aços Hadfield.

Levando isto em consideração, a principal sugestão, não possível de ser realizada durante este estudo, é a de adequar o pó utilizado na fabricação da matriz do aço Hadfield, de modo que a composição local seja aquela que permita a menor dissolução de átomos de C. Idealmente, o desejado é que se tenha um aço austenítico com pelo menos 8% de Mn ao redor das partículas de SiC, sendo que quando estas se dissociam, a matriz ao redor não permita a entrada de átomos de C, apenas de átomos de Si.

Uma sugestão é atomizar um pó com composição química Fe8Mn\_C, variando o teor de carbono entre 1% a 2% e misturar com o SiC. Todos os problemas de porosidade e heterogeneidade química, observados neste estudo, deveriam ser drasticamente reduzidos. O uso do pó *pre alloy* deverá reduzir, consideravelmente, o potencial químico durante a sinterização, o que diminui a força motriz para a difusão dos átomos de C. Em alta temperatura, haveria praticamente apenas eliminação de porosidade primária e a dissociação do SiC, com conseqüente formação de depósitos de grafita. A grande pergunta que fica é a seguinte: seria então esta grafia turbostrática?



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allain, S. et al., 2004. Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 387-389, pp.158–162. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509304004356> [Accessed September 7, 2015].
- Binder, C., 2009. *Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Binder, C. et al., 2010. “Fine tuned” steels point the way to a focused future. *Metal Powder Report*, 65(4), pp.29–37. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026065710701089> [Accessed September 7, 2015].
- Bouaziz, O. et al., 2011. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 15(4), pp.141–168. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028611000179> [Accessed September 7, 2015].
- Bp, 2014. *BP Energy Outlook 2035*,
- Brasil, M.D.C.T.E.I., 2012. Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação 2012 - 2015. , p.220. Available at: <http://www.fortec-br.org/EstrategiaNacionaldeCTIdoMCTI.pdf>.
- Calphad, 2015. Calphad. Available at: <http://www.calphad.com/iron-manganese.html>.
- Casstevens, J.M., Rylander, H.G. & Eliezer, Z., 1978. Friction and wear characteristics of powder metallurgy copper-graphite brushes at high sliding speeds. *Wear*, 49(1), pp.169–178. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164878900315> [Accessed September 7, 2015].
- Cazzolli, M. et al., 2012. Microstructure and Tensile Properties of Hadfield steel produced by MIM. In *Proceedings of the International Euro Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2012*. Basel: EPMA.

- Chevenard, P., 1935. No Title. *Métaux*, 10, p.203.
- Chieu, T.C., Dresselhaus, M.S. & Endo, M., 1982. Raman studies of benzene-derived graphite fibers. *Physical Review B*, 26(10), pp.5867–5877. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.5867>.
- Chu, S. & Majumdar, A., 2012. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 488(7411), pp.294–303. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nature11475>.
- Consoni, D.R., 2014. *Morfologia e estrutura dos nódulos de grafite gerados pela dissociação de SiC na sinterização de ligas ferrosas*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Consortia, N., 2015. Nickel Consortia. Available at: <http://www.nickelconsortia.eu>.
- Cooman, B. De, Chin, K. & Kim, J., 2011. High Mn TWIP steels for automotive applications. In M. Chiaberge, ed. *New Trends and Developments in Automotive System Engineering*. InTech, pp. 1001–128. Available at: <http://cdn.intechweb.org/pdfs/13349.pdf>.
- Doepken, H.C., 1952. Tensile properties of wrought austenitic manganese steel in the temperature range from 100°C to -196°C. *Journal of Metals*, 196, p.166.
- Donnet, C. & Erdemir, A., 2004. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. *Surface and Coatings Technology*, 180-181, pp.76–84. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789720301154X> [Accessed September 7, 2015].
- Dresselhaus, M.S., 1997. Future Directions in Carbon Science. *Annu. Rev. Mater. Sci*, 27, pp.1–34.
- Dubrujeaud, B., Vardavoulias, M. & Jeandin, M., 1994. The role of porosity in the dry sliding wear of a sintered ferrous alloy. *Wear*, 174(1-2), pp.155–161. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164894900973> [Accessed September 7, 2015].
- Ferrari, A.C., 2007. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), pp.47–57. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109807002967>

- [Accessed July 11, 2014].
- Ferrari, A.C. et al., 2006. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18), p.187401. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- Ferrari, A.C. & Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), pp.14095–14107. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- German, R.M., Suri, P. & Park, S.J., 2009. Review: Liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, 44(1), pp.1–39.
- Gómez-Acebo, T., Sarasola, M. & Castro, F., 2003. Systematic search of low melting point alloys in the Fe–Cr–Mn–Mo–C system. *Calphad*, 27(3), pp.325–334. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591603000828> [Accessed September 7, 2015].
- Grässel, O. & Frommeyer, G., 1998. Effect of martensitic phase transformation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels. *Materials Science and Technology*, 14(12), pp.1213–1217. Available at: <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/mst.1998.14.12.1213>.
- Hadfield, R., 1888. Hadfield's Manganese Steel. *Science*, XII(306), pp.284–286.
- Hall, J.H., 1929. No Title. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 84, pp.382–427.
- Hamada, a. S. et al., 2008. Kinetics of the  $\gamma \rightarrow \epsilon$  martensitic transformation in fine-grained Fe-26Mn-0.14C austenitic steel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 39(2), pp.462–465.
- Hammes, G. et al., 2014. Effect of double pressing/double sintering on the sliding wear of self-lubricating sintered composites. *Tribology International*, 70, pp.119–127. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X13003265> [Accessed September 7, 2015].
- Holmberg, K. et al., 2013. Global energy consumption due to friction in paper machines. *Tribology International*, 62, pp.58–77. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X1300044>

- 3 [Accessed August 14, 2015].
- Holmberg, K., Andersson, P. & Erdemir, A., 2012. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International*, 47, pp.221–234. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X11003501> [Accessed July 11, 2014].
- Hryha, E. & Dudrova, E., 2011. The Sintering Behaviour of Fe-Mn-C Powder System, Correlation between Thermodynamics and Sintering Process, Mn Distribution and Microstructure. In M. Tadashi, ed. *Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science*. InTech.
- Hryha, E., Dudrova, E. & Nyborg, L., 2010. Critical Aspects of Alloying of Sintered Steels with Manganese. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(11), pp.2880–2897. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0357-5>.
- Hryha, E. & Nyborg, L., 2014. Thermodynamic and kinetic aspects of oxide transformation during sintering of cr-prealloyed pm steels. In *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-2014 - Vol. 5*. pp. 108 – 122.
- Ismach, A. et al., 2010. Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces. *Nano Letters*, 10(5), pp.1542–1548. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/nl9037714>.
- Jost, P., 1966. *Lubrication (tribology) education and research : a report on the present position and industry's needs*, London: Great Britain, Department of Education and Science.
- Klein, A.N. et al., 2015. Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials. *Powder Technology*, 271, pp.193–203. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014009322> [Accessed September 7, 2015].
- Klein, A.N., Oberacker, R. & Thümmel, F., 1985. High-strength Si-Mn-alloyed sintered steels – microstructure and mechanical properties. *Powder Metallurgy International*, 17(1), pp.13–16.
- Kovalchenko, A.M., Fushchich, O.I. & Danyluk, S., 2012. The tribological properties and mechanism of wear of Cu-based sintered powder materials containing molybdenum disulfide and molybdenum

- diselenite under unlubricated sliding against copper. *Wear*, 290-291, pp.106–123. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164812001767> [Accessed September 7, 2015].
- Krivobok, V.N., 1929. Investigation on the microstructure of Hadfield manganese steel. *Transactions of the American Society of Steel Treatment*, 15(6), pp.893–928.
- Kubota, M., 1982. *Report by the committee on tribology standardization*, Tokyo.
- Kuyucak, S., Zavdil, R. & Gertsman, V., 2004. Heat-Treatment Processing of Austenitic Manganese Steels. *Revista de Turnatorie(Romanian ...*, pp.1–16. Available at: <http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=TRD&recid=2005115629359MD>.
- Lespade, P. et al., 1984. Caracterisation de materiaux carbones par microspectrometrie Raman. *Carbon*, 22(4-5), pp.375–385. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622384900095> [Accessed July 23, 2015].
- Machado, R. et al., 2010. US Patent 7718919B2 - Industrial plasma reactor for plasma assisted thermal debinding of powder injection-molded parts. Available at: <http://www.google.com.br/patents/US7718919>.
- de Mello, J.D.B. et al., 2011. Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel. *Wear*, 271(9-10), pp.1862–1867. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164811001943> [Accessed September 7, 2015].
- de Mello, J.D.B. et al., 2013. Effect of the metallic matrix on the sliding wear of plasma assisted debinded and sintered MIM self-lubricating steel. *Wear*, 301(1-2), pp.648–655. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164813000215> [Accessed September 7, 2015].
- De Mello, J.D.B. & Binder, R., 2006. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. *Tribology International*, 39(8), pp.769–773. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X0500178>

- 7 [Accessed September 7, 2015].
- Mesquita, R. et al., 2013. On the Austenite Stability of a New Quality of Twinning Induced Plasticity Steel, Exploring New Ranges of Mn and C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(9), pp.4015–4019. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-013-1741-8>.
- Miyoshi, K., 2001. *Solid Lubrication - Fundamentals and Applications*, CRC Press Inc.
- Parucker, M.L., 2007. *Desenvolvimento De Materiais Compósitos De Baixo Coeficiente De Atrito Com Partículas De Lubrificante Sólido Dispersas Em Matriz Metálica A Base De Níquel*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Pimenta, M.A. et al., 2007. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), pp.1276–1290. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/B613962K>.
- Portella, P.D. & Helmerich, R., 2014. Adolf Martens and his contribution to materials engineering. *Engineering Failure Analysis*, 43, pp.2–10. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350630714000715> [Accessed September 7, 2015].
- Rémy, L. & Pineau, A., 1976. Twinning and strain-induced f.c.c. → h.c.p. transformation on the mechanical properties of Co□Ni□Cr□Mo alloys. *Materials Science and Engineering*, 26(1), pp.123–132. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025541676902342> [Accessed September 7, 2015].
- Renard, K., Ryelandt, S. & Jacques, P.J., 2010. Characterisation of the Portevin-Le Châtelier effect affecting an austenitic TWIP steel based on digital image correlation. *Materials Science and Engineering: A*, 527(12), pp.2969–2977. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310000523> [Accessed September 7, 2015].
- Rennie, G., 1829. Experiments on the Friction and Abrasion of the Surfaces of Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*.
- Saeed-Akbari, A. et al., 2009. Derivation and Variation in Composition-Dependent Stacking Fault Energy Maps Based on Subregular Solution Model in High-Manganese Steels. *Metallurgical and*

- Materials Transactions A*, 40(13), pp.3076–3090. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-009-0050-8>.
- Šalák, A. & Selecká, M., 2012a. Alloying and sintering of manganese steels in terms of high manganese vapour pressure. In *Manganese in Powder Metallurgy Steels SE - 3*. Cambridge International Science Publishing Ltd., pp. 22–38. Available at: [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-907343-75-9\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-907343-75-9_3).
- Šalák, A. & Selecká, M., 2012b. Thermodynamic conditions for the Mn–O system in sintering of manganese steels. In *Manganese in Powder Metallurgy Steels*. pp. 5–22. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-907343-75-9>.
- Schuman, V.H., 1972. Martensitische Umwandlung in austenitischen Mangan-Kohlenstoff-Stählen. *Neu Hütte*, 17, pp.605–609.
- Sil'man, G.I., 2005. Phase Diagram of the Fe - C - Mn System and some Structural Effects in this System: Part 3. Polythermal Sections and Projections of the Diagram. *Metal Science and Heat Treatment*, 47(9-10), pp.397–401. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11041-006-0001-6>.
- Tofaute, W. & Linden, K., 1937. Transformations in Solid State of Manganese Steels Containing to 1.2%C and 17%Mn. *Arch.Eisenhuettenwes.*, 10, pp.515–524.
- Troiano, A.R. & McGuire, F.T., 1943. A study of the iron rich iron manganese alloys. *Transactions of the ASM*, 31, p.340.
- Tyagi, R. et al., 2010. Elevated temperature tribological behavior of Ni based composites containing nano-silver and hBN. *Wear*, 269(11-12), pp.884–890. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164810003030> [Accessed September 7, 2015].
- Uecker, A., 2003. Lead-free carbon brushes for automotive starters. *Wear*, 255(7-12), pp.1286–1290. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164803001820> [Accessed September 7, 2015].
- Warren, B.E., 1934. X-Ray Diffraction Study of Carbon Black. *The Journal of Chemical Physics*, 2(9), p.551. Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/2/9/10.1063/1.1749528> [Accessed September 7, 2015].

- Wilcock, D.F. & Pinkus, O., 1977. *Strategy for energy conservation through tribology*, New York: American Society of Mechanical Engineers.
- Wilhelm, H. et al., 1998. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character. *Journal of Applied Physics*, 84(12), p.6552. Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/84/12/10.1063/1.369027> [Accessed September 7, 2015].
- Zhang, Z. & Sandström, R., 2004. Fe–Mn–Si master alloy steel by powder metallurgy processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 363(1-2), pp.199–207. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838803004626> [Accessed July 30, 2015].