

João Pedro de Medeiros

INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE FASE LÍQUIDA NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES DE MATRIZ FERROSA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Cristiano Binder, Dr. Eng.
Coorientadora: Gisele Hammes, Dr^a. Eng.

Florianópolis
2019

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

de Medeiros, João Pedro

Influência da formação de fase líquida na microestrutura e nas propriedades mecânicas e tribológicas de compósitos autolubrificantes de matriz ferrosa / João Pedro de Medeiros ; orientador, Cristiano Binder, coorientadora, Gisele Hammes, 2019.

102 p.

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

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos sinterizados autolubrificantes a seco. 3. Sinterização assistida por fase líquida. 4. Matriz ferrosa. I. Binder, Cristiano. II. Hammes, Gisele. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

João Pedro de Medeiros

INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE FASE LÍQUIDA NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE COMPOSTOS AUTOLUBRIFICANTES DE MATRIZ FERROSA

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Florianópolis, 11 de julho de 2019

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng.
UFSC – Depto. Eng. Mecânica
Coordenador do PGMAT

Prof. Cristiano Binder, Dr. Eng.
UFSC – Depto. Eng. Mecânica
Orientador

Gisele Hammes, Dr^a. Eng.
UFSC – Depto. Eng. Mecânica
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Henrique Cezar Pavanati, Dr.
Eng.
IFSC – Instituto Federal de Santa
Catarina

Rafael Arenhart, Dr. Eng.
UFSC – Universidade Federal de
Santa Catarina

Aos meus pais, Wagner e Magda

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus orientadores, Professor Cristiano Binder e Gisele Hammes, pela atenção e contribuição durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Wagner Barbosa de Medeiros e Magda Otília de Medeiros que são minha motivação.

Aos meus irmãos Júnior, Francini, André, Claudia e Marcelo pelos ensinamentos e amor transmitidos ao longo de toda nossa convivência.

À minha namorada Naielly pelo carinho, dedicação, apoio e compreensão, especialmente durante o período de realização deste trabalho, e por estar presente na minha vida em todos os momentos.

A todos os membros do LabMat, pelos conhecimentos compartilhados e pelos momentos de descontração, em especial ao Guilherme Neves e aos meus amigos desde a graduação Daniel Avila, Guilherme Mônico e Matheus Kamers.

Ao meu amigo Maurício Giaretton pela disposição em contribuir para a melhoria das análises dos resultados, ao Professor do IFSC Henrique Pavanati por me permitir utilizar a infraestrutura sob sua responsabilidade quando necessitei e ao Rogério, secretário do PGMAT, pelo auxílio com os trâmites burocráticos.

À CAPES que forneceu o incentivo financeiro para a realização do mestrado e ao BNDES e à empresa EMBRACO S.A. pelo financiamento dos projetos que proporcionaram a realização deste trabalho.

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

A todos, muito obrigado.

“Tudo é difícil antes de ser fácil. Toda experiência nova é desconfortável, antes de ser confortável.”

Hal Elrod
(O milagre da manhã)

RESUMO

Um problema comum que ocorre durante o desenvolvimento – via metalurgia do pó convencional – de materiais autolubrificantes contendo sólidos lamelares consiste no espalhamento do lubrificante sólido entre as partículas que compõem a matriz durante as etapas de mistura e compactação dos pós. Isso dificulta a formação de *necks* durante a sinterização, o que afeta negativamente as propriedades mecânicas do material. Uma das maneiras de superar esse problema é utilizando a técnica de sinterização assistida por fase líquida, que além de atuar como catalisadora da sinterização também atua promovendo o rearranjo dos lubrificantes sólidos ao longo do volume do compósito. Nesse sentido, buscando contribuir para o desenvolvimento dos compósitos sinterizados auto-lubrificantes a seco que apresentam simultaneamente alta resistência mecânica e boas propriedades tribológicas, neste trabalho foi estudada a influência da formação de fase líquida na microestrutura e nas propriedades mecânicas e tribológicas de compósitos autolubrificantes a seco de matriz ferrosa. Após as amostras sinterizadas terem sido submetidas a análises microestruturais e ensaios mecânicos e tribológicos, observou-se que o aumento do teor do elemento formador da fase líquida (cobre) gerou melhorias na homogeneização dos elementos de liga, coalescimento e esferoidização das descontinuidades (consistindo em poros e estoques de lubrificante sólido – hBN e grafite) e suavização dos seus contornos, aumento significativo na continuidade da matriz metálica e melhorias nas propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos.

Palavras-chave: Sinterização assistida por fase líquida. Compósitos sinterizados autolubrificantes a seco. Matriz ferrosa. Cobre. hBN. Grafite.

ABSTRACT

A common problem that occurs during the development – via conventional powder metallurgy route – of self-lubricating materials containing lamellar solids consists in spreading the solid lubricant among the particles that will make up the matrix during the mixing and pressing steps of the powders. This difficult the necks formation during sintering, which negatively affects the mechanical properties of the material. Among the ways to overcome this is using the liquid phase sintering technique, which beyond acts as a sintering catalyzer also acts promoting the rearrangement of the solid lubricants throughout the composite volume. At this sense, seeking to contribute with the development of the dry self-lubricant sintered composites which simultaneously present high mechanical resistance and good tribological properties it was studied the influence of the liquid phase formation on the microstructure and on the mechanical and tribological properties of ferrous matrix dry self-lubricant composites. Thus, after the sintered samples had been submitted to microstructural analysis and mechanical and tribological tests it was observed that the increase in the content of the liquid phase forming element used (copper) generated improvements in the homogenization of the alloy elements, coalescence, spheroidization and shape smoothing of the discontinuous phases (consisting of pores and stocks of solid lubricant – hBN and graphite), a significant increase in the continuity of the metal matrix and improvements in the mechanical and tribological properties of the composites.

Keywords: Liquid phase sintering. Dry self-lubricant sintered composites. Ferrous matrix. Copper. hBN. Graphite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – Representação esquemática das 4 etapas básicas desenvolvidas, tradicionalmente, na MP: produção dos pós, mistura dos pós, compactação e sinterização.	29
Figura 2-2 – Representação esquemática das possíveis consequências estruturais da LPS: expansão ou densificação da peça.	32
Figura 2-3 – Diagrama de fases Fe-C.	34
Figura 2-4 – Exemplos de lubrificantes sólidos.	36
Figura 2-5 – Estrutura cristalina do grafite hexagonal.	37
Figura 2-6 – Estrutura cristalina do hBN.	38
Figura 2-7 – Redução da porosidade do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN obtido pela técnica de dupla compactação/dupla sinterização. SP-500: simples compactação a 500 MPa. SP-700: simples compactação a 700 MPa. DPDS: dupla compactação (500-700 MPa)/dupla sinterização (700-1125 °C).	40
Figura 2-8 – Aumento da tensão limite de resistência à tração do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN obtido pela técnica de dupla compactação/dupla sinterização. SP-500: simples compactação a 500 MPa. SP-700: simples compactação a 700 MPa. DPDS: dupla compactação (500-700 MPa)/dupla sinterização (700-1125 °C).	40
Figura 2-9 – Influência do teor de fósforo na microestrutura do compósito Ni-Fe-Cr-hBN. (a) Matriz com 0,3% (em massa) de fósforo. (b) Matriz com 0,75% (em massa) de fósforo.	41
Figura 2-10 – Influência do teor de cobre na microestrutura do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN. (a) Matriz sem cobre (LB). (b) Matriz com 15% (em massa) de cobre (LC).	42
Figura 2-11 – Tensão limite de resistência à tração e dureza do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN. LB (sem cobre), LC (15% (em massa) de cobre).	43
Figura 2-12 – Durabilidade e coeficiente de atrito do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN. LB (sem cobre), LC (15% (em massa) de cobre).	43
Figura 3-1 – Modelo microestrutural de um compósito autolubrificante a seco ideal.	45

Figura 3-2 – Disposição indesejável da fase lubrificante sobre a superfície das partículas que comporão a matriz.	46
Figura 3-3 – Esquema mostrando a organização da fase lubrificante devido a ação da fase líquida presente durante a sinterização assistida por fase líquida transiente e permanente.	47
Figura 3-4 – Diagrama de fases da liga Fe-0,5Si-2Ni-0,8C-xCu indicando o limite de solubilidade do cobre na liga em aproximadamente 5,8%, em massa, para a temperatura de sinterização empregada (1120 °C).	48
Figura 3-5 – Fluxograma das etapas de caracterização desenvolvidas neste trabalho.	49
Figura 3-6 – Morfologia do pó de cobre peneirado.	50
Figura 3-7 – Espectro da análise em EDS da composição química do pó de cobre utilizado.	51
Figura 3-8 – Geometria e dimensões das amostras para ensaio de tração.	52
Figura 3-9 – Ciclo de sinterização empregado.	53
Figura 3-10 – Sequência de procedimentos de preparação metalográfica adotada.	55
Figura 3-11 – a) Diâmetro de Ferret máximo das descontinuidades. b) Fator de forma das descontinuidades. c) Esfericidade das descontinuidades.	56
Figura 3-12 – Exemplificação da detecção das descontinuidades pelo software a partir da imagem em escala de tons de cinza. a) Imagem em escala de tons de cinza; b) Descontinuidades detectadas pelo software. Imagem do compósito C10.	57
Figura 3-13 – Exemplificação da interceptação das imagens por linhas verticais e horizontais para quantificar a continuidade da matriz metálica. Imagem do compósito C10.	58
Figura 3-14 – Modo de deslizamento alternado. Configuração de ensaio empregada para caracterização tribológica.	60
Figura 4-1 – Escoabilidade das misturas de pós.	63
Figura 4-2 – Densidade aparente relativa das misturas de pós.	64
Figura 4-3 – a) Variação dimensional dos compósitos durante o ciclo de	

sinterização. b) Variação dimensional na região de formação de fase líquida.....	65
Figura 4-4 – Densidade relativa das misturas compactadas.....	66
Figura 4-5 – Densidades após a compactação e a sinterização dos compósitos.....	67
Figura 4-6 – Microestruturas dos compósitos com diferentes teores de cobre. F-Ferrita livre, P-Perlita, C-Cementita livre, N-Região rica em níquel, Cu-Cobre livre, L-Lubrificante sólido/poro.....	69
Figura 4-7 – Análise química comprovando a existência de cobre livre na matriz e sua disposição nas adjacências de estoques de lubrificantes no compósito C15.....	71
Figura 4-8 – Imagens típicas utilizadas na análise quantitativa acerca da influência que a fase líquida exerce nas dimensões, na morfologia e na distribuição das descontinuidades ao longo da matriz metálica.....	73
Figura 4-9 – Distribuição do tamanho das descontinuidades dos compósitos.....	74
Figura 4-10 – Distribuição do fator de forma e da esfericidade das descontinuidades dos compósitos.....	75
Figura 4-11 – Distribuição de caminho livre da matriz metálica.....	76
Figura 4-12 – Percentual, em área, de matriz metálica para cada composição.....	77
Figura 4-13 – Evolução da continuidade da matriz metálica observada a partir da superfície das amostras com o auxílio do MEV.....	78
Figura 4-14 – Resultados do ensaio de tração dos compósitos.....	79
Figura 4-15 – Resultados do ensaio de dureza dos compósitos.....	80
Figura 4-16 – Resultados do ensaio de durabilidade dos compósitos.....	81
Figura 4-17 – Micrografias das pistas dos compósitos C0 (a), C2,5 (b) e C5 (c) mostrando a redução da quantidade de fragmentos de tribocamada à medida que se aumenta o teor de cobre.....	82
Figura 4-18 – Micrografias das pistas dos compósitos C7,5 (a), C10 (b) e C15 (c).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Especificação dos pós utilizados neste trabalho.	50
Tabela 3-2 – Distribuição granulométrica do pó de cobre peneirado em uma peneira de abertura de 45 μm	50
Tabela 4-1 – Típicos valores de dureza das diferentes regiões das microestruturas indicadas na Figura 4-6.	70
Tabela 4-2 – Síntese das análises microestruturais quantitativas dos compósitos estudados.	84
Tabela 4-3 – Síntese das propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos estudados.	85

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- MP: Metalurgia do Pó;
- LPS: Sinterização Assistida por Fase Líquida (*Liquid Phase Sintering*);
- Ferro γ : Austenita;
- Ferro α : Ferrita;
- hBN: Nitreto de Boro Hexagonal;
- PA: Pró-Análise;
- MO: Microscopia Óptica;
- MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura;
- EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X;
- SE: Elétrons Secundários (Secondary Electrons);
- BSE: Elétrons Retroespalhados (Backscattered Electrons);
- μ : Coeficiente de atrito.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	OBJETIVOS.....	27
1.1.1	Objetivo geral _____	27
1.1.2	Objetivos específicos _____	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1	METALURGIA DO PÓ.....	29
2.1.1	Sinterização _____	30
2.1.2	Influência dos elementos de liga nos sinterizados ferrosos	32
2.2	LUBRIFICANTES SÓLIDOS.....	35
2.2.1	Grafite _____	37
2.2.2	Nitreto de boro hexagonal _____	38
2.3	MATERIAIS COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES SINTERIZADOS DE MATRIZ METÁLICA.....	39
3	METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO.....	45
3.1	MATERIAIS E PROCEDIMENTOS.....	49
3.1.1	Matérias-primas _____	49
3.1.2	Mistura dos pós _____	51
3.1.3	Compactação _____	51
3.1.4	Sinterização _____	52
3.1.5	Caracterização _____	53
3.1.6	Tratamentos estatísticos _____	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1	ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DAS MISTURAS, DO COMPORTAMENTO DOS COMPÓSITOS DURANTE A SINTERIZAÇÃO E DA VARIAÇÃO DE DENSIDADE DOS COMPÓSITOS.....	63

4.1.1	Escoabilidade e densidade aparente das misturas _____	63
4.1.2	Comportamento dos compósitos durante a sinterização _____	65
4.1.3	Variação de densidade dos compósitos _____	66
4.2	ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL _____	68
4.2.1	Evolução microestrutural da matriz metálica _____	68
4.2.2	Análise qualitativa de imagens quanto às descontinuidades 72	
4.2.3	Análise quantitativa de imagens quanto às descontinuidades _____	74
4.3	ETAPA 3 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	78
4.3.1	Ensaio de tração _____	79
4.3.2	Ensaio de dureza _____	80
4.4	ETAPA 4 – CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA.....	80
4.4.1	Ensaio de durabilidade _____	81
4.5	CORRELAÇÃO ENTRE OS ASPECTOS MICROESTRUTURAIS E AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS	84
5	CONCLUSÃO.....	87
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
	APÊNDICE A – CURVAS DE TRAÇÃO.....	97
	APÊNDICE B – CURVAS DE DURABILIDADE	100

1 INTRODUÇÃO

Estima-se que aproximadamente 23% do consumo mundial de energia seja produto dos contatos tribológicos existentes nos sistemas mecânicos, sendo 20% da energia mundial desperdiçada devido ao atrito entre peças e 3% empregada para reparar peças desgastadas e produzir substitutas a estas. Entretanto, o crescimento populacional mundial e o consequente aumento por demandas energéticas requerem a redução do desperdício de energia, o que torna imprescindível o investimento em estudos voltados à redução dos efeitos que o atrito e o desgaste geram (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017).

A maior parcela das soluções visando reduzir atrito e desgaste de superfícies em contato e movimento relativo são obtidas pela utilização de lubrificantes líquidos ou graxas. Contudo a impossibilidade de utilização de lubrificantes fluidos para condições severas de trabalho (como temperaturas e pressões extremas) e o impacto ao meio ambiente causado pela utilização da lubrificação fluida tornam atrativa a substituição dos lubrificantes fluidos por sólidos (ERDEMIR, 2000), (DONNET; ERDEMIR, 2004), (AOUADI et al., 2014).

Os lubrificantes sólidos podem ser definidos como materiais que promovem lubrificação sob condições essencialmente secas, sendo normalmente sólidos lamelares (Grafite, hBN, MoS₂) (MIYOSHI, 2001), (BUSCH, 2017). Quanto à sua disposição nos componentes de engenharia podem ser aplicados sobre a superfície na forma de filmes finos, ou então podem ser introduzidos no volume da matriz metálica, formando os materiais compósitos autolubrificantes a seco (BUSCH, 2017).

Os lubrificantes sólidos na forma de filmes finos, embora apresentem muitas aplicações tecnológicas, costumam elevar o custo de produção das peças bem como correspondem a uma fonte limitada de lubrificante, tornando o sistema suscetível a falhas se por algum motivo for removida esta camada de material ou até mesmo se esta for demasiadamente desgastada. Em contraponto, a produção de compósitos autolubrificantes a seco – que é geralmente feita via Metalurgia do Pó – não altera significativamente o custo de produção das peças (haja vista não haver necessidade de acréscimo de uma etapa no processo de fabricação para adicionar o lubrificante sólido no volume da matriz metálica) e a fonte de lubrificação é, em princípio, ilimitada, já que deve haver estoques de lubrificantes por toda a estrutura da peça (FURLAN et al., 2012).

Idealmente a estrutura de um compósito autolubrificante a seco consiste na disposição descontínua da fase lubrificante no volume do material, ou seja, a fase lubrificante deve estar distribuída uniformemente pelo volume do componente e de forma discreta (estoques de lubrificante devem estar isolados uns dos outros). Essa distribuição é adequada tanto para elevar a continuidade da matriz quanto para gerar maior eficiência na lubrificação do material, já que assim cada estoque torna-se responsável por lubrificar uma área bem definida na interface de contato, o que, sob uma visão ampla, geraria a lubrificação de toda a interface (HAMMES et al., 2014), (BINDER et al., 2010). No entanto, nos casos em que um lubrificante sólido lamelar é diretamente adicionado à mistura de pós que comporão a matriz, as tensões mecânicas que ocorrem durante as etapas de mistura e compactação dos pós cisalham os lubrificantes, espalhando-os entre as partículas da matriz. Esta disposição, por sua vez, é indesejável, visto que o lubrificante age como uma barreira para a formação dos *necks* durante a etapa de sinterização, gerando, assim, uma matriz com alto grau de descontinuidade, o que reflete nas suas propriedades mecânicas, reduzindo-as consideravelmente (BINDER et al., 2010), (BINDER, R. KLEIN, A.N. BINDER, C. RISTOW, 2008).

A fim de reduzir esse problema e aproximar a configuração estrutural do compósito autolubrificante da ideal, portanto, lança-se mão de algumas técnicas, tais como gerar a fase lubrificante *in situ* durante a sinterização através da dissociação de um composto precursor (BINDER et al., 2017), (BINDER et al., 2016) ou projetar a composição do compósito para que sua sinterização seja assistida por uma fase líquida, a qual, por capilaridade, tende a penetrar entre as partículas da matriz e o lubrificante, promovendo a movimentação e aglomeração dos lubrificantes sólidos em estoques discretos (BINDER, R. KLEIN, A.N. BINDER, C. HAMMES, G. PARUCKER, M. L. RISTOW, 2009).

Ademais, a sinterização assistida por fase líquida é uma técnica capaz de elevar a taxa de densificação das peças produzidas via metalurgia do pó, assim como de outros materiais porosos (GERMAN; SURI; PARK, 2009), (SVOBODA; RIEDEL; GAEBEL, 1996), além de contribuir na alteração da distribuição de tamanho de poros e de sua morfologia (MARTÍN-MÁRQUEZ; RINCÓN; ROMERO, 2008), (ORTS et al., 1993). Seu emprego no desenvolvimento de materiais compósitos autolubrificantes a seco tem mostrado promissores resultados, especialmente quanto à densificação, aumento da continuidade da matriz, modificação da morfologia do lubrificante sólido e aumento das propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos (PARUCKER; KLEIN; BINDER, 2015), (STEINBACH et al., 2017).

Entretanto, um estudo detalhado a respeito das mudanças microestruturais provocadas pela fase líquida e a relação destas mudanças com as propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos autolubrificantes a seco ainda não foi realizado. Dessa forma, este trabalho visa preencher esta lacuna ao estudar a relação entre as propriedades mecânicas e tribológicas e as alterações microestruturais promovidas pela fase líquida em compósitos de matriz ferrosa com grafite e hBN como lubrificantes sólidos, Ni e Si como elementos de liga e teores crescentes de Cu como elemento formador da fase líquida.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar como a presença de fase líquida pode influenciar na microestrutura de um compósito autolubrificante a seco de matriz ferrosa e, por consequência, nas suas propriedades mecânicas e tribológicas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar a influência da fase líquida na evolução microestrutural do compósito, com relação aos microconstituintes formados;
- Quantificar o tamanho e a morfologia das descontinuidades (poros + estoques de lubrificantes sólidos) presentes nos compósitos com diferentes percentuais de fase líquida, bem como a distância entre elas;
- Correlacionar as análises microestruturais quantitativas com as propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

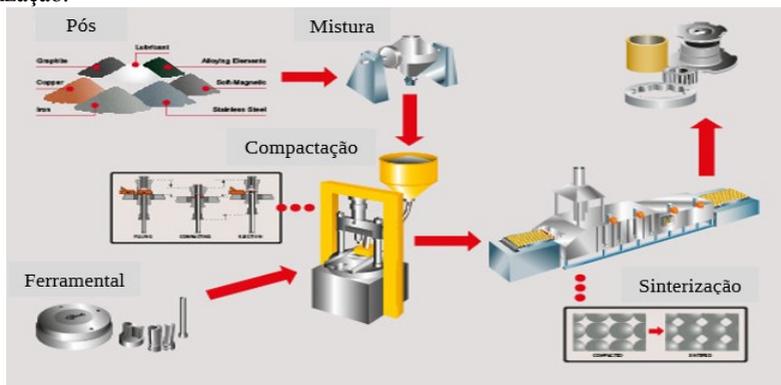
2.1 METALURGIA DO PÓ

A Metalurgia do Pó (MP) é um método versátil de produção em massa de peças com geometria e dimensão quase finais a partir do pó (WU et al., 2017). São produzidos, por MP, compósitos multifásicos com ampla combinação de propriedades. Dentre os principais consumidores dessas peças estão as indústrias automotivas, de ferramentas, de câmeras, de equipamentos de jardinagem, de artigos esportivos e de materiais bélicos (UPADHYAYA, 2002).

Tratando-se de peças de pequenas dimensões e com alta complexidade geométrica a MP é muitas vezes mais competitiva que outros métodos de fabricação como fundição, conformação e usinagem. Há uma ampla gama de técnicas de MP consolidadas no mercado, a partir das quais é possível obter peças com elevadas resistências mecânica e ao desgaste e boa precisão dimensional. Ademais, a MP caracteriza-se pelo uso eficiente de matéria-prima e por permitir controlar a microestrutura da peça final. Em contraponto, é um processo economicamente viável apenas quando a quantidade de peças produzidas é elevada, haja vista o alto custo de seu ferramental (UPADHYAYA, 2002).

A Figura 2-1 mostra as 4 etapas básicas desenvolvidas, tradicionalmente, na MP: produção dos pós, mistura dos pós, compactação e sinterização (DOWSON, 1990), (GERMAN, 1994).

Figura 2-1 – Representação esquemática das 4 etapas básicas desenvolvidas, tradicionalmente, na MP: produção dos pós, mistura dos pós, compactação e sinterização.



Fonte: MADHUKAR; SELVARAJ; RAO, 2016.

2.1.1 Sinterização

Sinterização, segundo Thümmler e Oberacker (1993, p. 181), consiste no “transporte de matéria termicamente ativado em uma massa de pós ou em um compactado poroso, resultando na redução da superfície específica livre através do crescimento do contato entre as partículas, retração do volume dos poros e mudança na geometria destes”.

Durante a sinterização ocorre a transformação de contatos meramente físicos (compactado de pós) em interações físico-químicas entre as partículas – que passam a se confundir umas com as outras (partículas perdem sua forma original) –, promovendo aumento da resistência mecânica à peça.

A força motriz da sinterização é a redução da energia livre do sistema, que é obtida, dentre outros meios, a partir da (OBERACKER; THÜMMLER, 1993):

- Diminuição da superfície específica livre das partículas devido ao crescimento de áreas de contato entre elas (formação de *necks*);
- Diminuição do volume e/ou esferoidização dos poros;
- Redução de defeitos na estrutura cristalina dos materiais;
- Eliminação de estados de não-equilíbrio (para sistemas multicomponentes).

A efetivação do processo de sinterização depende do ciclo térmico, da atmosfera de sinterização, bem como das propriedades dos pós e do quanto as partículas interagem mecanicamente umas com as outras. Convencionalmente, na MP ferrosa são adotadas como condições para a sinterização temperaturas entre 1100 e 1300 °C, com patamar na temperatura de sinterização entre 30 e 60 minutos e atmosferas compostas por gases como hidrogênio, argônio e nitrogênio, que podem ser usados isoladamente ou de forma combinada.

A sinterização de misturas de pós pode ocorrer com ou sem a presença de uma fase líquida, a qual, se presente, contribui para o aumento da mobilidade atômica e conseqüentemente da taxa de sinterização.

Sinterização Assistida por Fase Líquida

Sinterização Assistida por Fase Líquida (*LPS – Liquid Phase Sintering*) é um processo que consolida compactados de pós através da interação entre uma fase líquida (formada devido à adição, na liga, de um elemento de baixa temperatura de fusão – em relação ao material base da

liga – ou devido à formação de uma liga eutética) e as partículas que permanecem sólidas durante todo o ciclo térmico. Esta técnica de sinterização é utilizada principalmente devido ao fato de a cinética de transporte de massa ser favorecida pela presença de uma fase no estado líquido, proporcionando maior capacidade de obtenção de um material com composição química homogênea, além de possibilitar acelerar o processo de sinterização ou diminuir a temperatura de processamento (GERMAN; SURI; PARK, 2009), (SVOBODA; RIEDEL; GAEBEL, 1996). A homogeneização da composição química, no entanto, depende da molhabilidade da fase líquida na fase sólida, bem como da solubilidade entre os elementos químicos envolvidos no processo (SALAK, 1995).

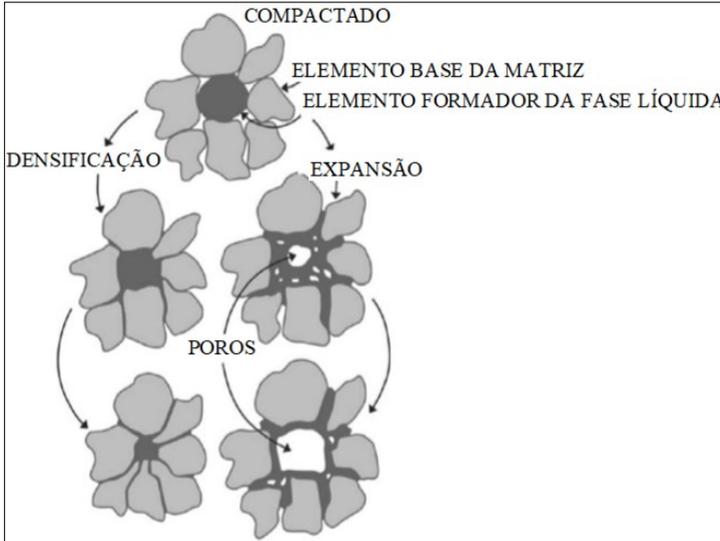
Durante a sinterização a fase líquida pode permanecer ao longo de todo o ciclo térmico (fase líquida permanente) ou pode ser dissolvida ao longo do processo (fase líquida transiente), dependendo da concentração e da solubilidade entre os elementos envolvidos. Sendo a fase líquida completamente solúvel na fase sólida durante a faixa de temperatura de processamento tem-se a ocorrência de fase líquida transiente; caso contrário, trata-se de fase líquida permanente.

A fase líquida transiente é frequentemente empregada para homogeneizar pequenas quantidades de elementos de liga. Durante a sua formação há a ocorrência de dois fenômenos, predominantemente: expansão dimensional e formação de porosidade secundária. A difusão da fase líquida entre as partículas sólidas, através de seus contornos de grãos e na estrutura interna da fase sólida resulta no aumento do volume da peça (expansão dimensional), que, por sua vez, corresponde a uma compensação da retração causada pela ação da força capilar atuante enquanto a fase líquida está presente. Já a porosidade secundária consiste nos espaços vazios deixados pelo líquido após a formação da solução sólida, podendo ser controlada através da redução do tamanho das partículas formadoras de fase líquida, gerando, assim, poros de pequenas dimensões e uniformemente distribuídos, além de permitir maior controle das variações dimensionais, quando comparado ao emprego de partículas de grandes dimensões (SALAK, 1995), (OBERACKER; THÜMMLER, 1993).

A fase líquida permanente caracteriza-se, sobretudo, pela elevada capacidade de densificação das peças (eficiente rearranjo das partículas sólidas), ocasionada pela ação da força capilar do líquido – quando este adere às partículas sólidas sob baixo ângulo de contato – e pela dissolução dos “cantos vivos” das partículas sólidas através do mecanismo de dissolução-reprecipitação (quando o sólido apresenta certo grau de solubilidade no líquido) (SALAK, 1995).

A Figura 2-2 ilustra, esquematicamente, as possíveis consequências estruturais da LPS: expansão ou densificação da peça.

Figura 2-2 – Representação esquemática das possíveis consequências estruturais da LPS: expansão ou densificação da peça.



Fonte: GERMAN; SURI; PARK, 2009.

2.1.2 Influência dos elementos de liga nos sinterizados ferrosos

A adição de elementos de liga aos materiais de engenharia é feita, sobretudo, com o objetivo de amenizar o impacto das imperfeições estruturais existentes em todo e qualquer tipo de material. Os materiais sinterizados têm a porosidade como um defeito característico e, portanto, a adição de elementos a estes materiais visa o fortalecimento da estrutura das peças e, por consequência, ampliação do campo de aplicação das ligas.

Entre os elementos mais comumente empregados às ligas ferrosas estão o cobre, o carbono, o níquel e o silício, sobre os quais são discutidos, neste tópico, alguns de seus efeitos sobre as ligas ferrosas.

Cobre

O cobre é muitas vezes adicionado às ligas ferrosas com o intuito de aumentar a resistência mecânica da liga, sua ductilidade e sua dureza.

Essas melhorias de propriedades são obtidas devido ao cobre formar solução sólida substitucional no ferro, sobretudo no ferro γ , uma vez que é um típico elemento estabilizador da fase austenítica deste. O cobre apresenta também a característica de promover o endurecimento da matriz na qual se encontra através do mecanismo de endurecimento de ligas conhecido por endurecimento por precipitação, que é comumente obtido a partir do tratamento térmico de envelhecimento das ligas (SALAK, 1995).

Durante os processos de sinterização habitualmente empregados o cobre torna-se líquido, já que a faixa de temperaturas em que ocorre sua fusão (aproximadamente 1083 °C) costuma ser inferior às dos demais elementos presentes nas ligas (como a do próprio ferro que é de aproximadamente 1536 °C, por exemplo (WILLIAM D. CALLISTER, 2008)). Dessa maneira, há a tendência de ocorrer o molhamento das partículas sólidas pelo cobre, o que permite o preenchimento (ainda que parcial) dos vazios existentes na estrutura da peça, o arredondamento dos poros e sua difusão para o interior da estrutura cristalina dos elementos capazes de dissolvê-lo, entre os quais destaca-se o ferro. Como resultado, o cobre ajuda a aumentar a tenacidade e a densidade da liga (SALAK, 1995).

Outro efeito atribuído à presença do cobre na forma líquida é a formação de uma membrana semi-permeável ao redor das partículas de ferro, o que facilita a ligação entre estas partículas, assim como dificulta a difusão do carbono no ferro (CHAWLA et al., 2002).

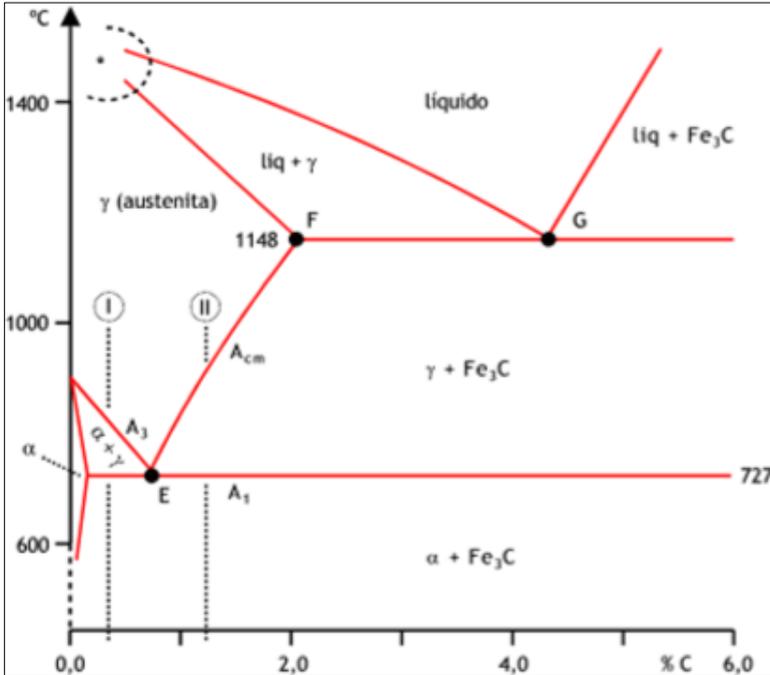
Carbono

A adição de carbono (normalmente na forma de grafite) às ligas ferrosas tem como função preponderante promover o aumento da resistência mecânica e da dureza da liga, o que ocorre devido à formação da perlita, especialmente (NEKATIBEB; ANNAMALAI; UPADHYAYA, 2011). A presença do carbono atua também na redução do pó de ferro durante a sinterização, o que contribui para a melhoria da capacidade de molhamento das partículas sólidas pela fase líquida, quando esta se faz presente (BERNARDO et al., 2016).

A quantidade de carbono adicionada à liga, no entanto, deve ser controlada de modo a evitar a formação de cementita livre (quando se deseja obter elevadas propriedades mecânicas e tribológicas), haja vista que este microconstituente, embora atue elevando a dureza do material, causa considerável redução da ductilidade e da tenacidade da peça. Dessa maneira é importante que se projete a microestrutura da peça de modo

que a interação ferro-carbono origine, predominantemente, perlita, o que corresponde à dissolução de aproximadamente 0,8% de carbono (% em massa) na estrutura cristalina do ferro, como indica o ponto E (composição eutetóide) do Diagrama Fe-C mostrado na Figura 2-3.

Figura 2-3 – Diagrama de fases Fe-C.



Fonte: WILLIAM D. CALLISTER, 2008.

Níquel

Assim como o cobre, o níquel é um elemento gamagêneo, o que o torna capaz de promover o endurecimento da liga via formação de solução sólida substitucional no ferro γ (BAIN; PAXTON, 1966). Sua presença também promove a redução da estabilidade de carbonetos e o refinamento da perlita, contribuindo para o aumento das propriedades mecânicas da peça (HSU; CHEN; HU, 2007).

Além disso, a difusão do níquel no ferro atua elevando a ductilidade da liga, o que é de suma importância para materiais sinterizados, visto que a porosidade intrínseca a estes materiais age como concentrador de tensão e, portanto, corresponde a regiões suscetíveis à nucleação e propagação de

trincas. Dessa forma, o aumento da ductilidade possibilitado pela adição de níquel à liga previne o coalescimento de microtrincas e sua propagação, gerando um ganho expressivo de tenacidade às peças (ŠORI; VUHERER; GLODEZ, 2016).

Silício

O silício é um elemento tipicamente formador de solução sólida na fase α do ferro e estabilizador desta. Desse modo, além de contribuir para o endurecimento e aumento da resistência mecânica da matriz ferrosa, o silício dificulta, nas regiões onde se concentra, a solubilização de outros elementos na matriz ferrosa, uma vez que a fase ferrítica comporta baixos percentuais de elementos dissolvidos.

Portanto, a presença do silício na liga torna-se um aspecto interessante quando pretende-se produzir compósitos autolubrificantes, já que o elemento lubrificante deve estar predominantemente livre ao longo do volume da peça e não dissolvido na sua matriz.

2.2 LUBRIFICANTES SÓLIDOS

A maior parcela das soluções visando reduzir atrito e desgaste de superfícies em contato e movimento relativo são obtidas pela utilização de lubrificantes líquidos ou graxas. Contudo, condições severas de serviço (temperaturas extremas; vácuo; presença de intensa radiação; pressões de contato muito elevadas; condições que exijam alto grau de limpeza, como na produção de alimentos e medicamentos), o potencial impacto ao ambiente e o baixo ponto de evaporação dessas substâncias são fatores que tornam necessária a substituição dos lubrificantes fluidos por lubrificantes sólidos (ERDEMIR, 2000), (DONNET; ERDEMIR, 2004), (AOUADI et al., 2014), os quais podem ser definidos como materiais que promovem lubrificação sob condições essencialmente secas (MIYOSHI, 2001), (BUSCH, 2017).

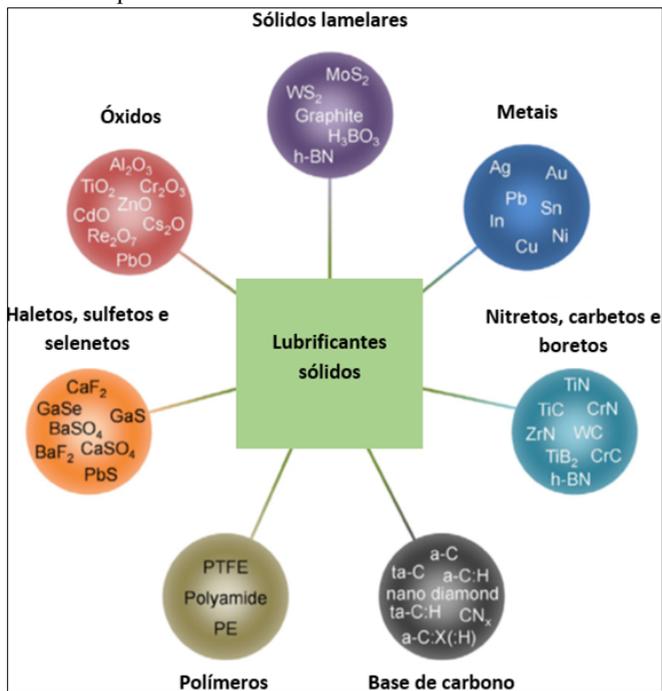
Quanto à sua disposição nos componentes de engenharia, os lubrificantes sólidos podem ser aplicados sobre a superfície na forma de filmes finos, ou então podem ser introduzidos no volume da matriz metálica, formando os materiais compósitos autolubrificantes a seco (BUSCH, 2017).

Os lubrificantes sólidos na forma de filmes finos, embora apresentem muitas aplicações tecnológicas, costumam elevar o custo de produção das peças bem como correspondem a uma fonte limitada de lubrificante, tornando o sistema suscetível a falhas se por algum motivo

for removida esta camada de material ou até mesmo se esta for demasiadamente desgastada. Em contraponto, a produção de compósitos autolubrificantes a seco – que é geralmente feita via MP – não altera significativamente o custo de produção das peças (haja vista não haver necessidade de acréscimo de uma etapa no processo de fabricação para adicionar o lubrificante sólido no volume da matriz metálica) e a fonte de lubrificação é, em princípio, ilimitada, já que deve haver estoques de lubrificantes por toda a estrutura da peça (FURLAN et al., 2012).

Diversos são os tipos de lubrificantes sólidos existentes (alguns exemplos são mostrados na Figura 2-4), no entanto, destacam-se dentre estes os sólidos lamelares, os quais apresentam excelentes respostas tribológicas e por isso têm sido amplamente estudados e empregados nos componentes de engenharia (GUNDA; NARALA, 2016).

Figura 2-4 – Exemplos de lubrificantes sólidos.



Fonte: FURLAN; DE MELLO; KLEIN, 2018.

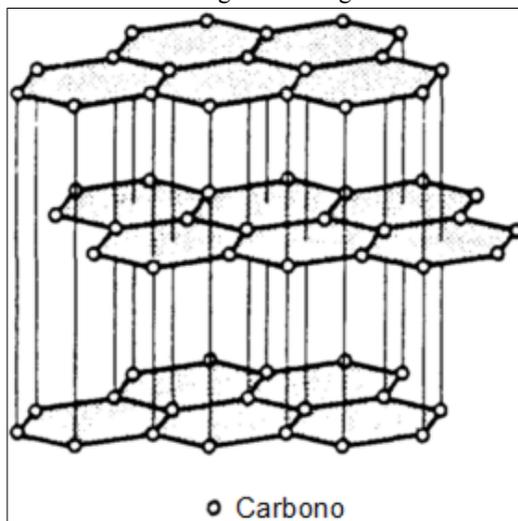
Sólidos lamelares como grafite e nitreto de boro hexagonal apresentam estrutura em camadas, as quais consistem em diversos planos paralelos. Os átomos de um mesmo plano estão fortemente ligados entre si por

ligações covalentes (ligações intraplanares fortes), porém as ligações entre planos ocorre por forças de Van der Waals (ligações interplanares fracas), o que possibilita o cisalhamento entre os planos a tensões baixas, sendo, portanto, a baixa resistência ao cisalhamento interplanar o que confere a esses materiais as propriedades de lubrificação (GUNDA; NARALA, 2016), (SHARMA; ANAND, 2016).

2.2.1 Grafite

O grafite - uma das formas alotrópicas do carbono – consiste em uma estrutura lamelar (como mostra a Figura 2-5), onde folhas de átomos de carbono ligados através de ligações covalentes são empilhadas paralelamente e interagem entre si via forças intermoleculares de Van der Waals. Este empilhamento resulta, predominantemente, em uma estrutura hexagonal, porém pode também resultar em uma estrutura romboédrica (CHUNG, 2002).

Figura 2-5 – Estrutura cristalina do grafite hexagonal.



Fonte: LIPP; SCHWETZ; HUNOLD, 1989.

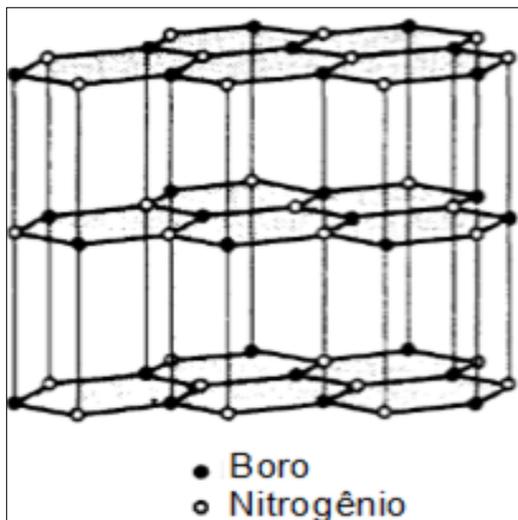
Dentre suas principais características estão a boa estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito na presença de umidade e boa resistência ao desgaste (ZHANG et al., 2017b). Destaca-se como elemento lubrificante devido à capacidade de ter suas folhas de carbono cisalhadas, haja vista serem fracas as forças que as conectam.

2.2.2 Nitreto de boro hexagonal

O Nitreto de Boro Hexagonal (hBN) é uma das estruturas polimórficas do Nitreto de Boro (BN). Apresenta excelente capacidade de lubrificação, estabilidade térmica sob diferentes atmosferas (ar atmosférico: até 1000 °C; argônio: até 2200 °C; nitrogênio: até 2400 °C) – o que permite sua utilização a temperaturas elevadas, ao contrário do que ocorre com a maior parte dos lubrificantes sólidos –, além de ser inerte quimicamente, manter suas propriedades lubrificantes sob vácuo e pressões extremas, alta condutividade térmica, boa lubrificidade sob água, baixa densidade, resistência ao choque térmico e característica de isolante elétrico (MAHATHANABODEE et al., 2013), (HAMMES, 2011), (LIPP; SCHWETZ; HUNOLD, 1989).

Na sua estrutura (representada pela Figura 2-6) os átomos de boro e nitrogênio são ligados, ao longo dos planos hexagonais, através de ligações covalentes, enquanto que os planos adjacentes da estrutura lamelar se ligam por forças de Van der Waals. Dessa forma, quando atuam forças paralelas às suas camadas ocorre o cisalhamento dos planos, o que confere boas propriedades tribológicas a esse material (MAHATHANABODEE et al., 2014).

Figura 2-6 – Estrutura cristalina do hBN.



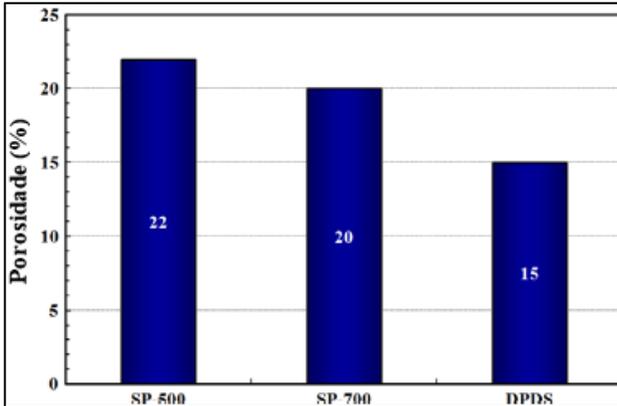
Fonte: LIPP; SCHWETZ; HUNOLD, 1989.

2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES SINTERIZADOS DE MATRIZ METÁLICA

O desempenho mecânico e tribológico dos materiais compósitos autolubrificantes sinterizados de matriz metálica é dependente da combinação entre as propriedades mecânicas da matriz e parâmetros estruturais, como ao grau de continuidade da matriz metálica e o tamanho e a morfologia das partículas de lubrificante sólido. Entre os materiais base da matriz mais frequentemente usados estão as ligas ferrosas (BINDER et al., 2010), ligas a base de cobre (CHEN et al., 2008) e ligas a base de níquel (LIU et al., 2013), (PARUCKER; KLEIN; BINDER, 2015), e como lubrificantes sólidos MoS_2 , hBN e grafite (MAHATHANABODEE et al., 2014), (HAMMES et al., 2017).

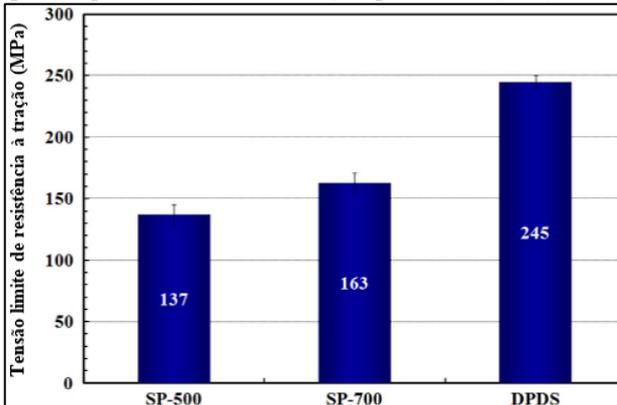
Algumas são as técnicas empregadas para melhorar as propriedades mecânicas da matriz dos compósitos autolubrificantes sinterizados, dentre as quais destaca-se a adição de elementos de liga que aumentem a dureza e a resistência mecânica da matriz, conferindo suporte mecânico à solicitação que a peça será submetida e evitando que os estoques de lubrificante sejam encobertos por regiões plasticamente deformadas da matriz. Outra alternativa consiste na dupla compactação/dupla sinterização dos compósitos, através da qual HAMMES et al. (2014), devido à diminuição da porosidade do compósito duplamente compactado e duplamente sinterizado (Figura 2-7), obteve ganhos de 50 a 80% na tensão limite de resistência à tração quando comparado à simples compactação/simples sinterização comumente empregada (Figura 2-8). Esse resultado foi obtido para um compósito de matriz ferrosa com Mo, Si e C como elementos de liga e grafite e hBN como lubrificantes sólidos.

Figura 2-7 – Redução da porosidade do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN obtido pela técnica de dupla compactação/dupla sinterização. SP-500: simples compactação a 500 MPa. SP-700: simples compactação a 700 MPa. DPDS: dupla compactação (500-700 MPa)/dupla sinterização (700-1125 °C).



Fonte: HAMMES et al., 2014.

Figura 2-8 – Aumento da tensão limite de resistência à tração do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN obtido pela técnica de dupla compactação/dupla sinterização. SP-500: simples compactação a 500 MPa. SP-700: simples compactação a 700 MPa. DPDS: dupla compactação (500-700 MPa)/dupla sinterização (700-1125 °C).

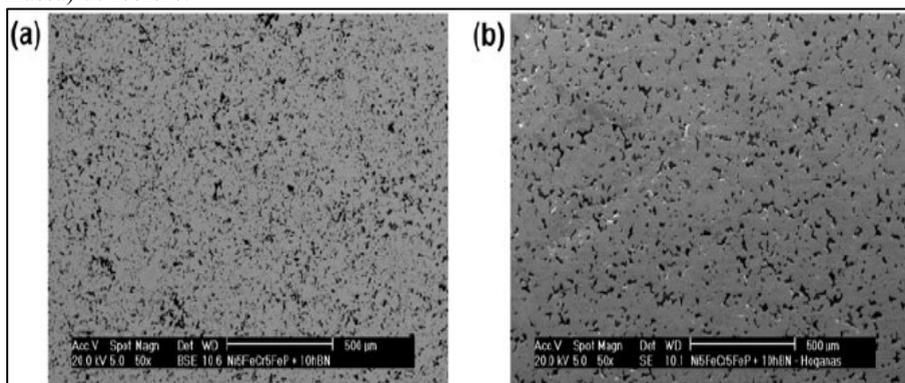


Fonte: HAMMES et al., 2014.

Por sua vez, Parucker et al. (2015), com o objetivo de otimizar o grau de continuidade da matriz metálica e o tamanho e a morfologia das partículas de lubrificante sólido para que os compósitos autolubrificantes apre-

sentassem maior equilíbrio entre sua região estrutural e sua região lubrificante, avaliou a influência da quantidade de fase líquida (promovida pela adição de fósforo) na microestrutura e dureza de compósitos autolubrificantes a seco (produzido via metalurgia do pó convencional) de matriz a base de níquel. A liga estudada era composta também por Fe e Cr, além de hBN atuando como lubrificante sólido. Ao adicionar 0,3% (em massa) de P notou que o lubrificante sólido se espalhava entre as partículas de níquel e que seu tamanho era de 10 a 20 μm . Além disso obteve medidas de dureza de 236 HV e observou elevada presença de poros. Já quando adicionou 0,75% (em massa) de P obteve um compósito com dureza de 326 HV, estoques de hBN com tamanho entre 50 e 100 μm homogeneamente distribuídos e menor percentual de poros. Essas mudanças estruturais são mostradas na Figura 2-9.

Figura 2-9 –Influência do teor de fósforo na microestrutura do compósito Ni-Fe-Cr-hBN. (a) Matriz com 0,3% (em massa) de fósforo. (b) Matriz com 0,75% (em massa) de fósforo.

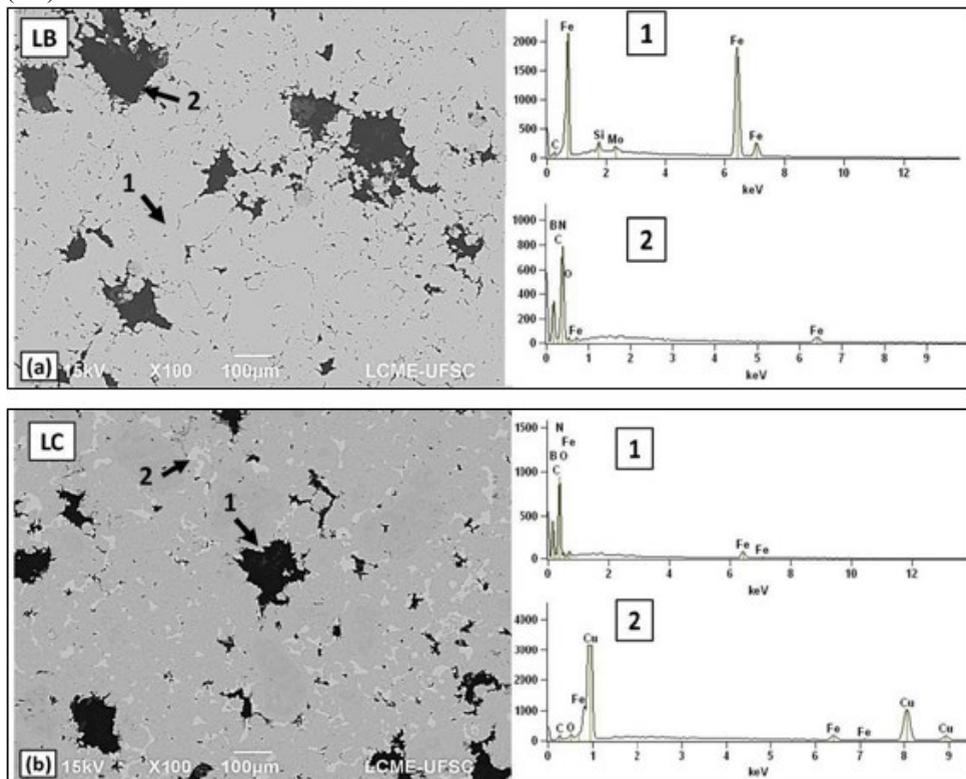


Fonte: PARUCKER; KLEIN; BINDER, 2015.

Com essa mesma ideia Steinbach et al. (2017) estudou a influência da fase líquida (promovida pela adição de cobre) nas propriedades mecânicas e tribológicas de um compósito autolubrificante a seco (produzido via metalurgia do pó convencional) de matriz ferrosa com hBN e grafite como lubrificantes sólidos e Mo, Si e C como elementos de liga. Como mostra a Figura 2-10a a composição sem cobre apresentou veios de lubrificante sólido espalhados pela matriz, resultando em uma matriz menos contínua em relação à matriz da composição com 15% (em massa) de cobre, cuja micrografia (Figura 2-10b) mostra haver menor quantidade de

veios de lubrificante sólido e estoques de lubrificante com contornos suavizados.

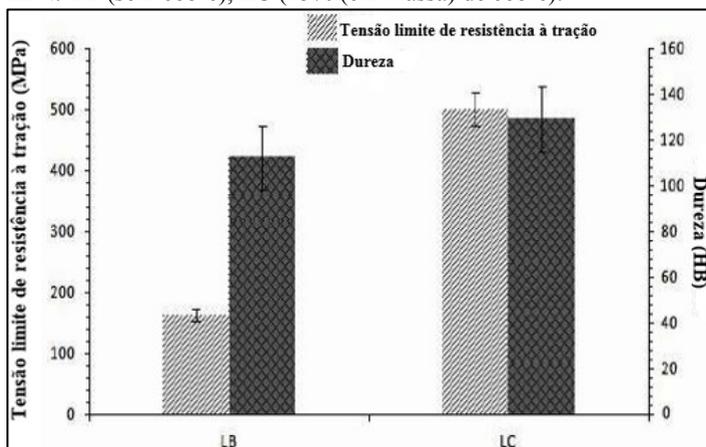
Figura 2-10 – Influência do teor de cobre na microestrutura do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN. (a) Matriz sem cobre (LB). (b) Matriz com 15% (em massa) de cobre (LC).



Fonte: STEINBACH et al., 2017.

Além disso, a Figura 2-11 mostra que a presença de cobre aumentou em aproximadamente 230% a tensão limite de resistência à tração do compósito, além de ter resultado em um leve aumento na sua dureza.

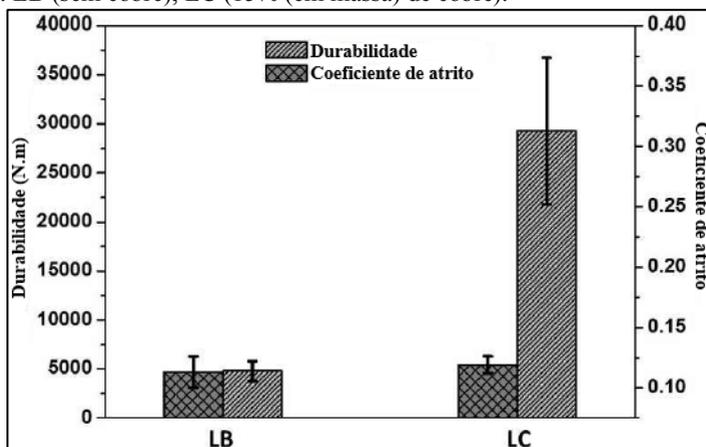
Figura 2-11 – Tensão limite de resistência à tração e dureza do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN. LB (sem cobre), LC (15% (em massa) de cobre).



Fonte: STEINBACH et al., 2017.

E, por fim, a Figura 2-12 mostra que apesar de não ter havido expressivos ganhos em termos de coeficiente de atrito, a durabilidade do compósito com cobre aumentou 6 vezes em relação ao compósito sem cobre.

Figura 2-12 – Durabilidade e coeficiente de atrito do compósito Fe-Mo-Si-C-hBN. LB (sem cobre), LC (15% (em massa) de cobre).

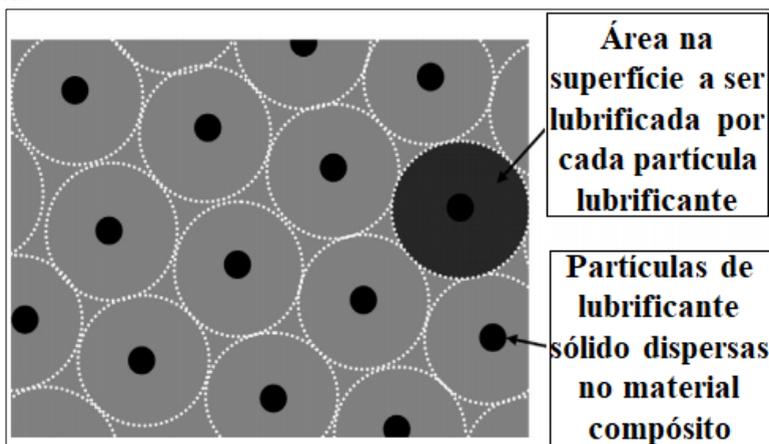


Fonte: STEINBACH et al., 2017.

3 METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO

Como visto no item 2.3, um dos principais objetivos do desenvolvimento dos compósitos autolubrificantes a seco de matriz metálica consiste em obter um compósito de matriz contínua, ou seja, busca-se projetar os compósitos de modo a tornar a fase lubrificante descontínua. Logo, a fase lubrificante deve estar distribuída uniformemente pelo volume do componente de forma discreta (estoques de lubrificante devem estar isolados uns dos outros), como mostra a Figura 3-1. Essa distribuição, além de elevar a continuidade da matriz, permite homogeneizar a lubrificação do material, já que assim cada estoque torna-se responsável por lubrificar uma área bem definida na interface de contato, o que, sob uma visão ampla, geraria a lubrificação de toda a interface.

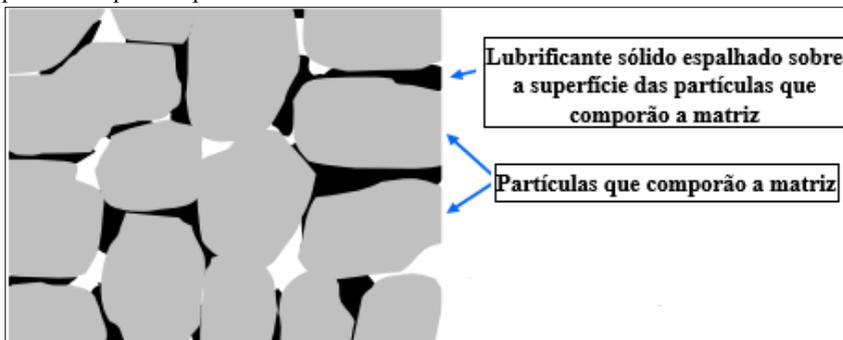
Figura 3-1 – Modelo microestrutural de um compósito autolubrificante a seco ideal.



Fonte: BINDER et al., 2010.

No entanto, conforme observado nos trabalhos de Parucker et al. (2015) e Steinbach et al. (2017), nos casos em que o lubrificante é diretamente adicionado à mistura de pós que compoem a matriz as tensões de cisalhamento que ocorrem durante as etapas de mistura e compactação espalham-no entre as partículas da matriz, o que faz com que o lubrificante se torne uma barreira para a formação dos necks durante a etapa de sinterização, conforme mostra a Figura 3-2. Com isso, obtém-se uma matriz com alto grau de descontinuidade, o que reflete na redução considerável das suas propriedades mecânicas.

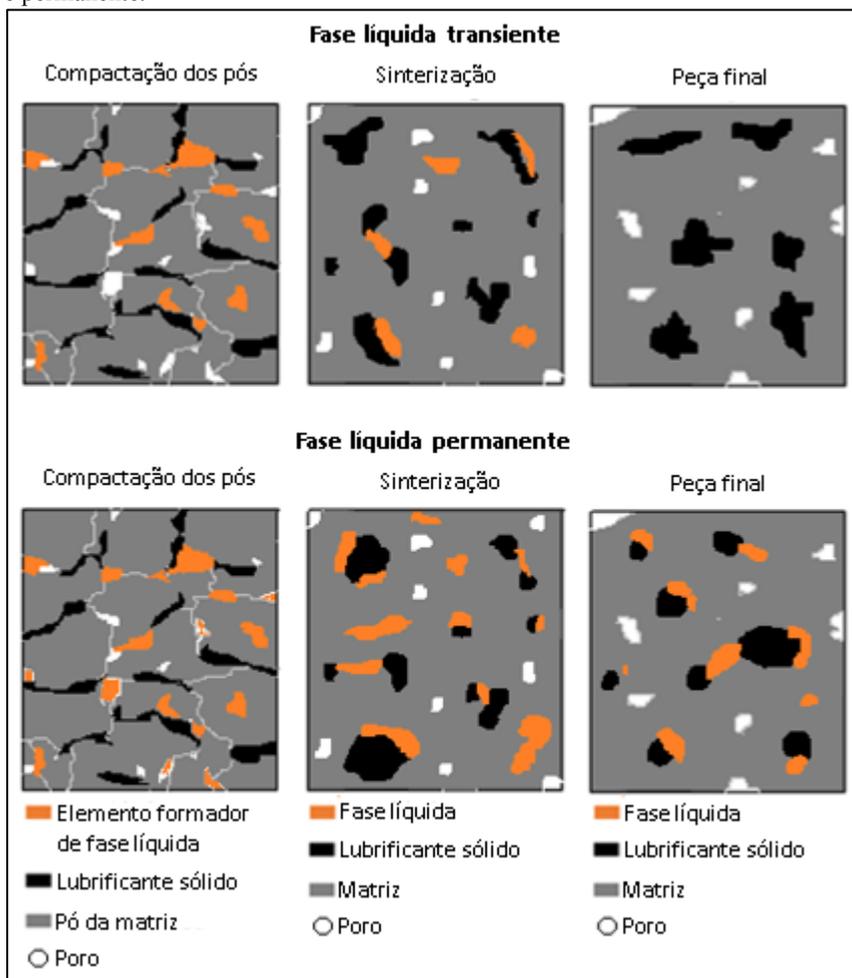
Figura 3-2 – Disposição indesejável da fase lubrificante sobre a superfície das partículas que compõem a matriz.



Fonte: HAMMES, 2011.

Com base nisso e partindo da ideia posta em prática por Parucker et al. (2015) e Steinbach et al. (2017) de que a presença de uma fase líquida durante o ciclo de sinterização consiste em uma técnica que possibilita reduzir esse problema e aproximar a configuração estrutural do compósito autolubrificante da ideal (uma vez que a fase líquida tende, por capilaridade, a penetrar entre as partículas da matriz e o lubrificante, promovendo a movimentação e aglomeração dos lubrificantes sólidos em estoques discretos, como é mostrado esquematicamente pela Figura 3-3), neste trabalho buscou-se quantificar as alterações microestruturais promovidas por teores variados de fase líquida em um compósito autolubrificante a seco de matriz metálica, bem como relacioná-las às propriedades mecânicas e tribológicas apresentadas por estes materiais.

Figura 3-3 – Esquema mostrando a organização da fase lubrificante devido a ação da fase líquida presente durante a sinterização assistida por fase líquida transiente e permanente.



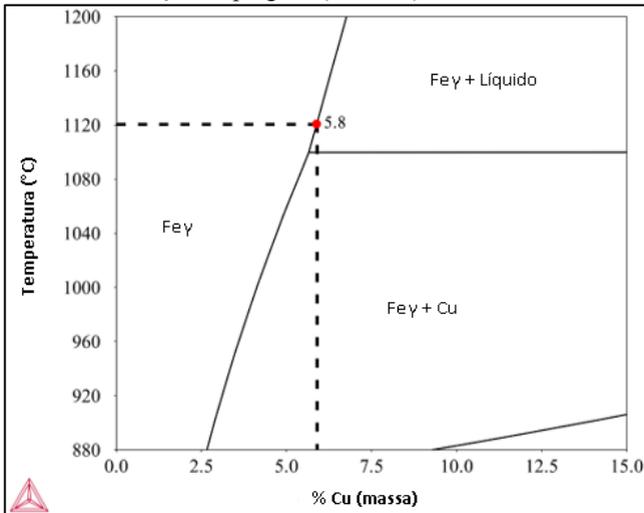
Fonte: Autor.

Para tanto, foram avaliados 6 compósitos autolubrificantes de matriz ferrosa diferentes. A composição desses compósitos é descrita por Fe-2Ni-0,5Si-6,5C-1hBN-xCu (teores em massa para Ni, Si e Cu e em volume para C e hBN). Os teores de cobre analisados (xCu) foram 0, 2,5, 5, 7,5, 10 e 15 %, representados pelos códigos C0, C2,5, C5, C7,5, C10 e C15, respectivamente. O cobre foi escolhido, sobretudo, para exercer o

papel de formador da fase líquida. O silício foi adicionado com o propósito principal de estabilizar a fase alfa do ferro e, com isso dificultar a difusão do carbono no ferro, enquanto que o níquel foi escolhido visando promover o endurecimento da liga. Para atender às solicitações tribológicas foram escolhidos como lubrificantes sólidos o grafite e o hBN. Por fim, os teores desses elementos (níquel, silício, grafite e hBN) foram determinados a partir da comparação das propriedades mecânicas e tribológicas de ligas já desenvolvidas no grupo de estudos de materiais autolubrificantes do LabMat.

A adição de cobre foi realizada de modo progressivo e os percentuais foram determinados a partir da análise do diagrama de fases calculado para a liga Fe-0,5Si-2Ni-0,8C-xCu (obtido através do software Thermo-Calc® versão 2015a para Windows, base de dados TCFE7) que indica que o limite de solubilidade do cobre na temperatura de sinterização empregada (1120 °C) corresponde a aproximadamente 5,8% (em massa), conforme mostra a Figura 3-4. Assim, C0 corresponderia à mistura que não sofre influência da fase líquida, C2,5 e C5 as sujeitas à influência da fase líquida transiente e as demais aos efeitos da fase líquida permanente (em menor ou maior grau).

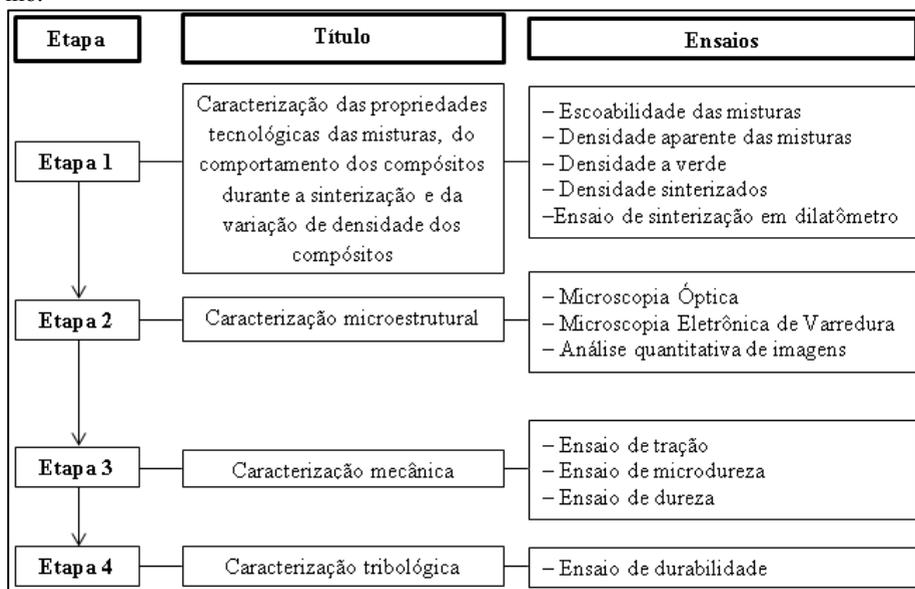
Figura 3-4 – Diagrama de fases da liga Fe-0,5Si-2Ni-0,8C-xCu indicando o limite de solubilidade do cobre na liga em aproximadamente 5,8%, em massa, para a temperatura de sinterização empregada (1120 °C).



Fonte: Autor.

Após definir a composição das misturas, foram produzidas amostras através da rota de MP convencional e então estas e as misturas de pós foram submetidas a 4 etapas de caracterização, cujos ensaios realizados estão discriminados no fluxograma da Figura 3-5.

Figura 3-5 – Fluxograma das etapas de caracterização desenvolvidas neste trabalho.



Fonte: Autor.

3.1 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Neste item são detalhados aspectos relacionados às matérias-primas, processamento das amostras e às respectivas caracterizações realizadas para o desenvolvimento do trabalho.

3.1.1 Matérias-primas

As especificações dos pós utilizados estão mostradas na Tabela 3-1. Foi utilizado o pó pré-ligado Fe45Si como pó portador do elemento Si em vez de Si metálico a fim de minimizar a atividade deste elemento durante a sinterização, sobretudo quanto ao potencial de oxidação.

Tabela 3-1 – Especificação dos pós utilizados neste trabalho.

Pó	Nome comercial	Fabricante	Tamanho de partícula (μm)
Fe	AHC 100.29	Höganäs	100 (médio)
Ni	-	Osprey Sandvik	< 22 (D90)
Fe45Si	-	Osprey Sandvik	< 22 (D80)
Cu	-	JB Química	< 51 (D90)
hBN	AC6028	Momentive	125 (médio)
Grafite	Micrograph 99545 HP	Nacional de Grafite	32 (médio)

Fonte: Autor.

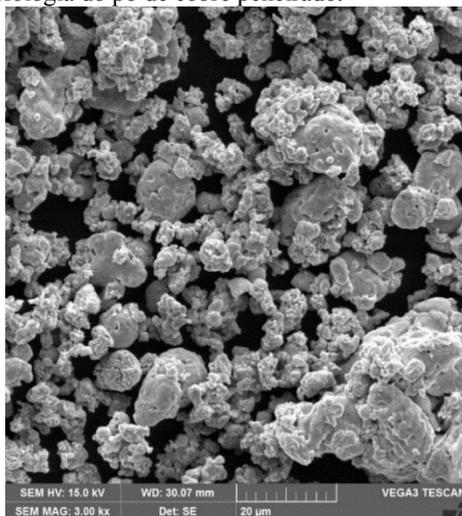
Quanto ao pó de cobre, este foi peneirado utilizando uma peneira de abertura de $45 \mu\text{m}$ para evitar a formação de espaços vazios de grandes dimensões provenientes da dissolução das partículas de cobre na matriz ferrosa e para facilitar a formação da solução sólida. Sua análise de distribuição granulométrica (realizada com o auxílio do analisador CILAS 1190) está mostrada na Tabela 3-2 e sua morfologia na Figura 3-6.

Tabela 3-2 – Distribuição granulométrica do pó de cobre peneirado em uma peneira de abertura de $45 \mu\text{m}$.

D10	10,95 μm
D50	21,92 μm
D90	51,08 μm
Diâmetro médio	27,43 μm

Fonte: Autor.

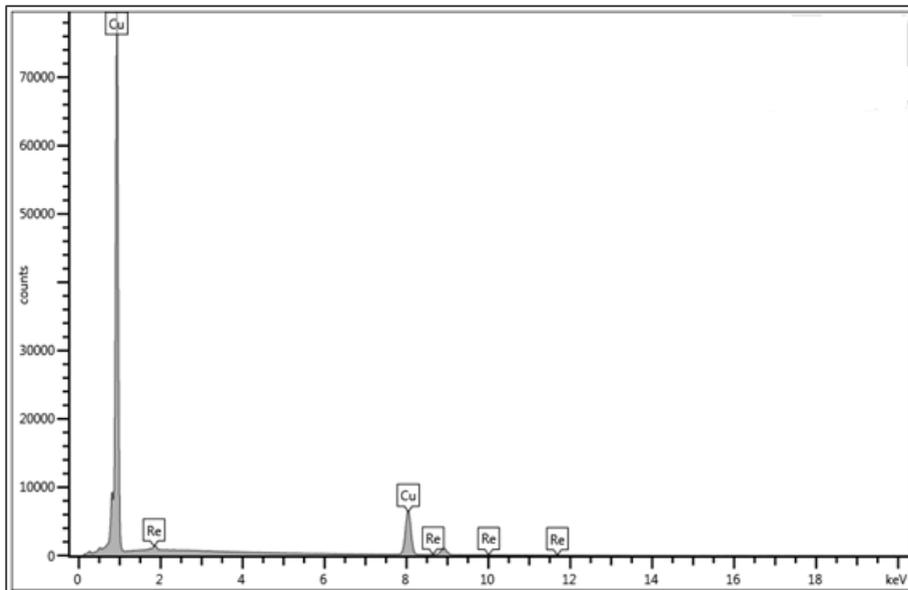
Figura 3-6 – Morfologia do pó de cobre peneirado.



Fonte: Autor.

Ademais, a análise química do pó de cobre peneirado indicou tratar-se de aproximadamente 98,2% cobre e 1,8% rênio, conforme mostra a Figura 3-7. A presença de rênio possivelmente se deve a este ser um elemento químico encontrado, em sua maior parte, em minérios de cobre (ZHANG et al., 2017a).

Figura 3-7 – Espectro da análise em EDS da composição química do pó de cobre utilizado.



Fonte: Autor.

3.1.2 Mistura dos pós

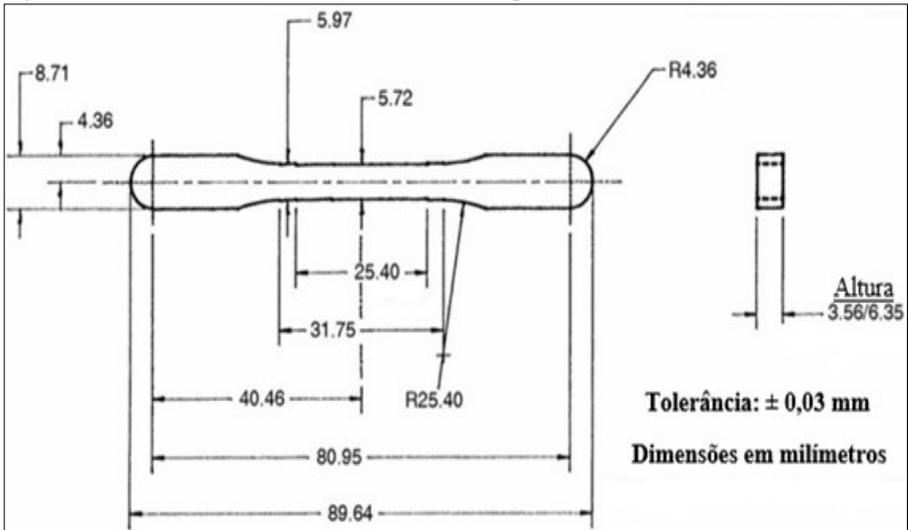
Os pós foram misturados em misturador tipo “Y” durante 45 minutos sob a velocidade de 25 rpm. A todas as misturas foi adicionado 0,6%, em massa, de kenolub (lubrificante utilizado para reduzir o atrito entre as partículas de pós e entre estas e as paredes da matriz) para auxiliar na etapa de compactação.

3.1.3 Compactação

As misturas foram compactadas uniaxialmente em uma prensa hidráulica semiautomática (Gabielli – L4 Press), com matriz de duplo

feito e pressão de 600 MPa. Foram produzidas amostras cilíndricas com diâmetro de 10 mm e altura de 5 mm utilizadas para ensaios no dilatômetro, amostras com diâmetro de 25 mm e altura de 10 mm utilizadas para medições de densidade, análise da microestrutura, ensaios de dureza e microdureza e ensaios tribológicos e amostras adequadas para ensaios de tração, seguindo a norma MPIF 10 (*Determination of the Tensile Properties of Powder Metallurgy (PM) Materials*), cujas geometria e dimensões são mostradas na Figura 3-8.

Figura 3-8 – Geometria e dimensões das amostras para ensaio de tração.

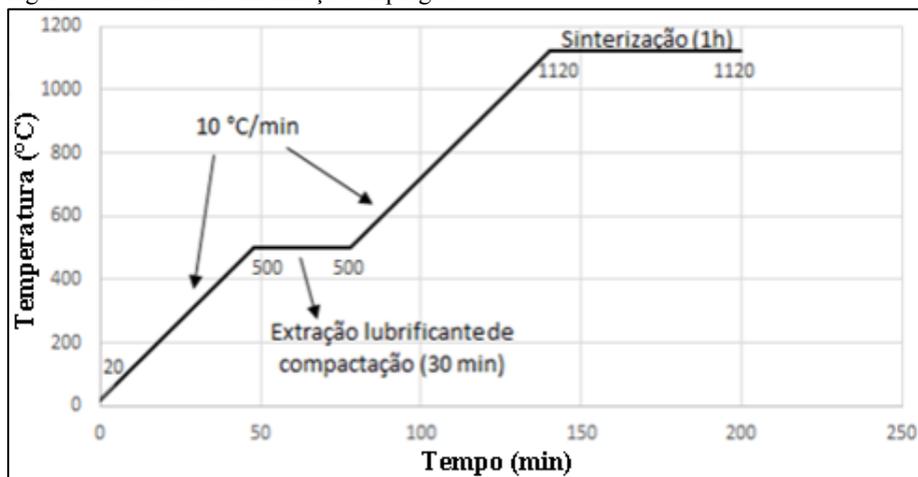


Fonte: Norma MPIF 10.

3.1.4 Sinterização

As amostras foram sinterizadas em forno tubular com fluxo contínuo (aproximadamente $5,8 \cdot 10^{-6}$ m³/s) da mistura gasosa Ar-H₂ (95-5%), segundo o ciclo de sinterização mostrado na Figura 3-9.

Figura 3-9 – Ciclo de sinterização empregado.



Fonte: Autor.

3.1.5 Caracterização

A seguir são descritos os procedimentos empregados na etapa de caracterização.

Propriedades tecnológicas das misturas

As propriedades tecnológicas das misturas de pós medidas (escoabilidade e densidade aparente) são de fundamental importância para o processo produtivo das indústrias fabricantes de peças via MP, especialmente para a etapa de compactação.

A medida de escoabilidade da mistura a ser compactada indica o tempo que esta leva para preencher a cavidade da matriz de compactação. Esta característica da mistura tem grande influência sobre a produtividade do processo de fabricação, bem como sobre a qualidade da peça obtida após a compactação, visto que uma mistura com baixa escoabilidade pode levar a geração de gradientes de massa ao longo da cavidade da matriz e, conseqüentemente, das peças compactadas.

A densidade aparente, por sua vez, indica a densidade da mistura quando submetida unicamente à ação da força gravitacional. Também se relaciona diretamente com a produtividade do processo de fabricação – uma vez que misturas de densidade aparente elevada exigem menor movimentação dos punções de compactação, diminuindo o tempo necessário

para a compactação das peças – e com a qualidade da peça obtida após a compactação, pois misturas com elevada densidade aparente tendem a apresentar menor gradiente de massa ao longo da cavidade da matriz.

As medições de escoabilidade e densidade aparente das misturas foram realizadas conforme as especificações das normas MPIF 03 (*Determination of Flow Rate of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus*) e MPIF 04 (*Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus*), respectivamente. Os dados foram obtidos sob condições de temperatura e umidade ambientes e foram realizadas 3 medições de cada propriedade para cada mistura.

Ademais, neste trabalho não foi medida a compressibilidade das misturas, que é outra propriedade tecnológica tão importante quanto a escoabilidade e a densidade aparente. O motivo para isso foi ter sido optado por fixar a pressão de compactação das misturas em 600 MPa, já que este é um valor comumente utilizado no meio industrial.

Ensaio de sinterização em dilatômetro

Foram realizados ensaios de sinterização em um dilatômetro de contato (DIL 402C, Netzsch) para avaliar o comportamento dos compósitos durante a sinterização. Os parâmetros utilizados nos ensaios foram os mesmos utilizados para a sinterização das amostras no forno tubular, os quais estão descritos no item 3.1.4.

Medidas de densidade

As densidades das amostras foram determinadas pelo método geométrico (amostras cilíndricas). Para isso, foram feitas medições em 3 amostras de cada composição, antes e após a etapa de sinterização. Como instrumentos de medição foram utilizados uma balança e um paquímetro com resolução de 0,001 g e 0,01 mm, respectivamente.

Caracterização microestrutural

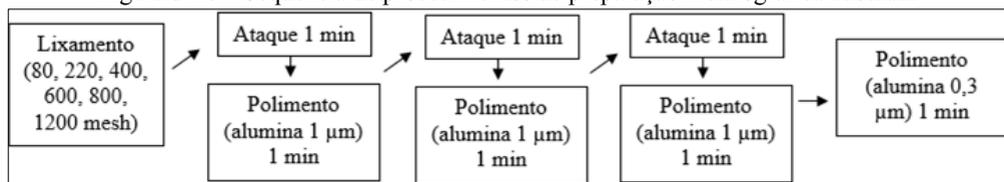
Preparação metalográfica

As amostras sinterizadas foram seccionadas paralelamente ao eixo de compactação, utilizando-se uma máquina de corte (Isomet 4000) com disco adiantado. Em seguida foram embutidas a quente com resina fenólica de uso geral e então foram submetidas a uma sequência de lixamento, ataque químico e polimento. O ataque químico foi realizado tanto

para permitir que a porosidade/estoques de lubrificante da superfície das amostras fosse desobstruída (a obstrução acontece principalmente durante a etapa de lixamento), quanto para revelar a microestrutura do material. Em ambas as situações foi utilizado Nital 2% (proporção de 98 ml de álcool PA para 2 ml de ácido nítrico).

Foi estabelecida a sequência de procedimentos ilustrada pela Figura 3-10 a fim de equiparar a preparação metalográfica realizada para cada uma das ligas estudadas.

Figura 3-10 – Sequência de procedimentos de preparação metalográfica adotada.



Fonte: Autor.

Microscopia Óptica

Após a preparação metalográfica, a seção transversal das amostras foi analisada no microscópio óptico Olympus BX60M com câmera digital acoplada (Olympus DP25). As imagens foram obtidas com o auxílio do software AnalySIS Auto. Esta etapa consistiu em avaliar qualitativamente a microestrutura dos compósitos e quantitativamente a influência que a fase líquida exerce na dimensão, morfologia e na distribuição das descontinuidades ao longo da matriz metálica.

É importante destacar que neste trabalho foi considerado descontinuidade o conjunto poro + hBN + grafite, haja vista a dificuldade de ser feita a distinção entre essas fases através do software utilizado.

Análise quantitativa de imagens quanto às descontinuidades

Foram avaliados, a partir das imagens obtidas por Microscopia Óptica (MO) dos diferentes compósitos estudados neste trabalho, os seguintes parâmetros: diâmetro de Ferret máximo, fator de forma e esfericidade das descontinuidades e caminho livre da matriz metálica.

O diâmetro de Ferret máximo consiste na maior distância entre retas paralelas que tangenciam o contorno da descontinuidade (Figura 3-11a), o fator de forma (calculado segundo a Equação (1)) indica o grau de irregularidade do contorno da descontinuidade (Figura 3-11b), a esfericidade

(calculada segundo a Equação (2)) sugere seu grau de achatamento (Figura 3-11c) e o caminho livre quantifica a continuidade da matriz metálica, ou seja, fornece uma informação quantitativa acerca do arranjo das descontinuidades ao longo da peça. Fator de forma e esfericidade assumem valores entre 0 e 1, sendo atribuído 1 para as descontinuidades perfeitamente esféricas e valores próximos a 0 para descontinuidades altamente irregulares (quanto ao fator de forma) e altamente alongadas (quanto à esfericidade) (MARCUS PUSCAS et al., 2003).

$$ff(\text{fator de forma}) = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (1)$$

$$e(\text{esfericidade}) = \frac{d_{\min}}{d_{\max}} \quad (2)$$

Sendo:

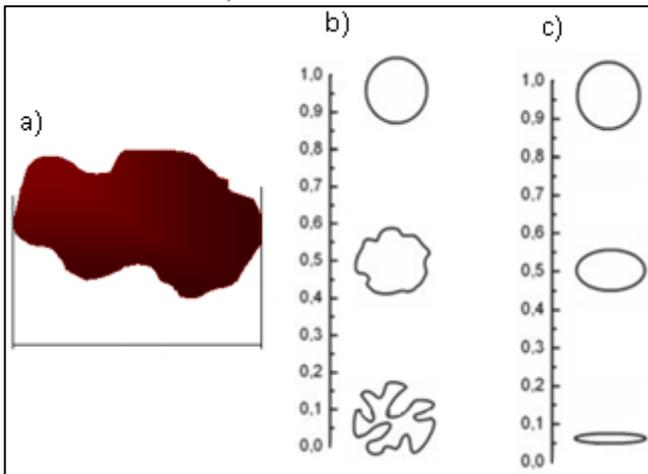
A: área da descontinuidade

P: Perímetro da descontinuidade

d_{\min} : diâmetro de Ferret mínimo da descontinuidade

d_{\max} : diâmetro de Ferret máximo da descontinuidade

Figura 3-11 – a) Diâmetro de Ferret máximo das descontinuidades. b) Fator de forma das descontinuidades. c) Esfericidade das descontinuidades.

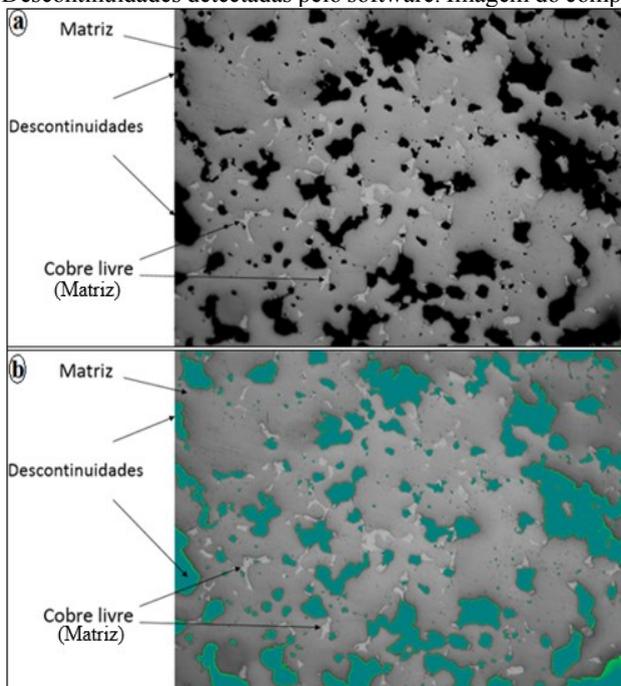


Fonte: MARCUS PUSCAS et al., 2003.

Para obter os valores de diâmetro de Ferret máximo, fator de forma e esfericidade as imagens foram transformadas em escala de tons de cinza.

A diferenciação entre as regiões que representam as descontinuidades e as que representam as regiões metálicas foi manualmente determinada por um limiar (*threshold*) no histograma de incidência de tons de cinza. Para cada composição foi adquirido um número de imagens tal que a soma total de descontinuidades fosse superior a 3.000 (este número foi escolhido com base no trabalho de MARCU PUSCAS et al. (2003), que utilizou entre 2000 e 3000 poros para avaliar os efeitos da compactação a frio e a quente e dos parâmetros de sinterização na morfologia da porosidade de aços ao cromo sinterizados). Além disso, foi utilizado um filtro com o objetivo de remover pequenos artefatos oriundos da preparação metalográfica e outras descontinuidades de baixa resolução que não poderiam ser mensuradas com precisão. Nesse filtro foram removidas descontinuidades com área menor que 50 pixels. A Figura 3-12 exemplifica a detecção das descontinuidades pelo software a partir da imagem em escala de tons de cinza.

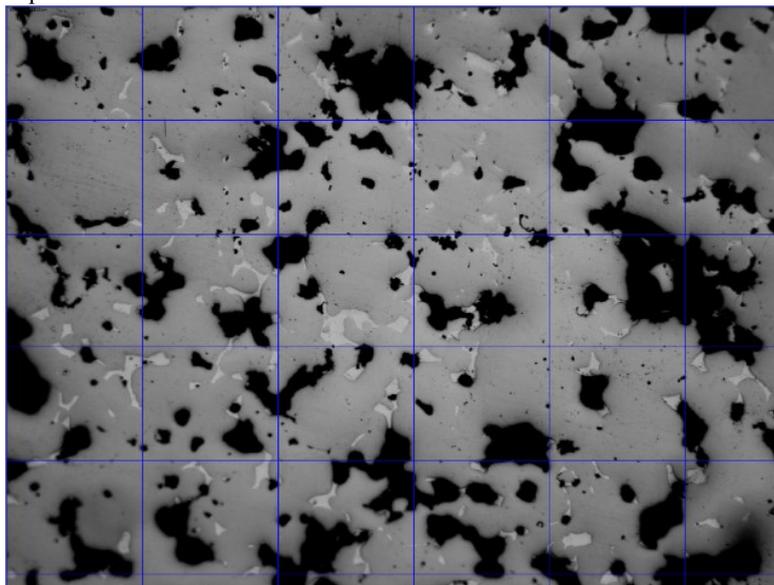
Figura 3-12 – Exemplificação da detecção das descontinuidades pelo software a partir da imagem em escala de tons de cinza. a) Imagem em escala de tons de cinza; b) Descontinuidades detectadas pelo software. Imagem do compósito C10.



Fonte: Autor.

Para quantificar a continuidade da matriz metálica foram utilizadas 3 imagens de cada composição. Primeiramente foi realizado o mesmo procedimento apresentado na Figura 3-12 e em seguida as imagens foram interceptadas por 5 linhas verticais e 5 linhas horizontais, conforme mostra a Figura 3-13. Por fim, foram medidos os comprimentos dos segmentos de retas que se sobrepunham exclusivamente às regiões metálicas.

Figura 3-13 – Exemplificação da interceptação das imagens por linhas verticais e horizontais para quantificar a continuidade da matriz metálica. Imagem do compósito C10.



Fonte: Autor.

Cada imagem foi capturada sob aumento de 200x, apresentando resolução de 2594 x 1946 pixels, equivalentes a 856,19 x 642,14 μm^2 .

Microscopia eletrônica

A caracterização microestrutural das amostras também foi efetuada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca TESCAN, modelo VEGA 3 LMH, convencional, com filamento de tungstênio e voltagem de aceleração entre 0.5 e 30kV. A composição química foi obtida utilizando-se o equipamento de Espectroscopia por Dispersão de Energia

de Raios X (EDS) acoplado ao MEV. Foram obtidas imagens em diferentes aumentos utilizando-se o detector de Elétrons Secundários (*SE – Secondary Electrons*) e o detector de Elétrons Retroespalhados (*BSE – Backscattered Electrons*).

Caracterização mecânica

Ensaio de tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados na máquina universal de ensaios MTS Criterion, modelo 45, de acordo com a norma ASTM E8 (*Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*). Foram ensaiadas pelo menos 5 amostras de cada composição¹, sendo determinadas estas propriedades: tensão de escoamento, tensão limite de resistência à tração e deformação até a fratura. Para a realização dos ensaios foi utilizada célula de carga de 100 kN, velocidade de deslocamento da garra de 0,5 mm/min e, para determinar a deformação das amostras (alongamento percentual), foi empregado um extensômetro modelo MTS 634 11F-54.

Ensaio de microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados conforme a norma MPIF 51 (*Determination of Microindentation Hardness of Powder Metallurgy Materials*), no equipamento FM 800 da marca Future-Tech. Em todas as indentações foi empregada força de 50 gf durante 15s.

Ensaio de dureza Brinell

Os ensaios de dureza Brinell foram realizados conforme as normas MPIF 43 (*Determination of the Apparent Hardness of Powder Metallurgy Products*) e ASTM E10 (*Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials*), no equipamento M4C 250 G3 da marca EMCO-TEST. As indentações foram realizadas com esfera de aço SAE 52100, de 2,5 mm de diâmetro, sendo empregada força de 612,9 N (62,5 kgf) durante 15s. Para cada composição foram ensaiadas 3 amostras, sendo realizadas 5 medições em cada uma.

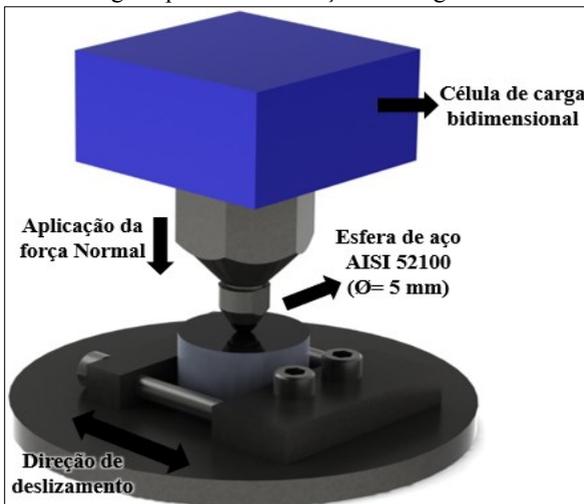
¹ As curvas de todos os ensaios de tração realizados estão dispostas nos apêndices deste trabalho.

Caracterização tribológica

Para avaliar o desempenho tribológico dos compósitos foram realizados testes sob a configuração de deslizamento alternado (esquemático na Figura 3-14). Foi utilizado um tribômetro universal da marca CETR, modelo UMT-4, no qual foram realizados ao menos 9 ensaios para cada composição² sob as seguintes condições:

- Contra corpo: esfera de aço para rolamento AISI 52100 de 5 mm de diâmetro;
- Carga: início com 7 N com incrementos de 7 N em intervalos de 10 min;
- Frequência: 2 Hz;
- Amplitude: 10 mm;
- Lubrificação fluida: sem;
- Temperatura e umidade: ambientes.

Figura 3-14 – Modo de deslizamento alternado. Configuração de ensaio empregada para caracterização tribológica.



Fonte: GIACOMELLI, 2015.

² As curvas de todos os ensaios de durabilidade realizados estão dispostas nos apêndices deste trabalho.

Os parâmetros monitorados ao longo dos ensaios foram: força de contato, resistência elétrica de contato e coeficiente de atrito e a durabilidade foi definida como o trabalho (N.m) em que o valor do coeficiente de atrito permaneceu abaixo de 0,20, seguindo a metodologia desenvolvida por de Mello et al. (2006).

3.1.6 Tratamentos estatísticos

Visando apoiar as discussões dos resultados a um critério de cunho estatístico, os dados adquiridos neste trabalho foram tratados desde a sua aquisição até a posterior comparação de resultados entre grupos.

Para a rejeição de dados (análise de dados espúrios) foi utilizado o critério de Chauvenet. A existência ou não de diferenças estatísticas significativas entre as médias dos resultados obtidos para as 6 composições estudadas foi verificada através da Análise de Variância (ANOVA) e nos casos de haver diferenças consideráveis foi, então, realizado o teste Post Hoc Tukey.

Todos os testes foram realizados para um intervalo de confiança de 95% e para a Análise de Variância e o teste Tukey foi utilizado o software IBM SPSS Statistics.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

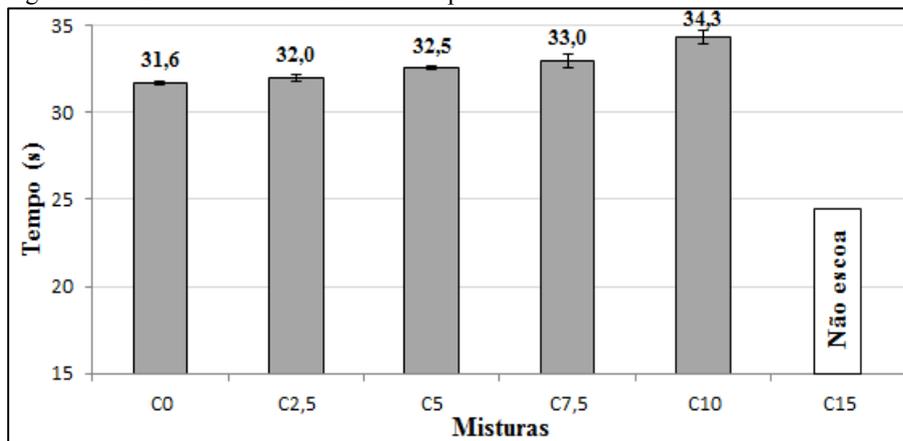
4.1 ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DAS MISTURAS, DO COMPORTAMENTO DOS COMPÓSITOS DURANTE A SINTERIZAÇÃO E DA VARIAÇÃO DE DENSIDADE DOS COMPÓSITOS

Nesta etapa foram avaliadas a escoabilidade e a densidade aparente das misturas, o comportamento dimensional e de mudança de fases dos compósitos durante a sinterização e a variação de densidade entre os compactados a verde e sinterizados.

4.1.1 Escoabilidade e densidade aparente das misturas

Os resultados obtidos nos ensaios de escoabilidade das misturas são apresentados na Figura 4-1. Percebe-se que esta propriedade das misturas de pós diminui gradativamente com o aumento do teor de cobre, resultando em tempos sucessivamente maiores para o escoamento dos 50g previstos em norma. Este comportamento se deve ao fato de as partículas de cobre empregadas serem relativamente menores do que as partículas de ferro (relação entre os tamanhos médios de aproximadamente 1:4), ou seja, aquelas têm maior área de superfície. Com isso há um maior número de contatos partícula-partícula com o aumento do teor de cobre, o que aumenta o atrito entre elas e reduz a capacidade da mistura escoar.

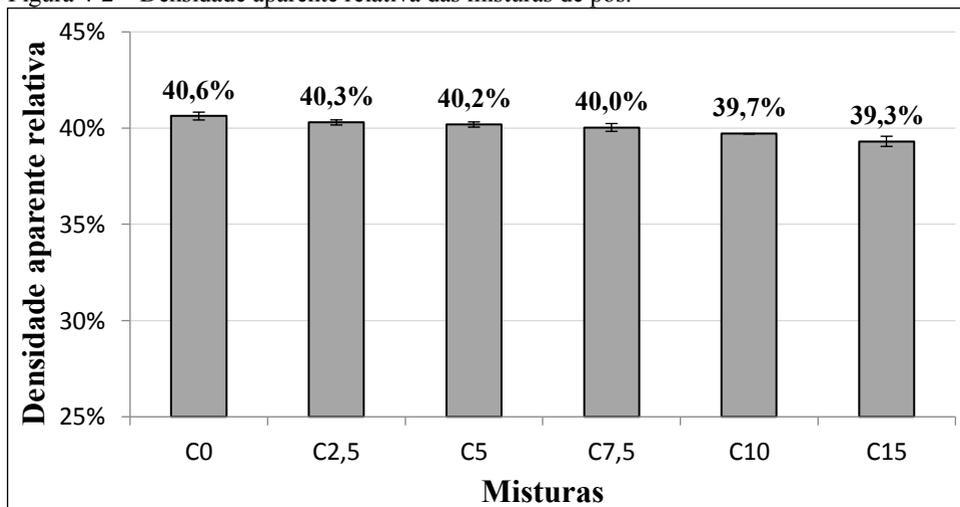
Figura 4-1 – Escoabilidade das misturas de pós.



Fonte: Autor.

Para permitir a comparação entre as densidades aparentes das diferentes misturas, estas são apresentadas em relação às densidades teóricas de cada composição, as quais foram calculadas através da regra das misturas e são mostradas na Figura 4-2. O resultado observado indica que o aumento da quantidade de cobre adicionado leva à diminuição da densidade aparente das misturas, indo ao encontro do resultado obtido para a escoabilidade dos pós, uma vez que misturas com dificuldade de escoar apresentam, por consequência, dificuldade para preencher os espaços vazios existentes no empilhamento dos pós. Com isso, pode-se concluir que as falhas de preenchimento na coluna de pós ocasionada pela redução da escoabilidade da mistura à medida que o teor de cobre aumenta exerce maior influência sobre a densidade desta quando comparada à adição de cobre, cuja densidade é a maior dentre todos os elementos que compõem a mistura (8,94 g/cm³ (WILLIAM D. CALLISTER, 2008)) e por isso deveria elevá-la.

Figura 4-2 – Densidade aparente relativa das misturas de pós.



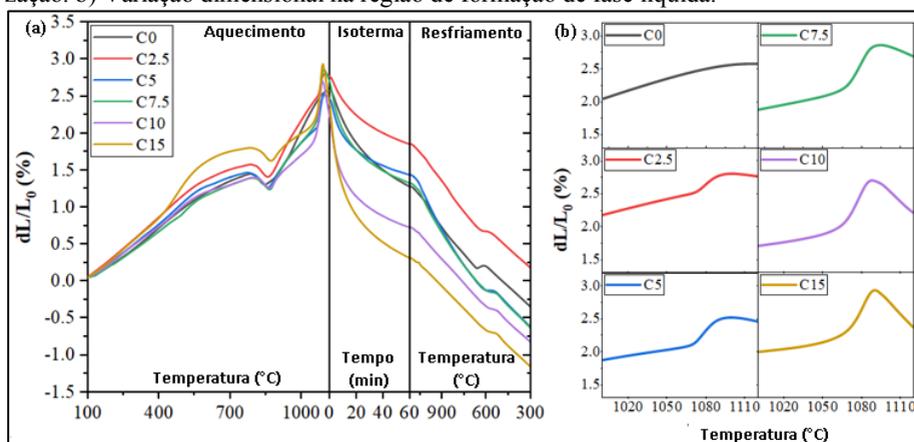
Fonte: Autor.

Por fim, é importante destacar que como a mistura C15 não escoou através do funil de Hall, sua densidade aparente teve que ser medida de forma adaptada ao que a norma exige. Com isso, sua medida deve apresentar erros e por ser a mistura composta pelo maior teor de cobre dentre as misturas estudadas supõe-se que sua medida real de densidade aparente relativa seja ainda menor que o valor de 39,3% mostrado na Figura 4-2.

4.1.2 Comportamento dos compósitos durante a sinterização

A Figura 4-3a apresenta a variação dimensional dos compósitos durante o ciclo de sinterização. Os compósitos apresentam expansão térmica expressiva até aproximadamente 840 °C e nessa região os compósitos com adição de cobre apresentam, em geral, uma expansão mais acentuada, causada principalmente pela maior solubilização de elementos na matriz e também pelo maior coeficiente de dilatação térmica do Cu em relação ao Fe.

Figura 4-3 – a) Variação dimensional dos compósitos durante o ciclo de sinterização. b) Variação dimensional na região de formação de fase líquida.



Fonte: Autor.

Entre 840 e 860 °C é identificada uma retração dimensional, o que é justificado por ser a faixa de temperaturas em que ocorre a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ do ferro. A partir dessa temperatura, porém, a expansão térmica volta a tornar-se predominante sobre a retração, o que pode ser atribuído ao menor coeficiente de difusão dos elementos na fase γ , o que torna a sinterização menos efetiva, e pela expansão da rede cristalina do ferro causada pela interdifusão dos elementos.

Em aproximadamente 1080 °C é identificada uma expansão acentuada dos compósitos que contêm Cu. Isso ocorre devido à formação de fase líquida durante o ciclo, como pode ser visto em detalhes na Figura 4-3b. Essa expansão é mais evidente para o compósito C15, devido a este ser o compósito com a maior concentração de cobre. Posteriormente, durante o patamar térmico, verifica-se que a formação de fase líquida leva a uma

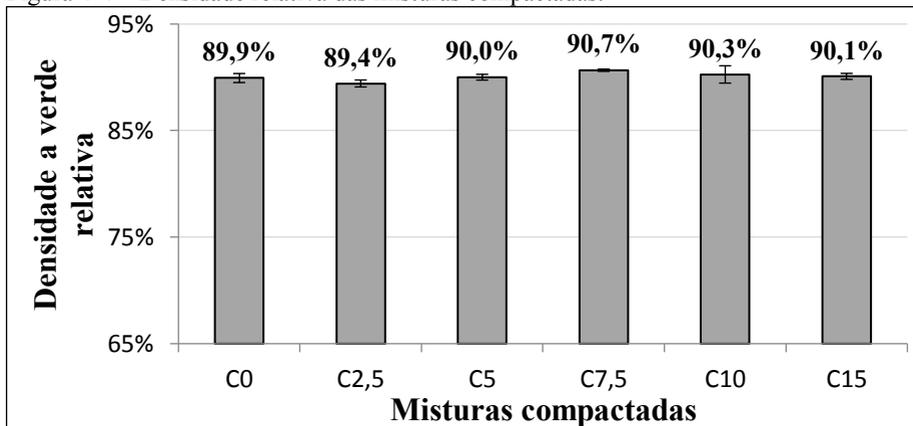
maior retração dimensional, uma vez que a fase líquida ajuda a promover uma maior densificação pelo preenchimento dos espaços vazios existentes no volume do material e pela presença da força capilar atuando entre as partículas de ferro. No entanto, houve uma maior retração do compósito C0 em comparação ao C2,5, o que pode ser atribuído principalmente pela maior formação de porosidade secundária e maior expansão da rede cristalina em C2,5 em virtude da maior solubilização dos elementos promovida pela formação de fase líquida transiente.

Durante o resfriamento é possível identificar novamente a variação dimensional causada pela transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ do ferro. O início dessa transformação variou de aproximadamente 660 °C para o compósito C0 para aproximadamente 580 °C para o C15. Esse deslocamento na temperatura de transformação para temperaturas mais baixas se deve especialmente à solubilização dos elementos Cu, Ni e C na matriz, os quais são estabilizadores da fase γ do ferro.

4.1.3 Variação de densidade dos compósitos

Para efeitos de comparação entre as densidades a verde dos diferentes compactados, estas são apresentadas na Figura 4-4 em relação às densidades teóricas de cada composição, as quais foram calculadas através da regra das misturas. Observa-se que todas as composições apresentaram, quando compactadas a 600 MPa, aproximadamente 90% da sua densidade teórica, não havendo diferença estatística significativa entre os grupos.

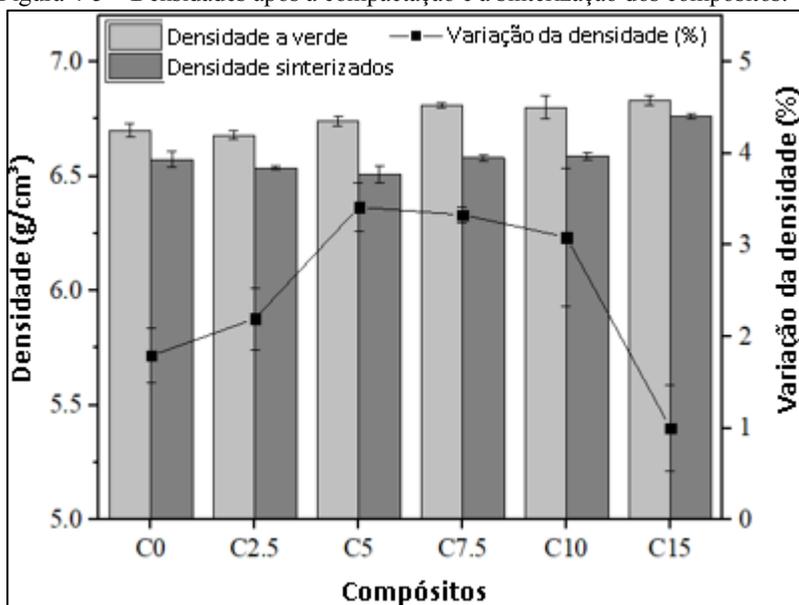
Figura 4-4 – Densidade relativa das misturas compactadas.



Fonte: Autor.

No entanto, após a sinterização dos compactados verifica-se a diminuição da densidade de todas as amostras estudadas, como mostra a Figura 4-5. Este resultado pode ser justificado, sobretudo, pela formação de soluções sólidas durante o ciclo térmico, as quais geram a expansão da rede cristalina do ferro e a formação de poros secundários na microestrutura. Entre as composições C0 e C5 a variação da densidade das amostras sinterizadas aumenta gradativamente em relação às amostras a verde, ou seja, a densidade das amostras sinterizadas diminui gradualmente em relação às amostras compactadas, o que pode ser justificado pela formação de solução sólida mais intensamente em C5 em relação a C2,5 e desta em relação a C0. Já a partir de C7,5 a variação da densidade diminui progressivamente, isto é, a presença de fase líquida permanente na estrutura do compósito propende a tornar as amostras sinterizadas cada vez mais densas, uma vez que a fase líquida permanente promove o preenchimento dos espaços vazios existentes, além de permitir que a força capilar do fluido atue mais tempo sobre a estrutura do material.

Figura 4-5 – Densidades após a compactação e a sinterização dos compósitos.



Fonte: Autor.

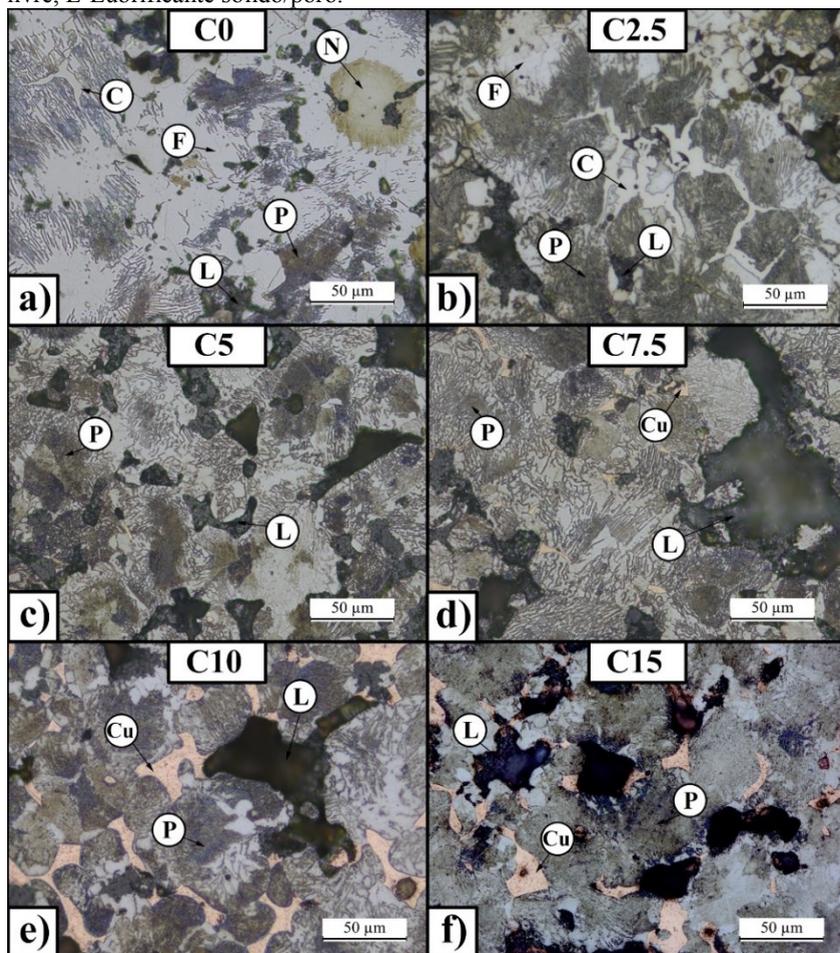
4.2 ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Nesta etapa foram caracterizados os microconstituintes presentes na microestrutura dos compósitos e o tamanho, a morfologia e distribuição das descontinuidades ao longo do volume dos materiais. A fim de compreender a evolução da microestrutura da matriz foram discutidos também os resultados obtidos nos ensaios de microdureza.

4.2.1 Evolução microestrutural da matriz metálica

As microestruturas dos compósitos são mostradas na Figura 4-6. Os compósitos C0 e C2,5 apresentam matrizes metálicas com alto grau de heterogeneidade, com microestrutura composta por ferrita livre, perlita, regiões ricas em níquel e cementita livre em contornos de grãos, conforme indicado na Figura 4-6a e na Figura 4-6b. A presença de regiões ricas em níquel e a formação de cementita livre na microestrutura indicam que não houve completa homogeneização dos elementos durante a sinterização desses compósitos.

Figura 4-6 – Microestruturas dos compósitos com diferentes teores de cobre. F-Ferrita livre, P-Perlita, C-Cementita livre, N-Região rica em níquel, Cu-Cobre livre, L-Lubrificante sólido/poro.



Fonte: Autor.

Com o aumento do teor de cobre, porém, observa-se um maior grau de homogeneidade da matriz, com formação de matrizes predominantemente perlíticas para os compósitos C5 a C15 (Figura 4-6c-f). Isso se deve principalmente à maior cinética de difusão dos elementos promovida pela formação de fase líquida durante a sinterização. Além disso, para os compósitos C7,5, C10 e C15 observa-se também regiões compostas por cobre livre, identificadas nas Figura 4-6d-f (para essas composições, o teor de

cobre é superior ao limite de solubilidade do cobre na matriz, conforme o diagrama de fases da Figura 3-4. Desse modo, a parte do cobre que não difunde para o interior matriz permanece na forma líquida durante todo o ciclo de sinterização e se solidifica na forma de cobre livre durante o resfriamento).

Essas observações se refletem também na dureza das matrizes, visto que a Tabela 4-1 mostra que a dureza da perlita aumenta de C0 a C5, no entanto, após atingir o limite de solubilidade de cobre na matriz, não se observa grande variação na dureza da perlita entre os compósitos C5; C7,5; C10 e C15, o que confirma o que é mostrado na Figura 4-6, que a matriz ferrosa não sofre alterações significativas a partir de C5.

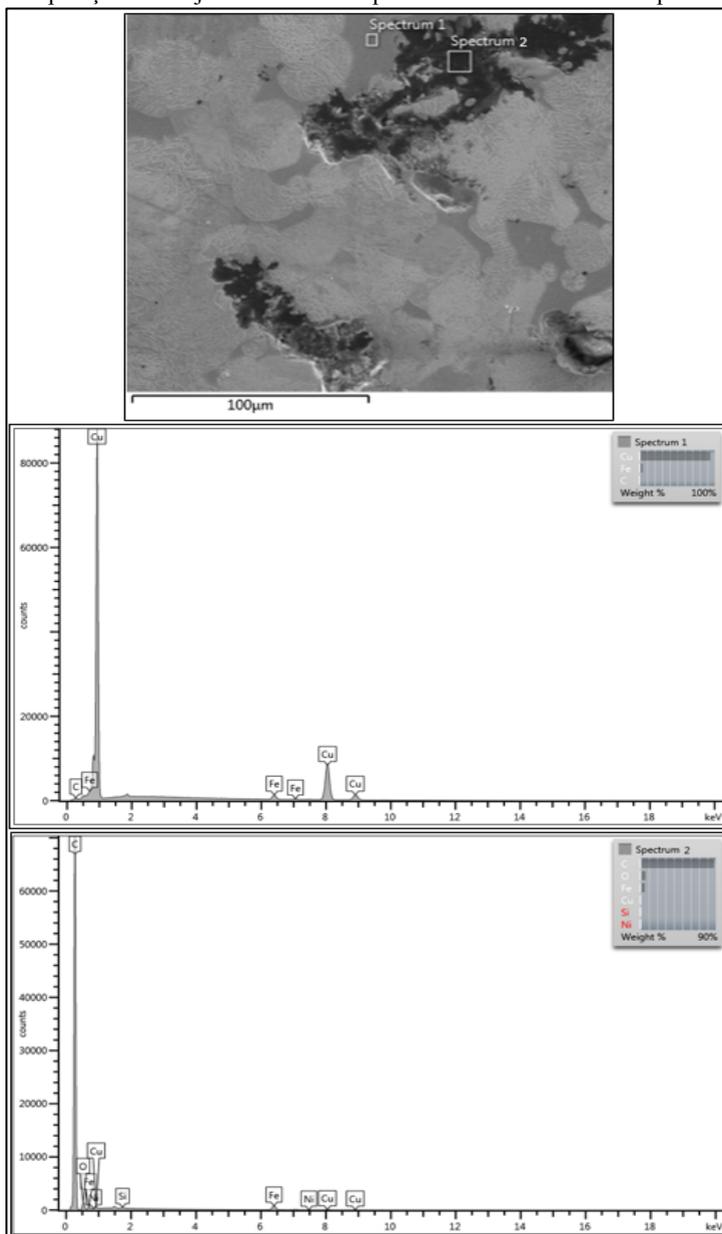
Tabela 4-1 – Típicos valores de dureza das diferentes regiões das microestruturas indicadas na Figura 4-6.

Região da amostra	Microdureza HV	
Ferrita livre	148 ± 15 (C0)	
Regiões ricas em níquel	369 ± 27 (C0)	
Cementita livre	1068 ± 62 (C0)	
Perlita	277 ± 20 (C0)	290 ± 35 (C2,5)
	331 ± 35 (C5)	344 ± 28 (C7,5)
	337 ± 11 (C10)	349 ± 8 (C15)
Cobre livre	139 ± 6 (C15)	

Fonte: Autor.

Através de análises químicas feitas com o auxílio do EDS foi confirmado que as regiões simbolizadas por Cu na Figura 4-6 consistem em regiões de cobre livre nos compósitos. Exemplo disso é mostrado na Figura 4-7, na qual análises químicas indicam a presença de cobre livre (espectro 1) nas adjacências de um estoque de lubrificante (espectro 2) no compósito C15.

Figura 4-7 – Análise química comprovando a existência de cobre livre na matriz e sua disposição nas adjacências de estoques de lubrificantes no compósito C15.

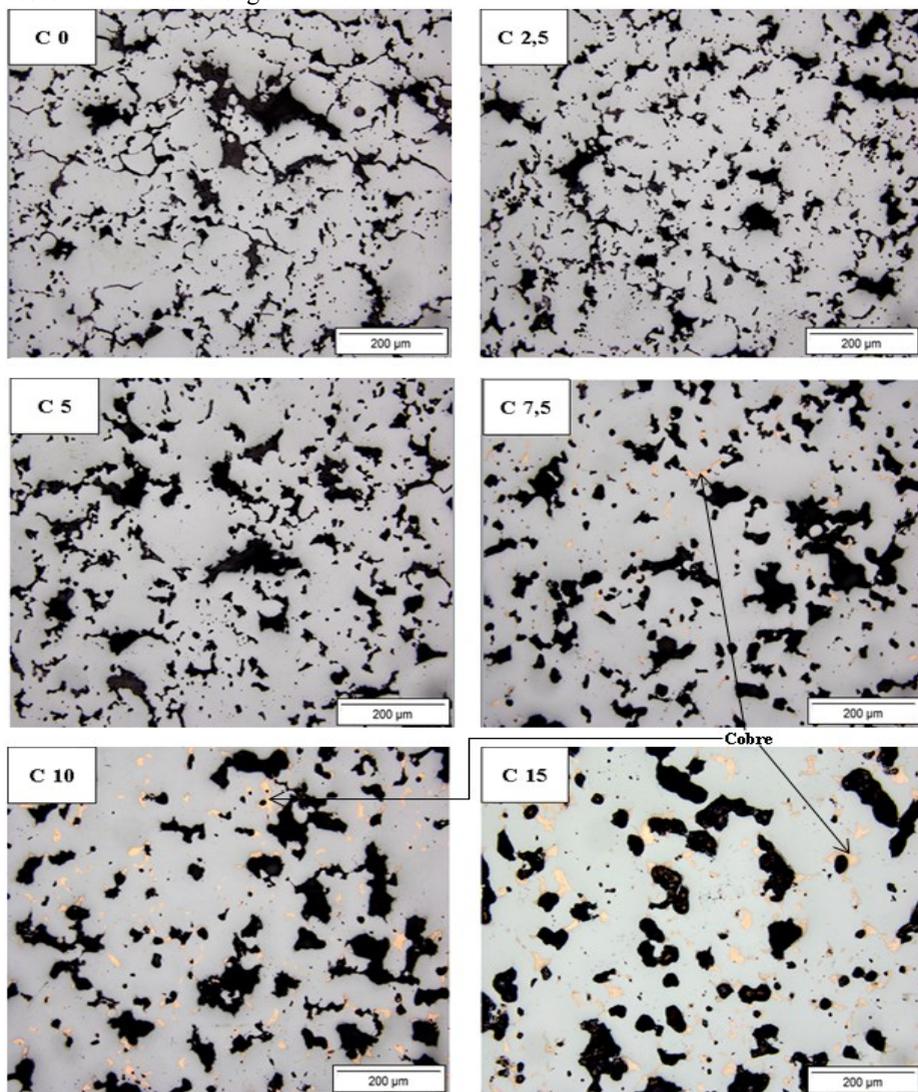


Fonte: Autor.

4.2.2 Análise qualitativa de imagens quanto às descontinuidades

A Figura 4-8 mostra imagens típicas utilizadas na análise quantitativa realizada acerca da influência que a fase líquida exerce nas dimensões, na morfologia e na distribuição das descontinuidades (regiões escuras) ao longo da matriz metálica. Percebe-se, através de uma análise visual preliminar, que à medida que se aumenta o teor de cobre as descontinuidades são progressivamente aglomeradas em regiões discretas, bem como têm seus contornos suavizados e suas formas cada vez mais aproximadas da de uma esfera. Além disso, nota-se que nos compósitos com fase líquida permanente o cobre encontra-se localizado nas regiões de interface entre a matriz e as descontinuidades, o que condiz com a ideia de que a fase líquida, por capilaridade, tende a penetrar entre as partículas da matriz e o lubrificante, promovendo a movimentação e aglomeração dos lubrificantes sólidos em estoques discretos.

Figura 4-8 – Imagens típicas utilizadas na análise quantitativa acerca da influência que a fase líquida exerce nas dimensões, na morfologia e na distribuição das descontinuidades ao longo da matriz metálica.

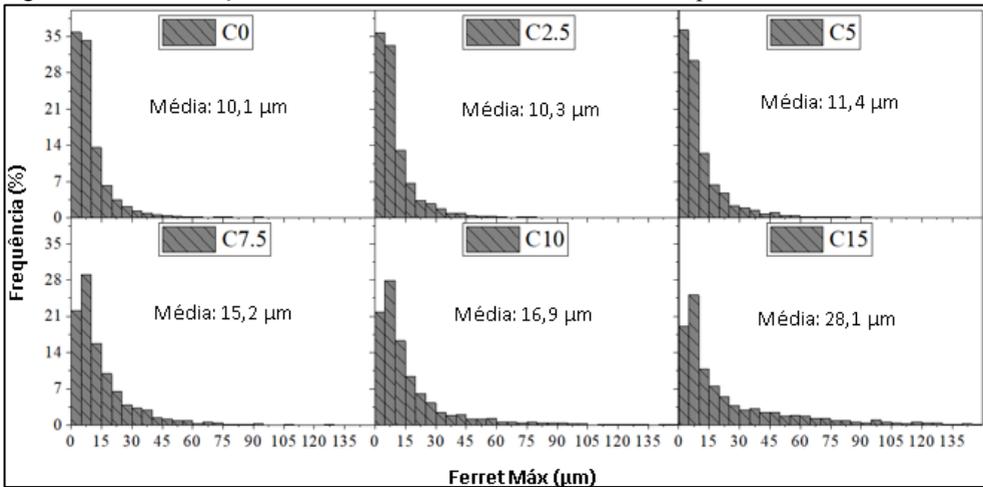


Fonte: Autor.

4.2.3 Análise quantitativa de imagens quanto às descontinuidades

Primeiramente foi avaliada a distribuição de tamanho das descontinuidades, definida pelo diâmetro de Ferret máximo (Figura 4-9). Para os compósitos C0 a C5, há uma grande quantidade de descontinuidades pequenas ($<10\ \mu\text{m}$) – por exemplo, descontinuidades menores que $10\ \mu\text{m}$ representam aproximadamente 70% das descontinuidades do compósito C0 e aproximadamente 68% do compósito C5. Já para os compósitos onde houve formação de fase líquida permanente (C7,5 a C15), observa-se uma diminuição considerável na proporção de descontinuidades menores e aumento das maiores, ou seja, há uma tendência a diminuir o número de descontinuidade pequenas a partir do compósito C5, o que pode ser resultado do preenchimento dos vazios existentes na estrutura dos compósitos pela fase líquida permanente, bem como pelo coalescimento das descontinuidades (sobretudo os estoques de lubrificantes).

Figura 4-9 – Distribuição do tamanho das descontinuidades dos compósitos.

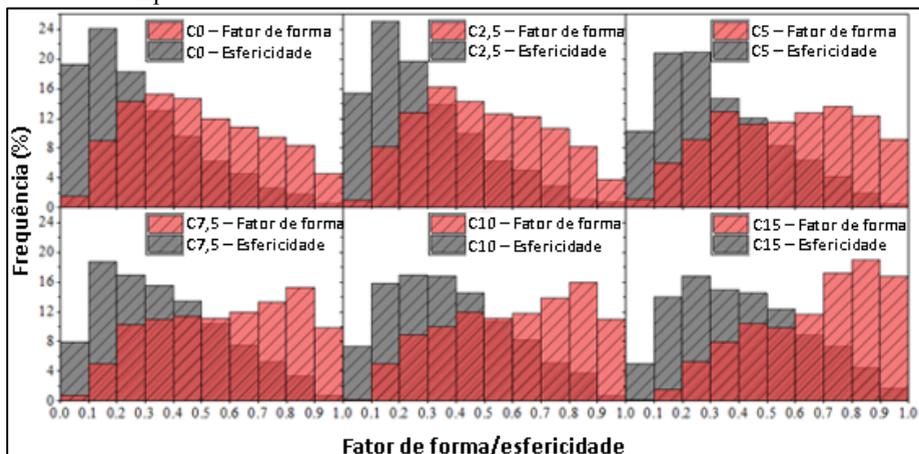


Fonte: Autor.

Em seguida foram avaliadas as distribuições de fator de forma e de esfericidade das descontinuidades. Quanto ao fator de forma, a Figura 4-10 mostra que à medida que o teor de cobre é acrescido o percentual de descontinuidades com valor de fator de forma entre 0 e 0,5 é reduzido, bem como o percentual das descontinuidades com valor de fator de forma entre 0,5 e 1 é aumentado. Isso evidencia que a fase líquida torna a super-

ficie das descontinuidades mais lisas, reduzindo a concentração de tensões ao longo do material. Em relação à esfericidade das descontinuidades, os dados mostram um comportamento semelhante ao observado para o fator de forma, porém de maneira menos intensa.

Figura 4-10 – Distribuição do fator de forma e da esfericidade das descontinuidades dos compósitos.

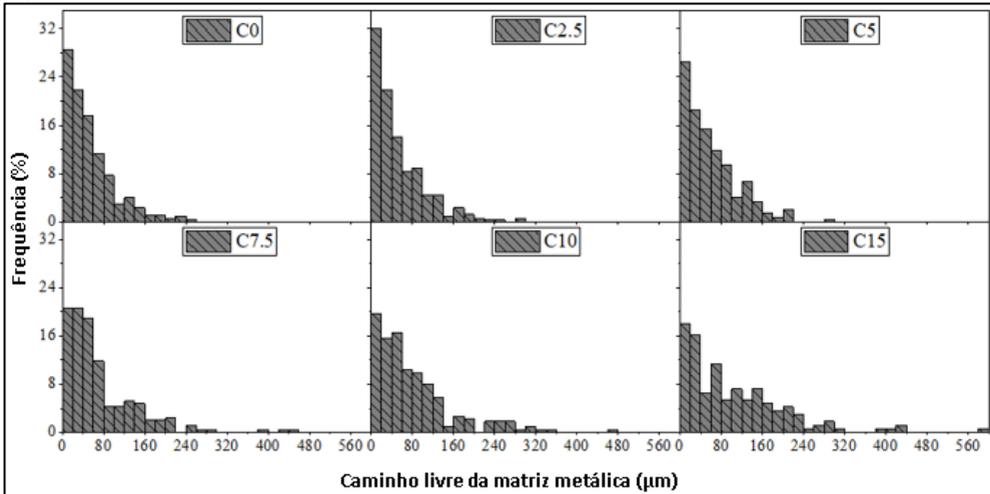


Fonte: Autor.

Continuidade da matriz metálica

A Figura 4-11 mostra a distribuição de caminho livre da matriz metálica. Nota-se que a partir de C5 a quantidade de segmentos de reta com tamanho entre 0 e 80 μm decresce e a quantidade de segmentos com tamanhos maiores cresce, o que indica que a matriz apresenta maior continuidade com teores de cobre superiores de 5% em massa.

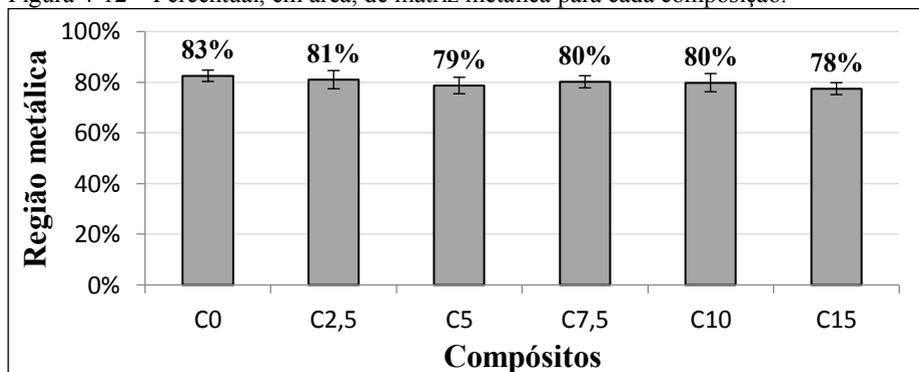
Figura 4-11 – Distribuição de caminho livre da matriz metálica.



Fonte: Autor.

A Figura 4-12 mostra que a matriz metálica corresponde a aproximadamente 80% das áreas das imagens avaliadas para todas as composições, não havendo diferença estatística entre os compósitos no que se refere ao percentual de região metálica na matriz. Esse resultado associado ao da distribuição de caminho livre da matriz metálica indica que a matriz é mais frequentemente interrompida nos compósitos com menor teor de cobre, já que todas as ligas apresentam estatisticamente o mesmo percentual, em área, de região metálica e nas ligas com menor teor de cobre os segmentos de reta medidos são menores que os das com maiores teores de cobre.

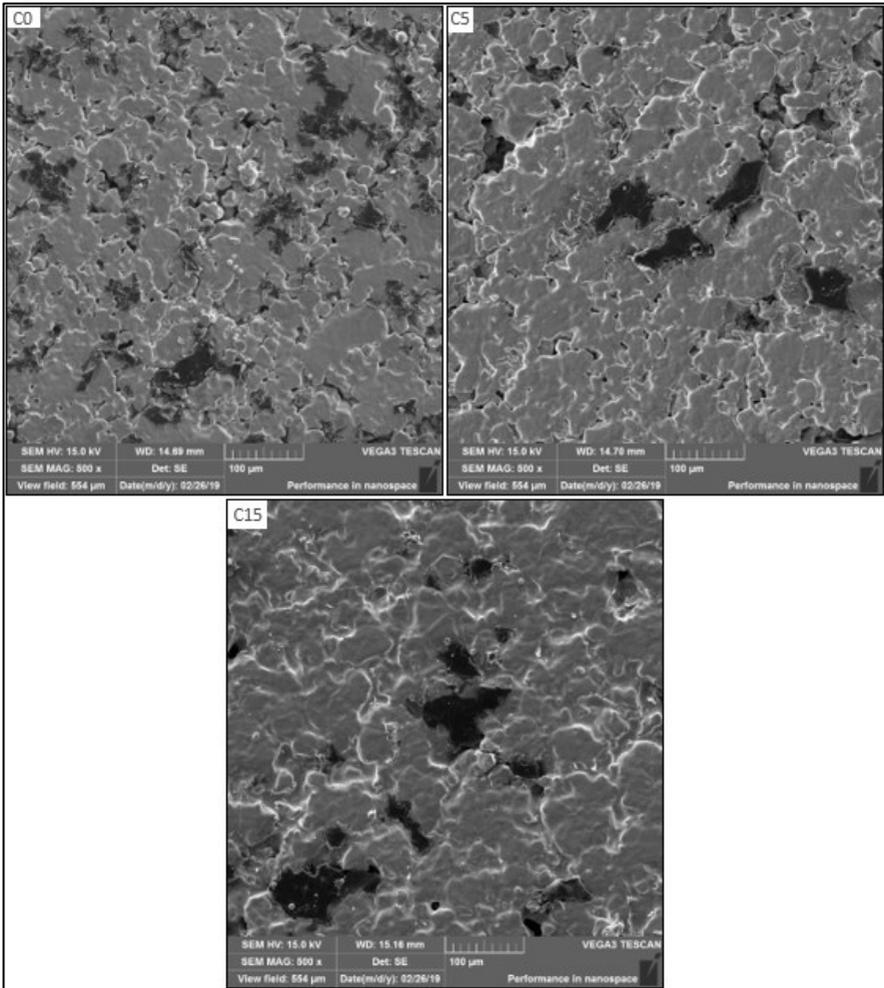
Figura 4-12 – Percentual, em área, de matriz metálica para cada composição.



Fonte: Autor.

Por fim, para complementar, é mostrada nas imagens da superfície das amostras (Figura 4-13), obtidas via MEV, a evolução da continuidade da matriz metálica à medida que o teor de cobre é aumentado.

Figura 4-13 – Evolução da continuidade da matriz metálica observada a partir da superfície das amostras com o auxílio do MEV.



Fonte: Autor.

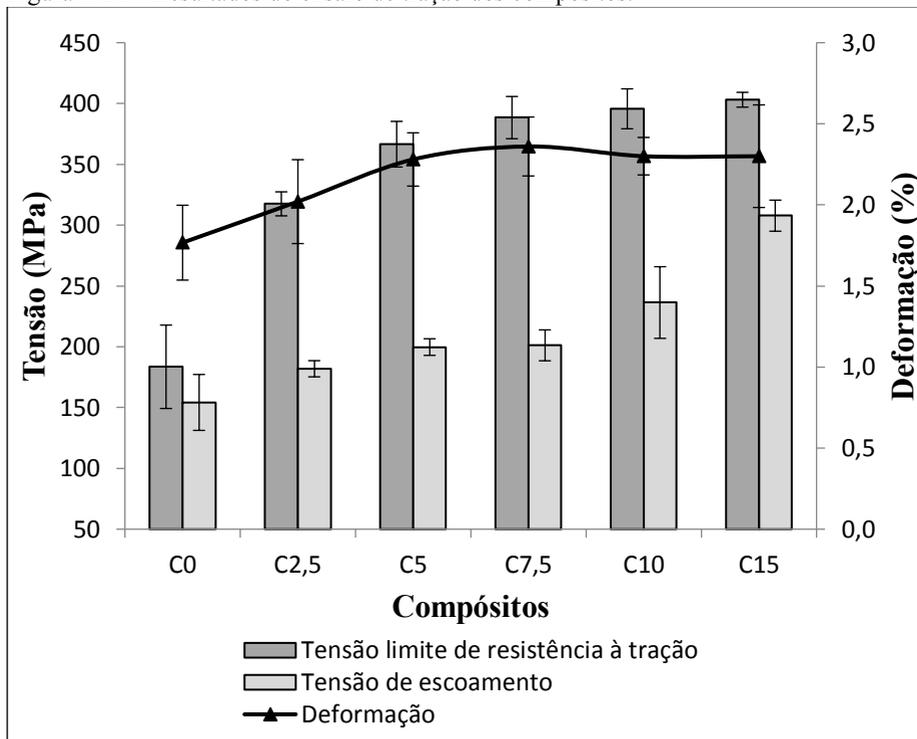
4.3 ETAPA 3 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Nesta etapa foram avaliados os resultados obtidos nos ensaios de tração e dureza Brinell.

4.3.1 Ensaio de tração

Do ensaio de tração foram obtidos os resultados de tensão limite de resistência à tração, tensão de escoamento e deformação até a fratura das amostras, apresentados na Figura 4-14. O aumento do teor de fase líquida durante a sinterização teve um efeito benéfico na resistência mecânica dos compósitos. Observa-se um aumento na tensão limite de resistência à tração e na tensão de escoamento dos compósitos com o aumento do teor de cobre, com destaque para o compósito C15, que apresenta os maiores valores de tensão máxima e de escoamento, sendo esses valores cerca de 100% maiores que os do compósito C0.

Figura 4-14 – Resultados do ensaio de tração dos compósitos.



Fonte: Autor.

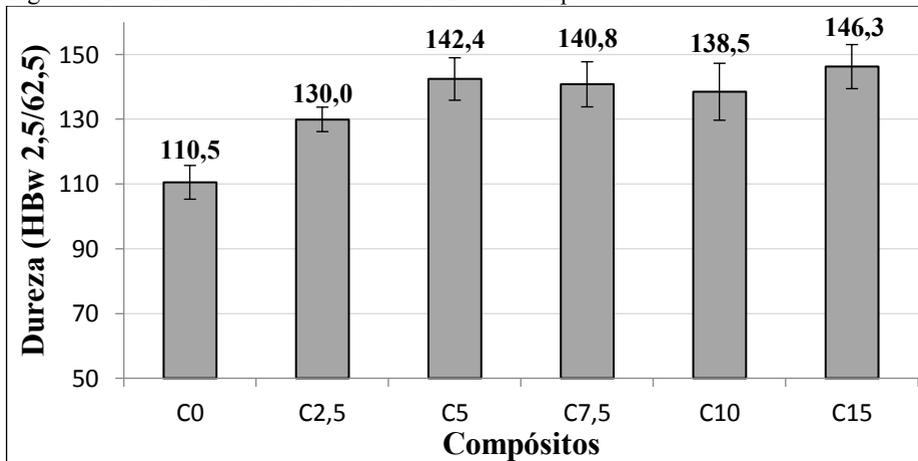
Já em relação à deformação até a fratura, nota-se que os compósitos sem cobre (C0) e com o menor teor de cobre (C2,5) apresentam os menores valores dentre todos os compósitos estudados. Isso é possivelmente

causado pela elevada heterogeneidade dessas microestruturas, com maior incidência de fases frágeis, como a cementita livre, nos contornos de grão. Porém, percebe-se que a partir da composição C5 ocorre a estabilização da capacidade de deformação, mesmo com a presença de cobre livre na microestrutura, o que sugere que o comportamento durante o ensaio é governado principalmente pela matriz dos compósitos.

4.3.2 Ensaio de dureza

Do ensaio de dureza, cujos valores são mostrados na Figura 4-15, percebe-se que a capacidade de resistir à deformação plástica aumentou do compósito C0 ao C2,5 e deste para o C5, permanecendo estável de C5 a C15. O aumento de dureza de C0 a C5 pode ser relacionado ao endurecimento da matriz metálica causado pelo enriquecimento da matriz com os elementos de liga em solução sólida. Já a estabilização dos valores de dureza a partir de C5 indica que ao atingir o limite de solubilidade de cobre na matriz cessa-se o endurecimento da liga.

Figura 4-15 – Resultados do ensaio de dureza dos compósitos.



Fonte: Autor.

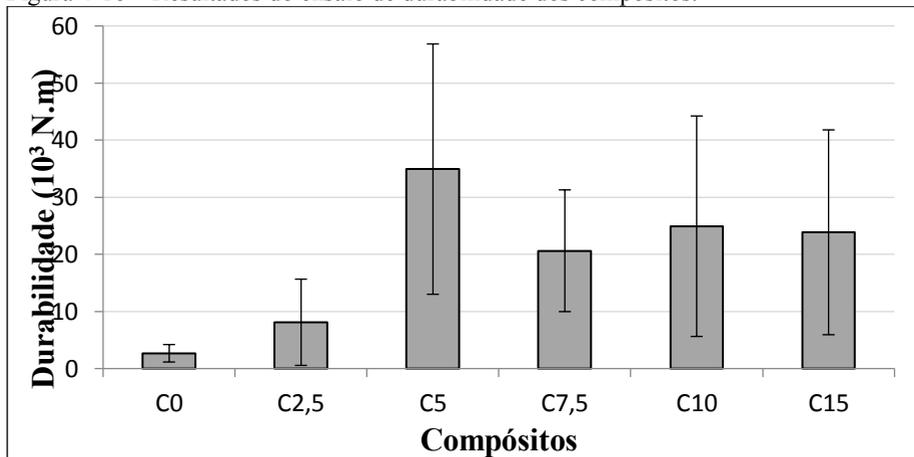
4.4 ETAPA 4 – CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

Nesta etapa foram avaliados os resultados obtidos nos ensaios de durabilidade.

4.4.1 Ensaio de durabilidade

Os resultados dos ensaios de durabilidade dos compósitos estudados mostrados na Figura 4-16 indicam que a durabilidade média dos compósitos que tiveram adição de cobre foi significativamente superior à durabilidade média do compósito C0, sendo que C5 foi o compósito que apresentou a maior durabilidade dentre os demais. Observa-se, contudo, grande dispersão nos resultados, o que pode estar associado à heterogeneidade das matrizes juntamente com a utilização de esfera como contra-corpo. Nesse caso, a área de contato da esfera com a amostra é pequena e, possivelmente, o comportamento tribológico do ensaio depende, por exemplo, se o ensaio se inicia na matriz ou em um estoque de lubrificante, o que será investigado em trabalhos futuros.

Figura 4-16 – Resultados do ensaio de durabilidade dos compósitos.

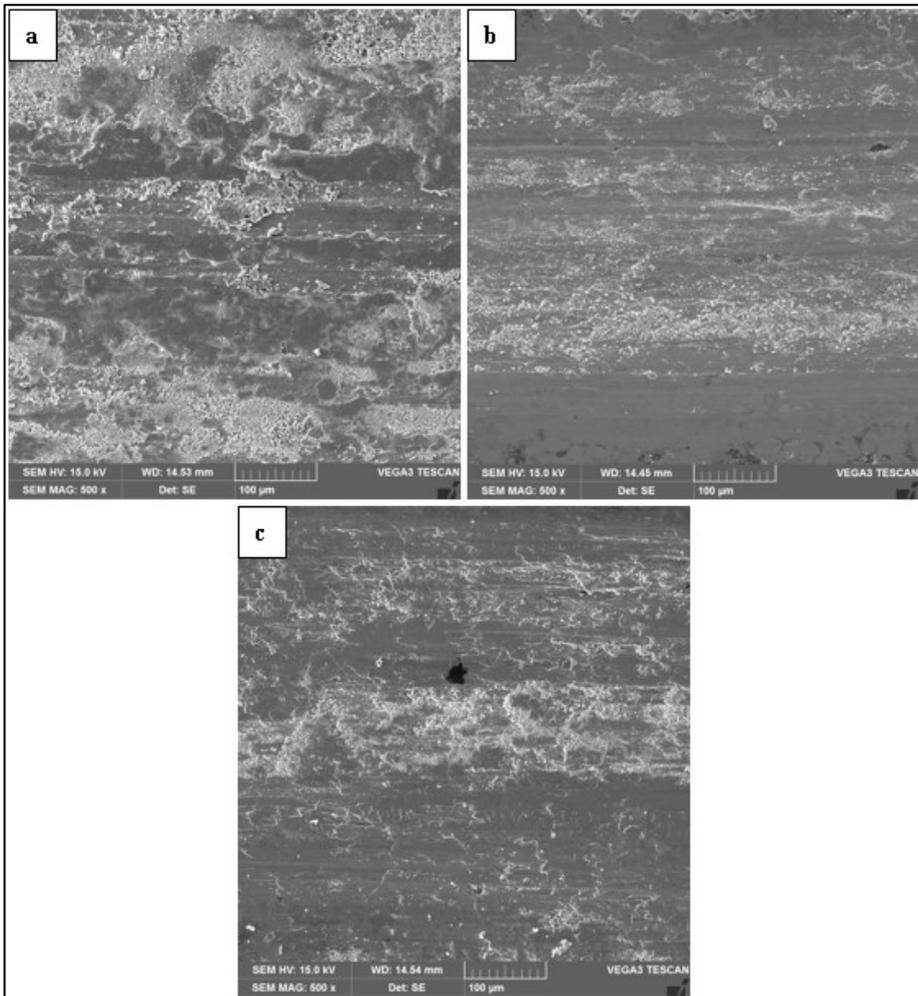


Fonte: Autor.

O aumento sucessivo da durabilidade do compósito C0 ao C5 pode estar relacionado com o endurecimento da matriz ferrosa, que contribui para a geração de uma tribocamada mais contínua e menos fragmentada. Além disso, pode estar relacionado com o aumento da ductilidade da tribocamada formada, ou seja, à ação do cobre – como elemento dúctil que é – em promover a redução da fragilidade da tribocamada. Com isso, as tribocamadas de C0 e C2,5 por serem mais frágeis que a de C5 são menos estáveis mecanicamente, o que as torna menos capazes de manter o compósito no regime autolubrificante. Essas ideias são provenientes da análise das tribocamadas dos compósitos C0, C2,5 e C5 mostradas na Figura

4-17, a partir da qual é possível notar maior quantidade de fragmentos de tribocamada (debris) em C0, e menor quantidade de fragmentos em C5.

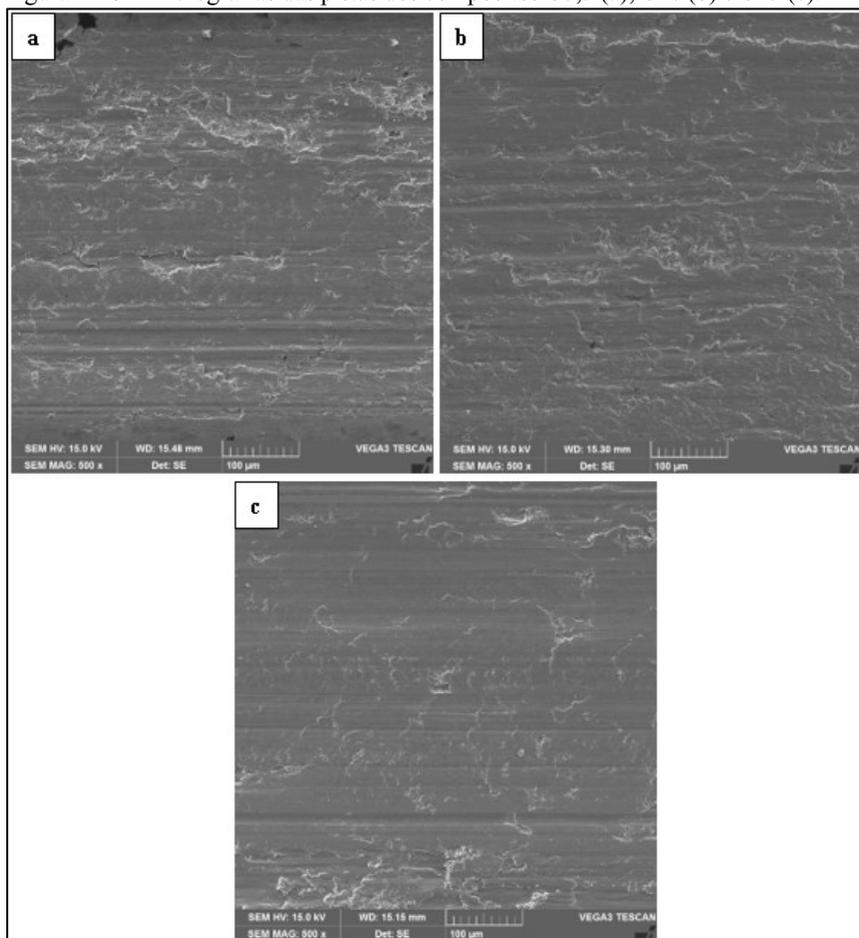
Figura 4-17 – Micrografias das pistas dos compósitos C0 (a), C2,5 (b) e C5 (c) mostrando a redução da quantidade de fragmentos de tribocamada à medida que se aumenta o teor de cobre.



Fonte: Autor.

Por fim, embora o entendimento do que gera a redução do valor de durabilidade do compósito C5 para os que apresentam fase líquida permanente (C7,5, C10 e C15) carecer de um estudo mais aprofundado acerca das características das pistas geradas durante os ensaios tribológicos (as quais são mostradas na Figura 4-18), supõe-se que essa redução ocorra devido ao recobrimento de estoques de lubrificantes em virtude da presença, em excesso, de um elemento dúctil na matriz (cobre livre) nos compósitos C7,5, C10 e C15, o que levaria à interrupção prematura da lubrificação na interface de contato.

Figura 4-18 – Micrografias das pistas dos compósitos C7,5 (a), C10 (b) e C15 (c).



Fonte: Autor.

4.5 CORRELAÇÃO ENTRE OS ASPECTOS MICROESTRUTURAIIS E AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS

A Tabela 4-2 mostra, de maneira resumida, o que foi discutido nos itens 4.2.1 e 4.2.3 deste trabalho, isto é, que a evolução microestrutural ocorre de maneira significativa até o compósito C5 e que alterações significativas na morfologia e nas dimensões das descontinuidades e na continuidade da matriz metálica ocorrem a partir de C5.

Tabela 4-2 – Síntese das análises microestruturais quantitativas dos compósitos estudados.

Compósito	Diâmetro de Ferret máx médio (μm)	Fator de forma médio	Esfericidade média	Livre caminho médio (μm)	Dureza perlitas (HV)
C0	10,1	0,49	0,28	52,71	277
C2,5	10,3	0,50	0,29	52,60	290
C5	11,4	0,57	0,33	59,39	331
C7,5	15,2	0,58	0,37	71,03	344
C10	16,9	0,60	0,38	80,39	337
C15	28,1	0,67	0,41	104,11	349

Fonte: Autor.

Com base nisso, é possível identificar, ao analisar conjuntamente a Tabela 4-3, que as propriedades tensão limite de resistência à tração e tensão de escoamento dos compósitos, por aumentarem do compósito C0 ao C15 são dependentes tanto evolução microestrutural da matriz metálica como de alterações na morfologia e nas dimensões das descontinuidades e na continuidade da matriz metálica. Em contraponto, as propriedades dureza, deformação até a fratura e durabilidade, por aumentarem apenas de C0 a C5 – permanecendo constante a partir de C5 (dureza e deformação até a fratura) ou até mesmo reduzindo seu valor após C5 (durabilidade) –, são dependentes da evolução microestrutural da matriz e pouco dependem de alterações na morfologia e nas dimensões das descontinuidades e na continuidade da matriz metálica.

Tabela 4-3 – Síntese das propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos estudados.

Compósito	σ esc. (MPa)	σ máx. (MPa)	Dureza (HBw)	Deformação (%)	Durabilidade (N.m)
C0	154,21	183,54	110,52	1,77	2681,10
C2,5	181,93	317,49	129,98	2,02	8108,40
C5	199,73	366,51	142,44	2,28	34928,79
C7,5	201,16	388,42	140,80	2,36	20630,75
C10	236,36	395,62	138,51	2,30	24930,40
C15	307,78	403,10	146,27	2,30	23864,44

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados no capítulo 4 possibilitam estabelecer uma série de conclusões a respeito da influência da fase líquida (promovida pelo cobre) na estrutura e nas propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos autolubrificantes a seco de matriz metálica estudados, as quais podem ser pontuadas da seguinte forma:

- A presença de fase líquida transiente tende a reduzir a densidade dos compósitos, enquanto que a fase líquida permanente tende a aumentá-la;
- A presença de fase líquida catalisa a homogeneização dos elementos de liga e o refinamento da microestrutura do material quando adicionada até o limite de sua solubilização na matriz. Porém, após esse limite não se observa mais alterações significativas;
- A presença de fase líquida promove melhorias na morfologia e distribuição das descontinuidades pelo volume do compósito quando presente acima do seu limite solúvel na matriz;
- A presença de fase líquida resulta no aumento dos valores de resistência mecânica dos compósitos devido à evolução microestrutural que promove na matriz, bem como às mudanças que gera na morfologia e dimensão das descontinuidades e na continuidade da matriz;
- A presença de fase líquida impacta no desempenho tribológico dos compósitos, aumentando a durabilidade com o aumento do teor de cobre. Porém essa propriedade é pouco influenciada pelas mudanças que a fase líquida promove nas descontinuidades e na continuidade da matriz metálica, sendo, portanto, mais influenciada pela evolução microestrutural da matriz.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se sugerir uma série de estudos complementares, com o intuito de promover o aperfeiçoamento dos materiais compósitos autolubrificantes a seco de matriz metálica, tais como:

1 – Utilizar outros elementos formadores de fase líquida, a fim de compreender as particularidades de cada um em relação às alterações estruturais e nas propriedades mecânicas e tribológicas que promovem nos compósitos autolubrificantes a seco de matriz metálica de que fazem parte;

2 – Utilizar diferentes distribuições granulométricas dos pós do elemento formador de fase líquida para compreender a influência que a sua dimensão exerce na evolução microestrutural dos compósitos, no arranjo das descontinuidades ao longo da matriz metálica e para otimizar as propriedades tecnológicas das misturas;

3 – Empregar diferentes taxas de aquecimento, temperaturas de sinterização e tempos de permanência na temperatura de sinterização durante o ciclo de térmico, a fim de otimizá-lo para a composição escolhida;

4 – Avaliar o uso da técnica de *LPS* no desenvolvimento de compósitos autolubrificantes a seco com as partículas de lubrificantes sólidos granuladas;

5 – Aprofundar os estudos acerca do comportamento tribológico dos compósitos estudados neste trabalho, com ênfase para a análise das tribo-camadas formadas, das superfícies desgastadas e das taxas de desgaste de cada material;

6 – Testar configurações alternativas nos ensaios de durabilidade, buscando reduzir o desvio padrão das medidas, bem como aproximar as condições de testes das condições reais a que são submetidos os componentes de engenharia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOUADI, S. M. et al. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review. Surface and Coatings Technology, v. 257, p. 266–277, 2014.

BAIN, E. C.; PAXTON, W. B. Alloying Elements in Steel. New York. 1966.

BERNARDO, E. et al. Wetting phenomena for liquid Cu and Cu alloys on Fe-base substrate. Advanced Powder Technology, v. 27, n. 3, p. 1027–1035, 2016.

BINDER, R. KLEIN, A.N. BINDER, C. HAMMES, G. PARUCKER, M. L. RISTOW, W. Metallurgical composition of particulate materials, self-lubricating sintered products and process for obtaining self-lubricating sintered products. Brazil, 2009.

BINDER, R. KLEIN, A.N. BINDER, C. RISTOW, W. J. Composition of particulate materials for forming self-lubricating products in sintered steel, product in self-lubricating sintered steel and process for obtaining self-lubricating products in sintered steel. Brazil, 2008.

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

BINDER, C. et al. Influence of the SiC content and sintering temperature on the microstructure, mechanical properties and friction behaviour of sintered self-lubricating composites. Powder Metallurgy, v. 59, n. 5, p. 384–393, 2016.

BINDER, C. et al. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. Carbon, v. 124, p. 685–692, 2017.

BUSCH, C. Lubricants and lubrication. In: solid lubrication. Weinheim. 2017.

CHAWLA, N. et al. Effect of copper and nickel alloying additions on the tensile and fatigue behavior of sintered steels. *Adv Powder Metall Part Matter*, n. 5, p. 104, 2002.

CHEN, B. et al. Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites. *Tribology International*, v. 41, n. 12, p. 1145–1152, 2008.

CHUNG, D. D. L. Review: Graphite. *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 8, p. 1475–1489, 2002.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. *Tribology International*, v. 39, n. 8, p. 769–773, 2006.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. Solid lubricant coatings: Recent developments and future trends. *Tribology Letters*, v. 17, n. 3, p. 389–397, 2004.

DOWSON, G. Powder metallurgy: the process and its products. 1. ed. New York, United States: Springer Netherlands, 1990.

ERDEMIR, A. Solid Lubricants and Self-Lubricating Films. In: *Modern Tribology Handbook*, Two Vol. Columbus: Press, CRC, 2000.

FURLAN, K. P. et al. Thermal Stability of the MoS₂ Phase in Injection Moulded 17-4 PH Stainless Steel. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 1, n. 3, p. 134–140, 2012.

FURLAN, K. P.; DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N. Self-lubricating composites containing MoS₂: A review. *Tribology International*, v. 120, n. December 2017, p. 280–298, 2018.

GERMAN, R. M. Powder metallurgy science. 2. ed. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: Liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.

GUNDA, R. K.; NARALA, S. K. R. Tribological studies to analyze the effect of solid lubricant particle size on friction and wear

behaviour of Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. **308**, p. 203–212, 2016.

GIACOMELLI, R. O. Efeitos da nitretação a plasma e comportamento tribológico de filmes de DLC em substratos de ferro fundido cinzento e nodular. **Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia Mecânica. UFSC, 2015.**

HAMMES, G. Aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica associada a baixo coeficiente de atrito. **Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia Mecânica. UFSC, 2011.**

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

HAMMES, G. et al. Effect of hexagonal boron nitride and graphite on mechanical and scuffing resistance of self lubricating iron based composite. *Wear*, v. **376–377**, p. 1084–1090, 2017.

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

HSU, C. H.; CHEN, M. L.; HU, C. J. Microstructure and mechanical properties of 4% cobalt and nickel alloyed ductile irons. *Materials Science and Engineering A*, v. **444**, n. 1–2, p. 339–346, 2007.

LIPP, A.; SCHWETZ, K. A.; HUNOLD, K. Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, properties and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, v. **5**, p. 3–9, 1989.

LIU, E. Y. et al. Tribological properties of Ni-based self-lubricating composites with addition of silver and molybdenum disulfide. *Tribology International*, v. **57**, p. 235–241, 2013.

MADHUKAR, P.; SELVARAJ, N.; RAO, C. S. P. Manufacturing of aluminium nano hybrid composites: A state of review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.** Anais. 2016.

MAHATHANABODEE, S. et al. Effects of hexagonal boron nitride and sintering temperature on mechanical and tribological properties of SS316L/h-BN composites. *Materials and Design*, v. 46, p. 588–597, 2013.

MAHATHANABODEE, S. et al. Dry sliding wear behavior of SS316L composites containing h-BN and MoS₂ solid lubricants. *Wear*, v. 316, n. 1–2, p. 37–48, 2014.

MARCU PUSCAS, T. et al. Image analysis investigation of the effect of the process variables on the porosity of sintered chromium steels. *Materials Characterization*, v. 50, n. 1, p. 1–10, 2003.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, v. 34, n. 8, p. 1867–1873, 2008.

MIYOSHI, K. Solid lubrication fundamentals and applications. 1. ed. CRC Press, 2001.

NEKATIBEB, F.; ANNAMALAI, A. R.; UPADHYAYA, A. Effect of copper and graphite addition on sinterability of iron. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 64, n. 1 & 2, p. 81–84, 2011.

OBERACKER, R.; THÜMLER, F. An introduction to powder metallurgy. London: The institute of materials, 1993.

ORTS, M. J. et al. Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. *Applied Clay Science*, v. 8, n. 2–3, p. 193–205, 1993.

PARUCKER, M. L.; KLEIN, A. N.; BINDER, R. Influence of phosphorus on the development of nickel alloy/h- mBN-based self-lubricating composites processed by powder metallurgy. *Composite Interfaces*, v. 22, n. 2, p. 85–94, 2015.

SALAK, A. Ferrous powder metallurgy. 1. ed. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 1995.

SHARMA, S. M.; ANAND, A. Solid lubrication in iron based materials – A review. Tribology in Industry, v. 38, n. 3, p. 318–331, 2016.

ŠORI, M.; VUHERER, T.; GLODEZ, S. Fatigue and fracture parameters of diffusion alloyed Cu – Ni – Mo sintered steel. Engineering Fracture Mechanics, v. 153, p. 278–288, 2016.

STEINBACH, R. et al. Effect of Liquid Phase during Sintering on Mechanical and Tribological Properties of Self-Lubricating Composites. Materials Science Forum, v. 899, p. 523–527, 2017.

SVOBODA, J.; RIEDEL, H.; GAEBEL, R. A model for liquid phase sintering. Acta Materialia, v. 44, n. 8, p. 3215–3226, 1996.

UPADHYAYA, G. S. Powder Metallurgy Technology. Kanpur, India: Cambridge International Science Publishing, 2002.

WILLIAM D. CALLISTER, J. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7. ed. 2008.

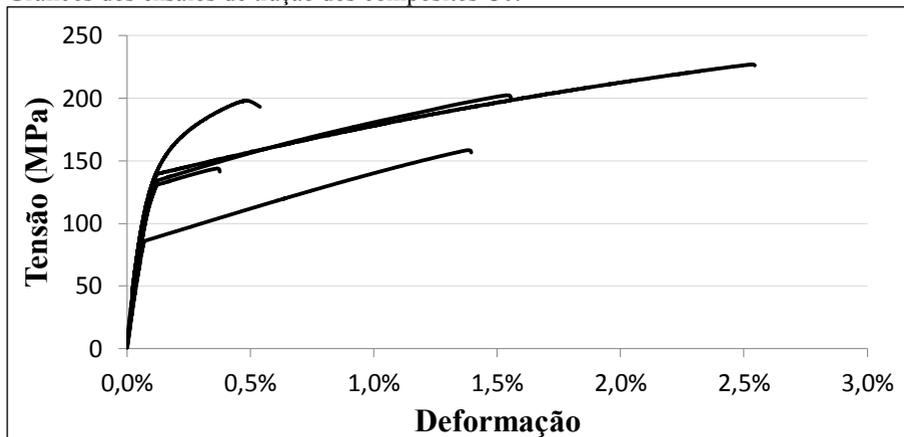
WU, M. W. et al. Liquid phase sintering mechanism and densification behavior of boron-alloyed Fe-Ni-Mo-C-B powder metallurgy steel. Materials and Design, v. 133, p. 536–548, 2017.

ZHANG, B. et al. Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins. Hydrometallurgy, v. 173, n. March, p. 50–56, 2017a.

ZHANG, G. et al. Wear behavior of WC-Ni sliding against graphite under water lubrication. Journal of Materials Science and Technology, v. 33, n. 11, p. 1346–1352, 2017b.

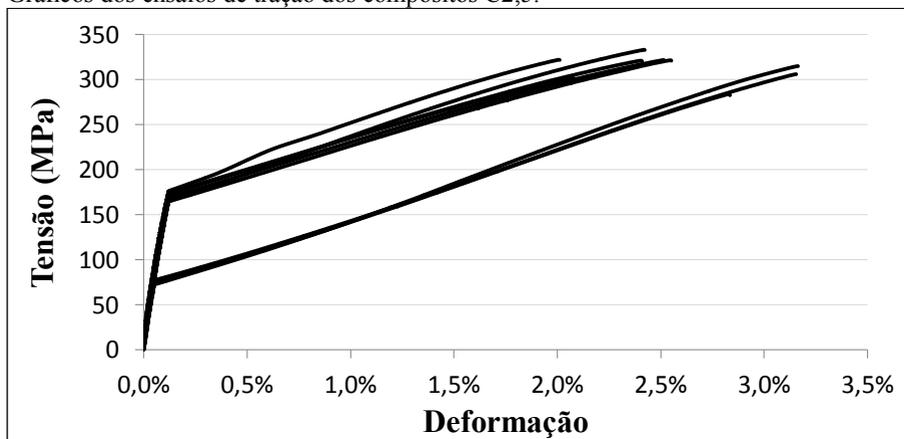
APÊNDICE A – CURVAS DE TRAÇÃO

Gráficos dos ensaios de tração dos compósitos C0.



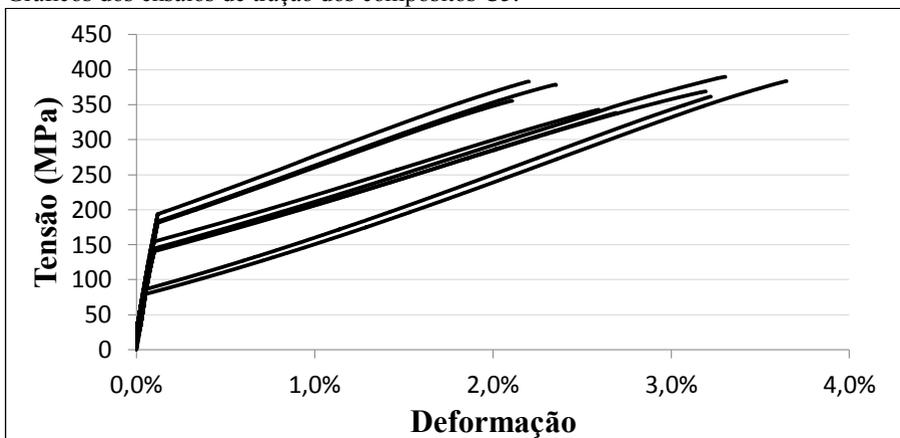
Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de tração dos compósitos C2,5.



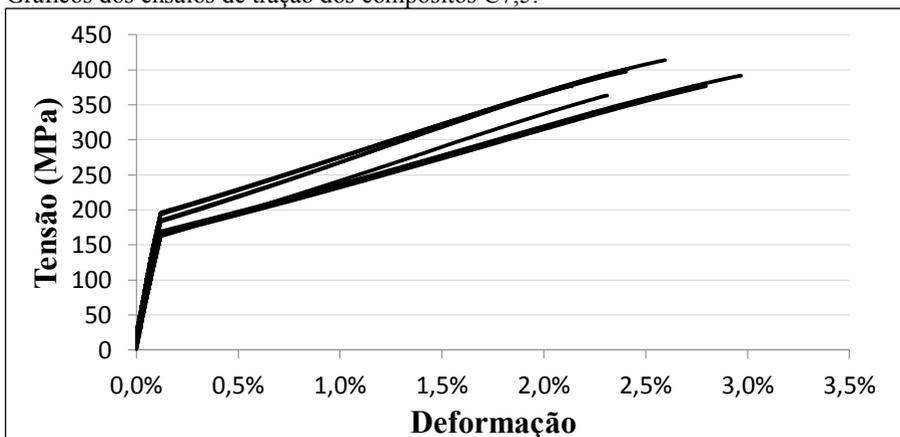
Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de tração dos compósitos C5.



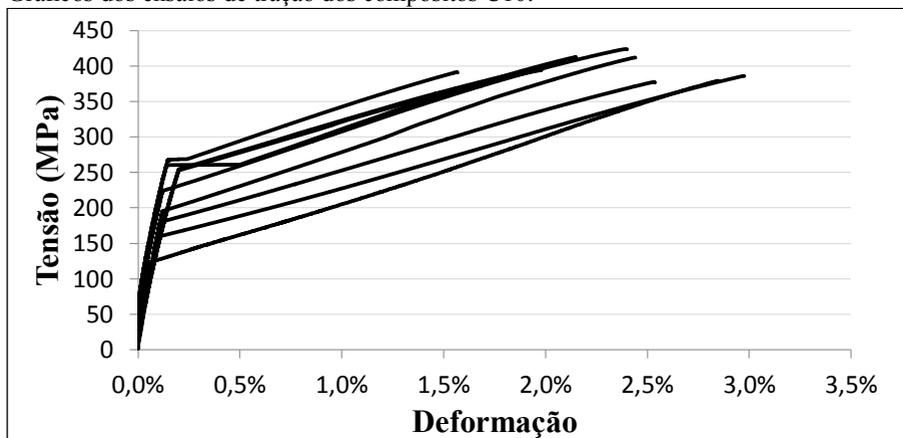
Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de tração dos compósitos C7,5.



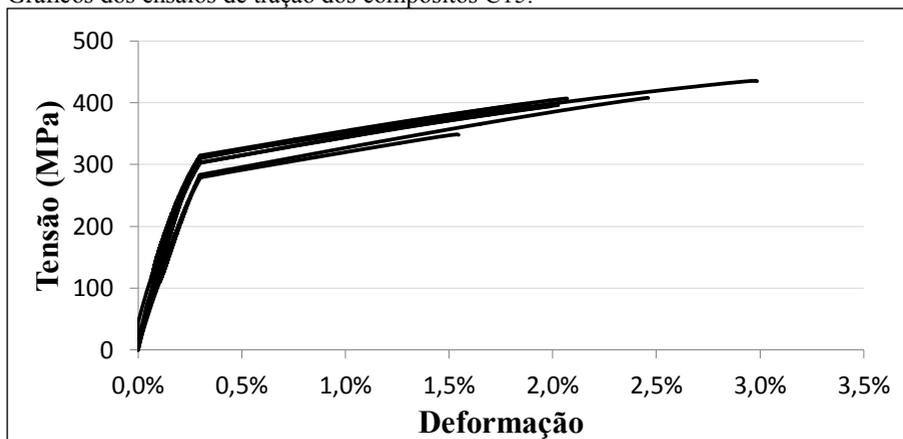
Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de tração dos compósitos C10.



Fonte: Autor.

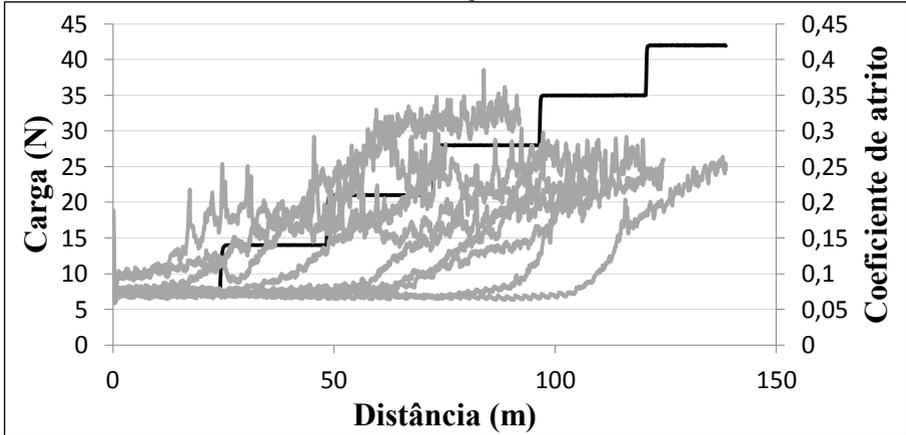
Gráficos dos ensaios de tração dos compósitos C15.



Fonte: Autor.

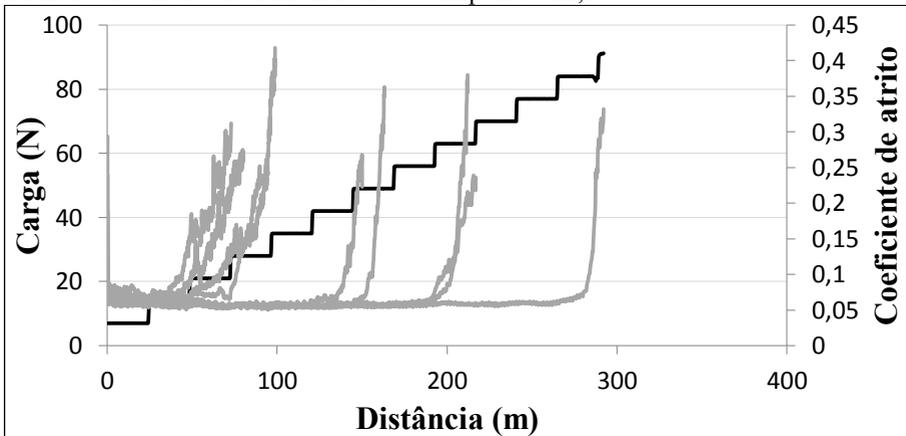
APÊNDICE B – CURVAS DE DURABILIDADE

Gráficos dos ensaios de durabilidade dos compósitos C0.



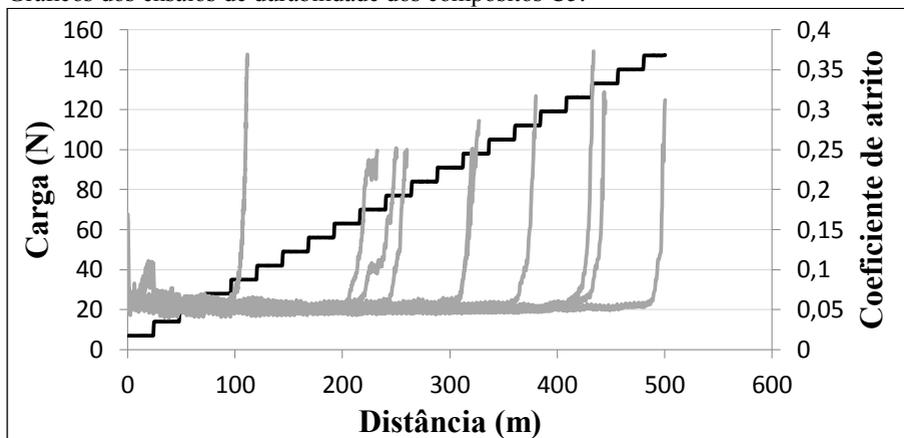
Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de durabilidade dos compósitos C2,5.



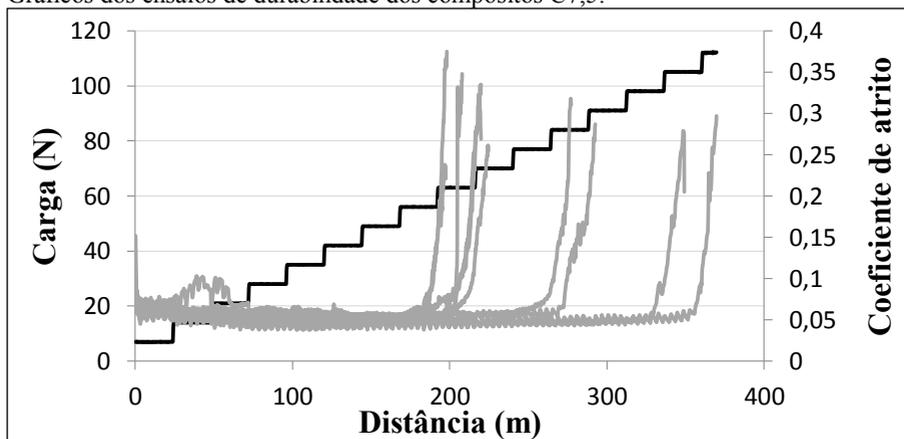
Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de durabilidade dos compósitos C5.



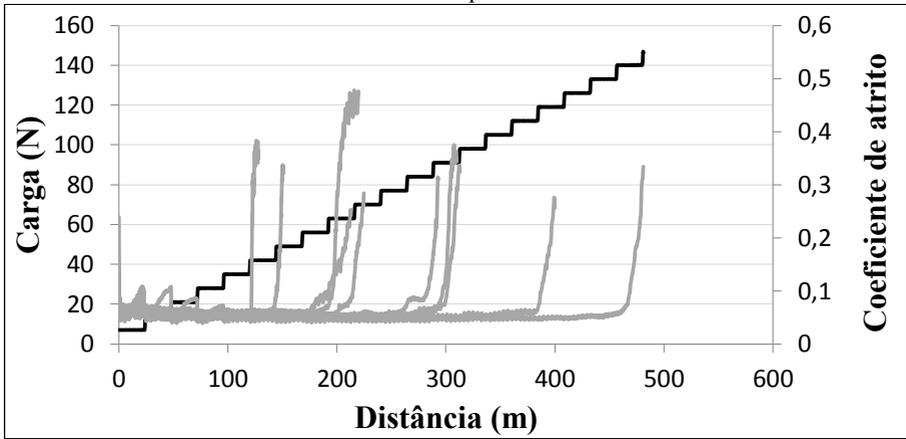
Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de durabilidade dos compósitos C7,5.



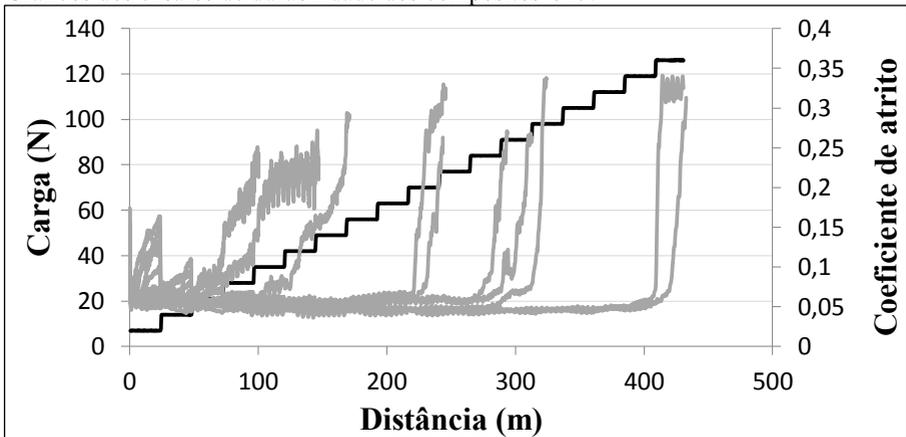
Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de durabilidade dos compósitos C10.



Fonte: Autor.

Gráficos dos ensaios de durabilidade dos compósitos C15.



Fonte: Autor.