MICHELL FELIPE CANO ORDÓÑEZ

**Desenvolvimento de compósitos sinterizados de matriz ferrosa com reforço
mecânico e aditivos auto-lubrificantes para aplicações tribológicas**

São Paulo

2021

MICHELL FELIPE CANO ORDÓÑEZ

**Desenvolvimento de compósitos sinterizados de matriz ferrosa com reforço
mecânico e aditivos auto-lubrificantes para aplicações tribológicas**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica de Projeto de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Roberto Martins de Souza

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 30 de abril de 2021

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Ordoñez, Michell Felipe Cano

Desenvolvimento de compósitos sinterizados de matriz ferrosa com reforço mecânico e aditivos auto-lubrificantes para aplicações tribológicas / M. F. C. Ordoñez -- versão corr.-- São Paulo, 2021.

198 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Sinterização 2. Compósitos 3. Reforço mecânico 4. Lubrificante sólido
5. Tribologia I. Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

Dedico este trabalho à minha família que foram meu suporte e motivação para continuar nesta jornada de crescimento pessoal e profissional. Aos meus pais, **Hugo Cano** e **Maria Elci Ordoñez**; meus irmãos **Hector Hugo Cano** e **Joan Sebastian Cano**; e minha avó **Eugenia Arias**.

Agradecimentos

Ao orientador Prof. Dr. Roberto Martins Souza, pelas discussões, orientações e todo o apoio na realização deste trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de doutorado que permitiu a realização deste trabalho.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro por meio da bolsa sanduiche - SWE (202413/20187) que permitiu realizar parte dos resultados deste trabalho no Laboratoire Mécanique des Contact et Structures (LaMCos) do Institut national des sciences appliquées (INSA) em Lyon, França.

À FCA (Fiat Chrysler Automóveis Brasil Ltda.) e a Höganäs, Brasil que por meio da participação no projeto intitulado (Diminuição das perdas devido ao atrito em transmissões automotivas), projeto FDTE (Fundação para o Desenvolvimento Tecnológico da Engenharia) em conjunto com a EPUSP, doaram parte dos pós para fabricação dos sinterizados neste trabalho.

À UCS (Universidade de Caxias do Sul) que permitiram a realização das análises de granulometria dos pós por difração laser, e a caracterização por DRX das fases cristalinas dos corpos sinterizados.

À Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado, pela confiança e, também, pelas importantes contribuições ao longo deste trabalho.

À Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias da Universidade de Caxias do Sul (UCS), pela amizade, confiança e incentivo durante toda esta jornada.

À Profa. Dra. Sylvie Descartes, por permitir a realização dos ensaios tribológicos in situ nas facilidades do LaMCos, e pelas sugestões e discussões nesta parte do trabalho.

Ao Prof. Dr. Amilton Sinatora, pelas sugestões durante a primeira etapa deste trabalho,

Ao Dr. Daniel Luiz Rodrigues Jr do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-PMT da EPUSP, pela realização das análises por microscopia eletrônica de varredura e EBSD.

Ao Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos e Dr. Sergio Antônio Romero do Laboratório de Materiais Magnéticos de Física-LMM da USP, por disponibilizar as facilidades do LMM que permitiram a realização da moagem dos pós.

Aos colegas e amigos do laboratório de fenômenos de superfície (LFS), colegas do Dpto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, pela amizade, sugestões, e tempo compartilhado.

Às pessoas que me ajudaram durante todos estes anos, minha maior gratidão. E em especial, ao engenheiro Carlos Sarraga, e ao Prof. Dr. Julio Cesar Ceballos Aya pela amizade e apoio.

Resumo

Esta tese propõe o estudo das propriedades mecânicas e comportamento tribológico de compósitos de matriz ferrosa com adição de diferentes partículas, sinterizados por meio da técnica de spark plasma (SPS). A matriz consiste em um pó pré-ligado de Fe-C-085Mo que apresenta uma microestrutura ferrítica-perlítica obtida após resfriamento no SPS. Corpos de prova com cada aditivo (WC, MoS₂, grafite e MoS₂/grafite) foram fabricados para relacionar o efeito de cada um na microestrutura, nas propriedades mecânicas e comportamento tribológico. A microestrutura dos compósitos foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), e difração de raios-X (DRX). A composição química das fases foi determinada por espectroscopia de raios-X de dispersão de comprimento de onda (WDS). A dureza e o módulo de Young dos compósitos foram determinados por ensaios de indentação instrumentada (EII), e o comportamento tribológico foi estudado por meio de ensaios de esfera-sobre-disco a seco em diferentes níveis de carga normal (5,10,15 e 20) N. As superfícies desgastadas foram analisadas por meio de perfilometria 3D, MEV e EDS. A microestrutura subsuperficial foi analisada por meio de microscopia de feixe de íons focalizado (FIB), para determinar o efeito da carga aplicada, na deformação subsuperficial da matriz, no suporte da carga pelas partículas de reforço e na extrusão dos lubrificantes sólidos. Ensaio de riscamento foram realizados para estudar a capacidade dos lubrificantes sólidos para se espalhar e formar um tribofilme. A composição química e distribuição elementar dos produtos de desgaste e tribofilmes foi analisada por meio de análises por espectroscopia Raman. Ensaio tribológicos adicionais com observação in situ foram realizados para analisar os fluxos de partículas de terceiro corpo dentro da interface de contato, e seu efeito no coeficiente de atrito para os diferentes materiais. Os resultados mostraram a versatilidade da técnica SPS para fabricação de compósitos com adição de diferentes reforços, e que permitem a obtenção de materiais com diferentes níveis de atrito e desgaste. A adição de partículas duras de WC aumentou a resistência ao desgaste e a dureza do aço, mas com as maiores cargas as partículas duras aumentaram o desgaste abrasivo e o atrito. A maior capacidade das partículas de carbono para formação de um tribofilme protetivo de carbono no

compósito com adição de grafite resultou nos menores valores de atrito e desgaste. No entanto, para o compósito com adição de MoS_2 as partículas de lubrificante sofreram decomposição para formação de FeS , que aumentou a dureza da matriz, mas o destacamento destas fases aumentou o coeficiente de atrito com a maior carga normal. Por fim, o compósito com adição dos de grafite + MoS_2 produziu os maiores valores de dureza e com um coeficiente de atrito baixo, que aumentou gradualmente pela formação de uma camada de óxido mista.

Palavras-Chave: Mistura de pós. SPS. Compósitos. Reforço mecânico. Lubrificante sólido. Atrito. Desgaste.

Abstract

This work is dedicated to the study of the mechanical properties and tribological behavior of iron-matrix composites with addition of different powders, which were sintered by means of spark plasma sintering (SPS). Fe-C-085Mo prealloyed powder evolves in a ferritic-pearlitic microstructure after sintering and free-cooling in the SPS chamber. To analyze the effect of each individual additive (WC, MoS₂, grafite and MoS₂/grafite) on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior, the different sintered samples were fabricated and characterized. The materials obtained with these different sintering conditions were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The chemical composition of the matrix and secondary phases was determined by means of Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS). The mechanical properties were measured with instrumented indentation testing (IIT) and the tribological behavior was evaluated with ball-on-disc tests at different normal loads. The wear and friction coefficient were reported and related with the performance of each composite. After each tribological test, the wear tracks were analyzed by means of 3D profilometry, SEM and EDS. Focus ion beam (FIB) images were obtained to analyze subsuperficial deformation of the iron-matrix, load carrying capacity of the carbide particles, as well as solid lubricant extrusion mechanisms. Scratch tests were conducted to study the solid lubricant capacity to spread on the surface and form a tribofilm. The chemical composition of the wear products and transferred layer on the worn surface was obtained using Raman spectroscopy. Additional tribological tests with in situ observation were carried out to analyze the flow of particles from the third body within the contact interface, and their effect on the friction coefficient for the different materials. Results indicated the versatility of the SPS technique for production of composites with the addition of different reinforcements, which allow obtaining materials with different levels of friction and wear. The addition of WC hard particles increased the wear resistance and hardness of the steel, but with the higher loads the hard abrasive particles lead to more abrasive wear and the higher friction values. The higher capacity of the carbon particles to be transferred and the formation of a protective carbon tribofilm in the composite with the addition of graphite

resulted in the lowest friction and wear values. On the contrary, the MoS₂ particles underwent decomposition to form iron sulfide particles that increased the matrix hardness, but the more intense detachment of these phases increased the friction coefficient with the highest normal load. Finally, the composite with the addition of both graphite + MoS₂ solid lubricants produced the highest hardness values with low friction coefficients that gradually increased by the formation of a mixed oxide layer.

Keywords: Powder mixtures. SPS. Composites. Mechanical reinforcement. Solid lubricant. Friction. Wear.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Esquema representativo da organização deste trabalho.	6
Figura 2.1 - Imagens MEV- processo de sinterização sólida para um pó de ZnO compactado em 55,16MPa e sinterizado em 1100 °C em diferentes tempos (a) 2 min, (b) 10 min e (c) 120 min. Adaptado de Lannutti (1997).	10
Figura 2.2 - (esquerda) Esquema da configuração de um sistema SPS. Adaptado de Tokita (2013), (direita) gradiente de cor e luminosidade da matriz e punções num sistema SPS (Manière et al., 2017).	11
Figura 2.3 - Formação de pescoços de partículas no processamento por SPS (Tokita, 2013) ...	13
Figura 2.4 - Comparação entre os limites dos modelos Voigt-Reus (E^V e E_R) e Hashin-Shtirkman (E^U e E_L) para um sistema de dois componentes e com representação de três diferentes relações entre os módulos: $E_2=1,25 E_1$, $E_2=2 E_1$ e $E_2=10 E_1$. Adaptado de Katz (1971).	17
Figura 2.5 - Esquema dos tipos de pós usados em PM baseados em ligas de ferro (a) mistura de partículas, (b) pós pre-ligados por completo e (c) pós parcialmente pre-ligados (Lindskog, 2013)	19
Figura 2.6 - Efeito da densidade nas propriedades físicas e mecânicas de materiais sinterizados (James, 2015).	20
Figura 2.7 - Efeito da densidade de amostras de Fe-Mo-Ni-C sinterizadas na curva esforço-deformação obtida de ensaios de tração (Chawla; Deng (2005)).	21
Figura 2.8 - Efeito dos elementos de liga na resistência mecânica da ferrita (Youseffi; Wright; Jeyacheya, 2002).	21
Figura 2.9 - Efeito da adição de Mo na temperabilidade do Astaloy85Mo (0,85 %p. Mo) e Astaloy Mo (1 %p. Mo). Diagrama de resfriamento contínuo CCT (Saritas; Doherty; Lawley, 2002).	22
Figura 2.10 - Esquema de um reforço esférico homogeneamente distribuído (Zhang; Tan, 1997).	24
Figura 2.11 - Efeito do volume de reforço numa matriz de Al-6Cu-0.4Mn (a) 5% vol. SiC, (b) 10% vol. SiC, (c) 15% vol. SiC e (d) 20% vol. SiC (Slipenyuk et al., 2006).	25
Figura 2.12 - Mecanismos de Lubrificação de sólidos lamelares (Stachowiak; Batchelor, 2008).	26
Figura 2.13 - Estrutura de sólidos lamelares como o grafite (Scharf; Prasad, 2013).	27
Figura 2.14 - Efeito da adesão entre o lubrificante e a superfície de (Stachowiak; Batchelor, 2013) (a) lubrificante com ligações fortes e (b) lubrificante com ligações fracas.	28
Figura 2.15 - Mecanismo de redução do atrito de filmes macios sobre substratos duros (Stachowiak; Batchelor, 2008).	29
Figura 2.16 - Microestrutura do compósito com um lubrificante sólido disperso (Hammes et al., 2014).	29
Figura 2.17 - Esquema dos mecanismos de desgaste de um compósito NiAl-Ti ₃ SiC ₂ -MoSi ₂ em diferentes faixas de temperatura. Adaptado de (Shi et al., 2014)	30

Figura 2.18 - Mecanismos de desgaste triboquímico (Zum Gahr, 1987).	32
Figura 2.19 - Efeito da carga na taxa de desgaste e na temperatura superficial em desgaste oxidativo moderado (Quinn; Rowson; Sullivan, 1980).	33
Figura 2.20 - Presença de uma segunda fase com tamanho médio de partícula menor o igual que a espessura crítica do óxido (a) partículas rodeadas pelo óxido, (b) as partículas são removidas da matriz quando o óxido se quebra e forma o debris (Adaptado de Vardavoulis, 1994).	34
Figura 2.21 - Presença de uma segunda fase com tamanho médio de partícula maior que a espessura crítica do óxido (a) partículas rodeadas pelo óxido, (b) as partículas são retidas na matriz quando o óxido se quebra e forma o debris, (c) abrasão do contracorpo pelas partículas, (d) fratura da partícula e (e) destacamento da partícula (Vardavoulis, 1994).	35
Figura 2.22 – Métodos de análises tribológico para investigar o terceiro corpo no contato. Adaptado de Singer et al. (2003)	37
Figura 2.23 – Esquema do circuito tribológico (a) teórico e (b) usado para visualização in situ neste trabalho. Na imagem, “SD” indica sentido de deslizamento.	38
Figura 2.24 – Esquema dos mecanismos com os quais se acomoda a diferença de velocidades (VAMs) entres os corpos. Adaptado de (Denape; Berthier; Vincent, 2001).	40
Figura 2.25 – Identificação de VAMs em diferentes sistemas: (a) seção transversal de aço inoxidável exibindo creep superficial, (b) cisalhamento e fratura na interface de um filme de CS ₂ depositado a plasma por arco, (c) fratura no terceiro corpo de um filme de MoS ₂ , (d) rolamento de partículas de policarbonato contra esferas de aço 52100.	40
Figura 3.1 - Procedimento experimental usado neste projeto.	42
Figura 3.2 - Curvas de sinterização do Astaloy 85Mo por SPS com variação dos diferentes parâmetros (a) temperatura, (b) pressão, e (c) tempo.	46
Figura 3.3- Esquema das etapas experimentais usadas para fabricação e caracterização dos compósitos de Astaloy + reforço WC.	48
Figura 3.4 - Esquema das etapas experimentais usadas para fabricação e caracterização dos compósitos de Astaloy + lubrificante sólido.	48
Figura 3.5 - Procedimento para determinação das dimensões e parâmetros de forma usando o software image J (Ferreira; Rasband, 2012)	50
Figura 3.6 - Ensaio de nanoindentação (a) curva típica de carga-deslocamento e (b) representação esquemática de uma seção transversal de uma indentação onde.	52
Figura 3.7 - Perfil de uma seção transversal de um risco por meio de perfilometria 2D indicando como são medidos os parâmetros S_s , S_p , p , l_r e l_p	53
Figura 3.8 - Ensaios de deslizamento em configuração esfera-sobre-disco (a) vista geral do tribômetro Bruker e (b) par tribológico: disco de Astaloy 85Mo +WC e esfera de aço AISI 52100.	55
Figura 3.9 – Descrição da disposição do tribometro de pino dobre disco para os ensaios com visualização in situ.	58
Figura 4.1 - Análise elementar EDS das partículas de Astaloy 85 Mo	60
Figura 4.2 - Partícula de aço Astaloy 85 Mo (a) presença de grãos ferríticos num grão e (b) grãos ferríticos e morfologia de uma seção transversal de um conjunto de partículas.	60

Figura 4.3 – Tamanho e forma das materias-primas em pó (a) distribuição de tamanho de partículas por granulometria laser e (b) morfologia de partículas por MEV.	62
Figura 4.4 - MEV e mapeamento por EDS de pó de Astaloy 85Mo com 10 % p. WC após 10 h de moagem.	63
Figura 4.5 - Padrões DRX de pós de Astaloy 85Mo, WC e de misturas de Astaloy 85Mo com 5 % p. e 10 % p. WC após 10 h de moagem.	64
Figura 4.6 - Estrutura lamelar do pó de MoS ₂ (a) imagem de uma partícula por FEG-MEV (50000x) (b) DRX de um pó de MoS ₂ e (c) representação de estrutura cristalina por meio do software VESTA.	65
Figura 4.7 - MEV e mapeamento por EDS de pó de Astaloy 85Mo após 10 h de moagem e mistura com 8 % p. MoS ₂	66
Figura 4.8 – Misturas de pó Astaloy 85Mo + 4 % p. MoS ₂ + 4 %p. grafite (a) imagem de MEV da morfologias dos pós, (b) Mapeamento por EDS e imagem de MEV que mostra a distribuição elementar Fe/C/S e (c) os mapas EDS individuais de Fe/C/S	67
Figura 4.9 – Efeito da pressão na compressibilidade dos pós (a) deslocamento punções e (b) taxa de deslocamento.	69
Figura 4.10 - Microestrutura do aço Astaloy 85Mo. Imagens MEV (a) baixa magnificação (500 x) e (b) maior magnificação (1000 x), e mapa de dureza da perlita (c) imagem SPM e (d) mapa de dureza por nanoindentação.	70
Figura 4.11 - Efeito dos parâmetros de sinterização na microestrutura (a) temperatura, (b) pressão e (c) tempo.	71
Figura 4.12 - Digitalização de porosidade das amostras de Astaloy 85Mo sinterizadas em diferentes temperaturas numa pressão de 70 MPa: (a) 850 °C (b) 950 °C, e (c) 1000 °C.	72
Figura 4.13 - Histograma de tamanho de poros de amostras sinterizados em diferentes temperaturas.	74
Figura 4.14 - Parâmetros de forma de poros de amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo: (a) circularidade, (b) razão do aspecto, e (e) arredondamento.	74
Figura 4.15 - Efeito dos parâmetros de sinterização na dureza e densidade em condições de diferente (a) temperatura, (b) pressão, e (c) tempo.	76
Figura 4.16 - Perfis do sulco de riscamento do aço Astaloy sinterizado em duas diferentes temperaturas 850 °C e 1000 °C usando diferentes cargas de (1,3,5,7 e 10) N.	78
Figura 4.17 - Imagem MEV dos riscos de amostras de Astaloy sinterizadas em 850°C e ensaiados em diferentes cargas (a) 5 N (200x), (b) 5 N (500x) e (c) 10 N (200x), (d) 10 N (500x).	81
Figura 4.18 - Imagem MEV dos riscos de amostras de Astaloy sinterizadas em 1000°C e ensaiados em diferentes cargas (a) 5 N (200x), (b) 5 N (500x), (c) 10 N (200x), e (d) 10 N (500x).	82
Figura 4.19 - Curvas de coeficiente de atrito de ensaios de riscamento em diferentes cargas para amostras de Astaloy sinterizadas em diferentes temperaturas (a) 850 °C e (b) 1000 °C.	83
Figura 4.20 – Mapa da distribuição de tamanho de grão da ferrita usando uma figura de polo inversa (IPF) da seção transversal de Astaloy 85Mo após consolidado por meio de SPS em 1000 °C e 70 MPa.	84

Figura 4.21 – Mapa IPF da seção transversal do risco usando uma carga de 10 N de Astaloy 85Mo sinterizada em 1000 °C e exibindo diferentes zonas em função da profundidade.	85
Figura 4.22 – Mapas IPF e KAM na subsuperfície da seção transversal do Astaloy 85Mo sinterizado em 1000 °C (menor fração poros) após ensaios de riscamento usando diferente carga normal (a) 5 N e (b) 10 N	87
Figura 4.23 – Mapas IPF e KAM na subsuperfície da seção transversal do Astaloy 85Mo sinterizado em 850 °C (maior fração poros) após ensaios de riscamento usando diferente carga normal (a) 5 N e (b) 10 N.	88
Figura 4.24 - Gráfico de microdureza Vickers dos grãos submicrométricos e de contornos de baixo ângulo, em função do recíproco do espaçamento médio entre os contornos ($P = 4,9$ mN) (Kaneko; Sugimoto, 2014).....	90
Figura 4.25 – Perfis de nanoindentação usando uma carga de 5 mN sobre a seção transversal dos riscos de Astaloy 85Mo sinterizadas em (a) 1000 °C e (b) 850 °C. Os perfis foram obtidos em series de 5 nanoindentações.	91
Figura 4.26 - Micrografias MEV da microestrutura das misturas sinterizadas (a) Astaloy 85Mo (200x), (b) 5 %p de adição WC (200x), (c) 10 %p de adição WC (200x) e (d) microestrutura em detalhe para 10%p de WC (1000x).	93
Figura 4.27 - Porosidade obtida de imagens SE da microestrutura do Astaloy 85Mo com adição de WC (a) baixa adição de 2 %p. WC e (b) elevada adição de 10 %p. WC. (c) SE de aglomerados de partículas de WC com presença de microporosidade, e (d) fração de poros nas amostras sinterizadas. Os círculos em vermelho mostram presença de aglomerados e as setas amarelas indicam a presença de poros.	94
Figura 4.28 - Composição química dos carbeto após sinterização com o aço (a) imagem MEV com elétrons retroespalhados e (b) linha de perfil WDS.	95
Figura 4.29 - Padrões de difração e raios X das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo com diferentes adições de WC.....	96
Figura 4.30 - Ensaios de nanoindentação instrumentada acoplado com imagens SPM dos microconstituintes das amostras sinterizadas (a) carbeto WC, (b) interface Fe_3W_3C e (c) matriz aço Astaloy 85Mo.....	97
Figura 4.31 – Perfilometria 3D e 2D de indentações na matriz de Astaloy 85Mo com presença de partículas de WC.....	99
Figura 4.32 – Perfilometria 3D da rugosidade superficial das amostras sinterizadas (a) Astaloy 85Mo reforço e para as amostras com reforço (b) 2 %p. WC, (c) 5 %p. WC e (d) 10 %p. WC.	100
Figura 4.33 - Evolução do coeficiente de atrito versus distância de deslizamento de amostras de Astaloy 85Mo com diferentes adições de WC e em cargas aplicadas de (a) 5 N e (b) 20 N.	102
Figura 4.34 - Coeficiente de atrito médio para diferentes valores de carga aplicada e conteúdo de WC.....	102
Figura 4.35 - Perfis 3D e 2D das trilhas de desgaste obtidas por interferometria laser. Para as amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo sem reforço, com 5 %p. de WC e com 10 % p. de WC e ensaiadas em dois diferentes níveis de carga normal (a) 5 N e (b) 10 N.	103

Figura 4.36 - Valores calculados do coeficiente de desgaste específico k para (a) amostras sinterizadas e (b) esfera 52100.	104
Figura 4.37 - Trilha de desgaste de aço Astaloy 85Mo de baixa liga sem reforço. (a) Micrografia MEV e mapa elemental EDS após ensaios em 5 N de carga aplicada (200x), (b) 10 N (100x), (c) 15 N (100x) e (d) 20N (100x). As setas indicam presença de óxidos de ferro dentro dos microsulcos na trilha de desgaste.	105
Figura 4.38 - Micrografias MEV e mapeamento por EDS das trilhas de desgaste do Astaloy 85Mo com 10 % p. WC após ensaios com 10 N de carga aplicada.	106
Figura 4.39 - (a) FIB da trilha de desgaste do Astaloy 85Mo com 10 % p. WC ensaiado a 10 N e (b) BSE imagens das regiões superficial e da área removida e (c) microestrutura da seção transversal por meio de imagem por íons.	108
Figura 4.40 - Ensaios de riscamento nos compósitos de Astaloy 85Mo + 10 %p. WC usando diferente carga normal (a) 20 mN e (b) 40 mN.....	110
Figura 4.41 – Transferência de partículas de WC na camada de óxido superficial para Astaloy 85Mo + 10 % p. WC após ensaios de deslizamento em uma carga de 10 N (a) aglomerado de partículas de WC com fratura e baixa deformação da matriz e (b) formação de uma camada de óxido mista com partículas de WC de menor tamanho.	112
Figura 4.42 - Análises Raman da superfície da trilha de desgaste de Astaloy 85Mo + 10 %p. WC com uma carga de 10 N (a) imagem MO indicando as diferentes regiões onde foram realizadas as medições (b) espectro Raman nas diferentes regiões e (c) identificação das bandas D e G pela presença de carbono das partículas WC.	114
Figura 4.43 - (a) Imagem SE do aço Astaloy 85Mo steel (amostra Ast) com ataque químico superficial de 2% Nital durante 5s. Imagens BSE do Astaloy 85Mo com adição de (b) 8 p% MoS ₂ , (c) 8 p% Grafite e (d) 4 wt% Grafite + 4 p% MoS ₂ . Onde: 1- grãos ferrita, 2- perlita, 3- sulfeto de ferro, 4- ferro molibdenio, 5- grafite.	116
Figura 4.44 - Diagrama de Ellingham dos sulfetos de ferro (FeS) e molibdenio (MoS ₂). Temperatura em escala absoluta. (Howard, 2014).....	117
Figura 4.45 - Análise quantitativa por WDS das fases constituintes da amostra sinterizada de Astaloy 85Mo com adição de MoS ₂	118
Figura 4.46 - Padrões de raios x das amostras de Astaloy 85Mo sem adição e com diferentes conteúdos de bissulfeto de molibdênio.....	119
Figura 4.47 - Análises de perfil de composição WDS das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo + 4 %p. grafite + 4 %p. MoS ₂ . (a) linha perfil 1: através da interface matriz aço/partícula sulfeto de ferro, (b) linha perfil 2: através da interface matriz de aço/partícula de grafite. As linhas pontilhadas são para mostrar a tendência.	121
Figura 4.48 - Porosidade das amostras sinterizadas. Imagens SE mostrando os poros nas amostras de (a) Astaloy 85Mo (Ast), (b) Ast.+ 8 %p. MoS ₂ (AstM), (c) Ast.+ 8 %p. grafite (AstG), (d) Ast.+ 4 %p. MoS ₂ + 4 %p. grafite (AstP) e (e) fração de poros. As setas brancas indicam os poros.	123
Figura 4.49 - Imagem SPM que mostra a matriz de indentações usando uma carga de 2 mN na microestrutura da amostra de Astaloy 85Mo + MoS ₂ (a) partícula sulfeto de ferro e (b) interface ferrita-perlita.....	124

Figura 4.50 - Curvas de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para as amostras sinterizadas após ensaios de deslizamento usando diferente carga aplicada de 5 N, 10 N e 20 N.	127
Figura 4.51 - Curvas de coeficiente de atrito médio para as amostras sinterizadas após ensaios de deslizamento nos diferentes valores de carga aplicada.	127
Figura 4.52 - Topografia 3D e perfis da seção transversal das superfícies desgastadas dos compósitos sinterizados após dos ensaios de deslizamento usando uma carga aplicada de 20 N (a) Astaloy 85Mo, (b) Ast.+ 8 %p. MoS ₂ , (c) Ast. + 8 %p. grafite e (d) Ast. + 4 %p. MoS ₂ + 4 %p. grafite.	129
Figura 4.53 - (a) imagens por microscopia ótica digital das esferas de AISI 52100 após deslizamento com uma carga de 20 N contra as amostras sinterizadas e (b) mapa EDS da superfície da esfera de AISI 52100 contra Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS ₂ . “SD” indica direção de deslizamento.	130
Figura 4.54 - (a) coeficiente de desgaste médio das amostras sinterizadas e (b) coeficiente de desgaste médio das esferas de aço AISI 52100 usadas como contracorpos.	132
Figura 4.55 - Imagens MEV da morfologia das superfícies de desgaste das amostras sinterizadas após ensaios de deslizamento usando uma carga aplicada de 20 N. (a) Astaloy 85Mo, (b) Ast.+ 8 %p. grafite, (c) Ast.+ 8 %p. MoS ₂ e (d) Ast.+ 4 %p. MoS ₂ + 4 %p. grafite.	133
Figura 4.56 - Análises EDS das superfícies de desgaste das amostras sinterizadas (a) Astaloy 85Mo, e (b) Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS ₂	134
Figura 4.57 - Imagens MEV da formação do tribofilme de grafite sobre a superfície de desgaste de Astaloy 85Mo + grafite usando uma carga de 10 N (a) imagem SE da expulsão do grafite do reservatório para a região de um tribofilme e (b) imagem BSE que mostra a formação de ilhas finas de grafite após 20 m de distância.	135
Figura 4.58 - Imagem FIB da seção transversal da trilha de desgaste em uma carga de 10 N que mostra a microestrutura da sub-superfície e a extrusão do lubrificante sólido dos compósitos sinterizados (a) Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS ₂ + 4 %p. grafite e (b) Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS ₂	136
Figura 4.59 - Ensaios de riscamento para avaliação da capacidade de espalhamento dos lubrificantes sólidos nos compósitos sinterizados (a) Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS ₂ e (b) Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite.	138
Figura 4.60 - Imagem FE-MEV da seção transversal do tribofilme dentro da trilha de desgaste nas diferentes cargas de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 20 N.	140
Figura 4.61 - Composição química do tribofilme de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite após deslizamento usando uma carga de 10 N (a) imagem MO da trilha de desgaste combinada com um mapa de intensidade Raman que mostra a distribuição de carbono e (b) espectros Raman de três diferentes regiões dentro da trilha de desgaste.	142
Figura 4.62 - Composição química do tribofilme do compósito de Astaloy 85Mo + grafite + MoS ₂ após ensaios de deslizamento usando uma carga de 10 N (a) imagem microscopia ótica da trilha de desgaste numa região do tribofilme e fora deste, (b) espectros Raman de duas diferentes regiões dentro da trilha de desgaste.	144

Figura 4.63 - Representação esquemática das diferenças nas tribocamadas entre o Astaloy 85Mo quando comparado com os compósitos com adição dos lubrificantes sólidos de grafite e de bissulfeto de molibdênio. As linhas tracejadas vermelhas indicam a deformação.	146
Figura 4.64 - Curvas de coeficiente de atrito obtidas dos ensaios de tribometria para os diferentes materiais sinterizados: (a) Astaloy 85Mo, (b) Astaloy 85Mo + WC, (c) Astaloy 85Mo + grafite e (d) Astaloy 85Mo + MoS ₂	150
Figura 4.65 – Imagens in situ da superfície do pino que mostram a evolução do contato com a distância durante os ensaios de deslizamento a seco para as amostras (a) Astaloy 85Mo sem adição e (b) Astaloy 85Mo + WC. Nas imagens “SD” indica sentido de deslizamento.	151
Figura 4.66 - Imagens in situ da superfície do pino que mostram a evolução do contato com a distância durante os ensaios de deslizamento a seco para as amostras (c) Astaloy 85Mo + grafite e (d) Astaloy 85Mo + MoS ₂ . Nas imagens “SD” indica sentido de deslizamento.	152
Figura 4.67 - Esquema dos fluxos reológicos e o perfil de velocidade no contato durante e após do estágio de running in para os diferentes materiais sinterizados (a) Astaloy 85 Mo, (b) Astaloy 85Mo + WC, (c) Astaloy 85Mo + grafite, e (d) Astaloy 85Mo + MoS ₂	154
Figura 4.68 – Imagens MEV ex situ da superfícies dos pinos com representação das zonas do contacto (100x) e uma imagem com descrição dos VAM para: (a) Astaloy 85 Mo, (b) Astaloy 85Mo + WC, (c) Astaloy 85Mo + grafite e (d) Astaloy 85Mo + MoS ₂	156
Figura 4.69 - Sequência de imagens extraídas do video durante o ensaio in situ para o Astaloy 85Mo + grafite. (a-d): cisalhamento da camada transferida (mecanismo S ₃ M ₃) e, (e-f): deslizamento interfacial entre o primeiro corpo e a camada de grafite (mecanismo S ₂ M ₃). As setas brancas indicam o sentido de deslocamento do grafite na trilha.	157
Figura 5.1 - Efeito da densidade e microdureza das amostras sinterizadas em relação ao (a) coeficiente de atrito médio e (b) coeficiente de desgaste específico. Após ensaios de esfera sobre disco na maior carga normal de 20 N. As linhas são um guia para os olhos.	164
Figura 5.2 - Efeito da carga normal nos ensaios de esfera sobre disco para as diferentes amostras sinterizadas em relação ao (a) coeficiente de atrito médio e (b) coeficiente de desgaste específico. As linhas tracejadas são um guia para os olhos.	168
Figura 5.3 - Mapa de comparação entre os níveis de atrito e desgaste dos diferentes materiais sinterizados após os ensaios de esfera sobre disco com diferente carga normal aplicada.	170

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Composição química nominal (%p.) dos pós de Astaloy 85Mo e WC.	43
Tabela 3.2- Composição química elementar (%p.) por EDS do pó de MoS ₂	43
Tabela 3.3 - Condições de sinterização por SPS do Astaloy 85Mo.	45
Tabela 3.4 - Condições de sinterização no SPS para compósitos de Astaloy 85Mo com adições de diferentes partículas	47
Tabela 3.5 – Condições de sinterização dos pinos sinterizados e dos ensaios de pino sobre disco com visualização in situ	57
Tabela 4.1 - Parâmetros medidos nos perfis da seção transversal dos riscos ensaiados em diferentes cargas aplicadas.	79
Tabela 4.2 - Densidade (aparente e relativa) e valores de microdureza de amostras de Astaloy 85Mo com adição de WC.....	92
Tabela 4.3 - Dureza (H), modulo de Young reduzido (E_r), índice de deformação elástica (H/E_r) e índice de deformação plástica (H^3/E_r^2) de Astaloy 85Mo, carbetos de tungstênio WC e fase interfacial Fe ₃ W ₃ C.....	98
Tabela 4.4 - Medições de rugosidade superficial das amostras sinterizadas. Desvio do plano médio de rugosidade (S_a), desvio quadrático médio da superfície (S_q), e altura máxima dos picos (S_p)	100
Tabela 4.5 - Medições de densidade, dureza, e rugosidade superficial das amostras sinterizadas. Densidade aparente (ρ_a), dureza Vickers (HV), desvio do plano médio de rugosidade (S_a), e desvio quadrático médio da superfície (S_q).	122
Tabela 4.6 - Dureza e módulo de Young reduzido dos diferentes microconstituintes do compósito Astaloy 85Mo + MoS ₂	125
Tabela 4.7 – Densidade e dureza dos diferentes pinos sinterizados usados nos ensaios in situ.	147
Tabela 4.8 - Resumo dos ensaios in situ que inclui os VAMs para os diferentes materiais sinterizados. Para comparação os resultados foram classificados em: (+++): alto; (++) moderado e; (+): baixo.	158
Tabela 5.1- Resumo da caracterização das amostras sinterizadas por SPS neste trabalho. Para cada material são listadas as condições de sinterização, a densidade aparente (ρ_a), microdureza (HV ₁₀), microestrutura (fases), e dos resultados dos ensaios de esfera sobre disco: coeficiente de atrito médio (COF), coeficiente de desgaste específico (k) e, os mecanismos de desgaste.	163

Nomenclatura

Lista de símbolos

D	coeficiente de difusão [m^2/s]
D_o	coeficiente de difusão máximo [m^2/s]
T_m	temperatura de fusão [K]
T_s	temperatura da superfície [$^{\circ}\text{C}$]
Q	energia de ativação [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
R	constante dos gases [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]
V_i	volume do constituinte i (onde o subíndice i indica o constituinte, c :(compósito), m :(matriz), r : (reforço) ou v : (vazios))
m_i	massa do material constituinte i
ρ_i	densidade do material constituinte i
ρ_a	densidade aparente [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
ρ_T	densidade absoluta [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
l_r	largura do risco [μm]
S_s	área do sulco [μm^2]
S_p	área do <i>pile-up</i> [μm^2]
p	profundidade do risco [μm]
d	tamanho de grão [μm]
H	dureza medida por nanoindentação [GPa]
E_r	módulo de Young reduzido medido por nanoindentação [GPa]
ν_i	coeficiente de Poisson
h_c	profundidade de contato [nm]
S_a	desvio do plano médio de rugosidade [μm]
S_q	desvio quadrático médio da superfície [μm]

S_p	altura máximo dos picos [μm]
μ	coeficiente de atrito
V	volume desgastado [mm^3]
k	coeficiente específico de desgaste [$\text{mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$]
W	carga normal [N]
WC	carbeto de tungstênio
$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	carbeto de ferro tungstênio
MoS_2	bissulfeto de molibdênio
L	distância deslizamento [m]
ξ	espessura camada de óxido [μm]
τ	resistência ao cisalhamento [MPa]
δ_{eq}	espessura do filme equivalente [μm]
$Q_{w,r}$	fluxo de partículas de desgaste e recirculação
$Q_{s,i}$	fluxo de formação e circulação interna de partículas

Lista de abreviações e acrônimos

CCI	interferometria de correlação de coerência
CCC	estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	estrutura cúbica de face centrada
CIF	Crystallographic Information Framework
COF	coeficiente de atrito médio
CPTF	porcentagem granulométrica acumulada
DRX	difração de raios-X
EBSD	difração de elétrons retroespalhados
EDS	espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EII	indentação instrumentada
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FIB	microscopia de feixe de íons focalizado

ICDD	International Center for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
IPF	Figura de polos inversa
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
KAM	Kernel Average Misorientation
LabMicro	Inorganic Crystal Structure Database
LaMCos	Laboratoire Mécanique des Contact et Structures
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
LMO	Laboratório de Mecânica Offshore
MM	moagem mecânica
MMC	compósitos de matriz metálica
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MP	metalurgia do pó
PDF-2	Power Diffraction file da ICDD
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
RA	razão de aspecto
SD	direção deslizamento
SPM	microscópio de varredura por sonda mecânica
SPS	Spark plasma sintering
TTS	camada deformada tribologicamente
UR%	umidade relativa
VAM	mecanismos diferença de velocidade entre corpo-contracorpo
WDS	espectroscopia de raios-X de dispersão de comprimento de onda

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xii
Nomenclatura	xiii
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Justificativa desta pesquisa	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Organização do trabalho	5
Capítulo 2 Revisão bibliográfica	7
2.1 Metalurgia do Pó	7
2.2 Sinterização no estado sólido	8
2.3 Sinterização por Spark Plasma (SPS)	10
2.3.1 Configuração básica de um sistema SPS	11
2.3.2 Mecanismos de sinterização no SPS	11
2.4 Compósitos de matriz metálica (MMCs)	13
2.4.1 Predição das propriedades micromecânicas dos compósitos	14
2.4.2 Matriz	17
2.4.3 Efeito do material e dos parâmetros de sinterização nas propriedades da matriz	19
2.4.4 Reforço mecânico	23
2.4.5 Aditivos - lubrificantes sólidos	25
2.4.6 Mecanismo de lubrificação sólida	26
2.5 Avaliação tribológica dos compósitos	31
2.5.1 Conceito de terceiro corpo e fluxos de partículas	36
Capítulo 3 Materiais e métodos	42
3.1 Obtenção e preparação de misturas de pós	43
3.1.1 Matérias-primas em pó	43
3.1.2 Preparação das misturas de Astaloy 85Mo com reforço WC	43
3.1.3 Preparação das misturas de Astaloy 85Mo com lubrificantes sólidos	44
3.2 Caracterização das matérias-primas e misturas de pós	44

3.3	Sinterização por spark plasma.....	45
3.3.1	Efeito dos parâmetros de sinterização no aço Astaloy 85Mo sinterizado	45
3.3.2	Sinterização de compósitos a base de Astaloy 85Mo.....	46
3.4	Resumo do procedimento experimental usado para cada compósito.....	47
3.5	Determinação das propriedades e microestrutura dos sinterizados	48
3.5.1	Densidade dos compósitos	48
3.5.2	Microestrutura e porosidade dos compósitos	49
3.5.3	Dureza dos compósitos	50
3.5.4	Dureza e módulo de elasticidade das fases	51
3.6	Ensaio de riscamento nos sinterizados	52
3.6.1	Ensaio de riscamento do Astaloy 85Mo.....	52
3.6.2	Ensaio de riscamento do Astaloy 85Mo com adição dos lubrificantes sólidos	54
3.7	Comportamento tribológico dos compósitos	54
3.8	Estudo dos fluxos reológicos em ensaios de deslizamento com visualização in situ.....	56
Capítulo 4 Resultados e Discussões		59
4.1	Caracterização dos materiais particulados	59
4.1.1	Morfologia e distribuição granulométrica dos materiais particulados como recebidos	59
4.1.2	Morfologia e composição da mistura de pós Astaloy 85Mo com WC	62
4.1.3	Morfologia e composição da mistura de pós Astaloy 85Mo com lubrificantes sólidos	64
4.2	Caracterização do Astaloy 85Mo sinterizado.....	68
4.2.1	Efeito dos parâmetros de sinterização na microestrutura e propriedades do Astaloy 85Mo	68
4.2.2	Efeito da porosidade na deformação superficial de amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo.....	77
4.2.3	Efeito da porosidade na deformação da microestrutura subsuperficial	83
4.3	Caracterização de compósitos sinterizados de aço Astaloy 85Mo com adição do reforço mecânico de WC.....	91
4.3.1	Densidade, microestrutura e propriedades mecânicas dos materiais consolidados.....	92
4.3.2	Topografia dos corpos consolidados de Astaloy 85Mo com WC	99
4.3.3	Comportamento tribológico dos materiais consolidados de Astaloy 85Mo com adição de WC	101

4.4	Caracterização de compósitos sinterizados do aço Astaloy 85Mo sinterizado com adição de lubrificante sólido de grafite e MoS ₂	114
4.4.1	Densidade, microestrutura e propriedades mecânicas dos materiais consolidados.....	115
4.4.2	Comportamento tribológico dos materiais consolidados de Astaloy 85Mo com adição de lubrificante sólido.....	125
4.5	Ensaio de tribometria com visualização in situ para estudo dos fluxos de partículas e sua influência no coeficiente de atrito.....	146
Capítulo 5 Considerações finais sobre o efeito dos aditivos no atrito e desgaste dos compósitos de matriz metálica sinterizados		159
5.1	Efeito das propriedades de dureza e densidade dos compósitos no atrito e desgaste	159
5.2	Efeito da carga normal no atrito e desgaste dos compósitos	165
Capítulo 6 Conclusões		171
Capítulo 7 Sugestões para trabalhos futuros		175
Referências bibliográficas		176
ANEXO A Moagem de alta energia das partículas de Astaloy 85Mo		191
ANEXO B Micrografias da camada subsuperficial dos materiais sinterizados após ensaios de deslizamento		195
ANEXO C Efeito da atmosfera na capacidade lubrificante dos compósitos com adição de lubrificante sólido		197

Capítulo 1

Introdução

1.1 Justificativa desta pesquisa

A produção de componentes usando o método de metalurgia do pó (MP) oferece vantagens quando comparado com os outros processos convencionais de manufatura como forjamento ou fundição. Estas vantagens podem se dar em termos da obtenção de geometrias complexas e menor requerimento de usinagem (Seetharaman; Semiatin, 2002). Contudo, uma outra importante vantagem desde o ponto de vista tecnológico consiste na possibilidade de misturar diferentes tipos de materiais, o que permite obter uma ampla variedade de propriedades e funcionalidades. Esse grande número de possibilidades tem contribuído para o incremento na produção de componentes sinterizados em diferentes campos de aplicação, que incluem indústrias como a automotiva e aeroespacial, como também de ferramentas em aplicações de corte e conformação de materiais (Deschamps et al., 2017; Ramakrishnan, 2013).

A mistura de pós que apresentem diferenças significativas na forma da partícula, composição química e ponto de fusão, pode produzir corpos sinterizados com presença elevada de porosidade. Os poros podem agir como pontos de concentração de tensões no volume do material e reduzem as propriedades mecânicas finais; como dureza, resistência à tração e tenacidade à fratura (Jahedi; Ardjmand; Knezevic, 2017; Li; Olofsson, 2017). Por essa razão, as técnicas de sinterização tiveram um avanço importante nas últimas décadas, focado no controle dos parâmetros de processo, o que permite obter corpos com melhores propriedades finais. Dentro desses métodos de sinterização, a técnica de SPS tem ganhado importância, pois apresenta vantagens como alta taxa de aquecimento (de até 1000 °C/min), reprodutibilidade e segurança. Sua configuração é similar à prensagem a quente, mas o sistema é caracterizado por aplicação de corrente elétrica, formando um plasma que produz um aquecimento

rápido e eficiente e, conseqüentemente, um controle do tamanho de grão final e elevada densidade do material (Marder et al., 2014; Munir; Anselmi-Tamburini; Ohyanagi, 2006). Várias pesquisas têm mostrado que o uso da técnica de SPS permite a obtenção de compósitos com microestruturas homogêneas, com níveis superiores de densidade, dureza e resistência ao desgaste (Angerer et al., 2005; Moghaddam et al., 2012; Trombini et al., 2007).

Dentro da grande quantidade de possibilidades de combinação de materiais, a produção de compósitos de matriz metálica (MMCs) é de grande importância, devido à possibilidade de obter uma boa combinação de propriedades como a tenacidade de uma matriz metálica com reforço de partículas (p. ex. óxidos, sulfetos, carbetos e boretos) que incrementam a resistência mecânica e desgaste (Clyne, 2017; Haghshenas, 2016). O uso de partículas cerâmicas duras apresenta um efeito benéfico no incremento da resistência ao desgaste, devido à capacidade de restringir a nucleação e propagação de trincas, além de permitir uma aumento da capacidade de suporte de carga da matriz mais mole (Ma et al., 2017). Como foi reportado em trabalhos prévios, partículas cerâmicas (TiC, VC, Cr₃C₂ e TiCN) incrementaram a dureza como também a resistência à oxidação de compósitos de matriz de aços rápidos (HSS) fabricados por MP (García et al., 2016; Herranz; Matula; Romero, 2017; Rodenburg; Rainforth, 2007; Vardavoulias; Jouanny-Tresy; Jeandin, 1993; Zalisz et al., 2005). A eficiência do reforço de partículas dependeu da fração volumétrica e da distribuição dos carbetos na microestrutura do material compósito. Em relação à resistência ao desgaste, já se verificou, o efeito positivo de partículas de (TiB₂, TiC) na redução do coeficiente de desgaste de compósitos de matriz de aço inoxidável (Slipenyuk et al., 2006; Srivastava; Das, 2010). Outro tipo de partículas, conhecidas como lubrificantes sólidos, são adicionadas para reduzir o coeficiente de atrito de um sistema tribológico. Vários materiais inorgânicos, por exemplo bissulfeto de molibdênio, grafite, nitreto de boro hexagonal e, ácido bórico são usados como lubrificantes sólidos (Lancaster, 1988; McMurtrey, 1985). Os lubrificantes lamelares amplamente usados na indústria, como os dicalcogenetos de metais de transição MX₂

(onde M pode ser molibdênio, tungstênio, ou nióbio, e X pode ser enxofre, selênio ou telúrio) apresentam uma estrutura na qual os átomos que fazem parte da mesma camada são fortemente ligados por ligações covalentes, e os átomos entre cada camada estão separados pela presença de forças de ligação relativamente fracas próprias das ligações secundárias (p. ex. Van der Waals) (Lansdown, 1999). Quando existe deslizamento, essas camadas podem se alinhar de maneira paralela à direção de movimento relativo e deslizar-se facilmente uma sobre a outra, promovendo baixo coeficiente de atrito (Blau, 2009). A adição de lubrificantes sólidos numa matriz metálica, além de proporcionar propriedades autolubrificantes, pode favorecer a compressibilidade do material, levando a um aumento de sua densidade e, consequentemente, uma melhoria nas propriedades físicas e mecânicas (Gokce; Findik, 2008).

Para materiais sinterizados a partir de pós de aço de baixa liga, com baixo teor de elementos formadores de carbetos, tal como Astaloy, a melhoria na resistência mecânica e ao desgaste é usualmente atingida pelos métodos de tratamento térmico como têmpera e revenimento, como também por tratamentos de endurecimento superficial. Esses materiais, que consistem de pós de ferro pré-ligados com elementos como Ni, Cu, Mo e Mn, apresentam vantagens sobre outras ligas metálicas como baixo custo, boa compactação e temperabilidade (Moghaddam et al., 2012; Zhang; Tan, 1997). Estes materiais podem ser indicados para algumas aplicações, nas quais altos níveis de resistência mecânica e ao desgaste são requeridos. Um método alternativo para o aprimoramento do comportamento tribológico desses materiais é a mudança na microestrutura pela incorporação, como reforço, de partículas duras ou de lubrificantes sólidos dentro da microestrutura de uma matriz metálica (Ambigai; Prabhu, 2017; Hekner et al., 2017). A versatilidade da técnica de sinterização por Spark Plasma permite a consolidação de compósitos com diferentes níveis de atrito e desgaste pelo efeito da adição de partículas com diferentes funcionalidades. No entanto, ainda não se tem um esclarecimento sobre a modificação durante a sinterização das características iniciais dos aditivos em pó e seu efeito na

microestrutura, dureza e no comportamento tribológico dos compósitos. As propriedades de cada material de aditivo podem modificar as características do terceiro corpo pela formação de tribofilmes protetivos ou partículas duras abrasivas no contato, que determinam o comportamento das curvas de coeficiente de atrito e os mecanismos de desgaste durante o contato tribológico. Desta forma, neste trabalho buscou-se estudar a relação entre a microestrutura de compósitos de matriz metálica de Astaloy 85Mo com adição individual de duas diferentes categorias de aditivos, partículas duras de WC ou lubrificante sólidos de grafite e MoS₂, e a sua influência no coeficiente de atrito e nos mecanismos de desgaste durante ensaios de deslizamento a seco.

1.2 Objetivos

O *objetivo geral* deste trabalho foi investigar o efeito da adição de dois diferentes tipos de partículas: reforço mecânico e lubrificantes sólidos, no comportamento mecânico e tribológico de compósitos de matriz ferrosa consolidados por meio da técnica de sinterização por spark plasma (SPS). Neste contexto, os *objetivos específicos* foram os seguintes:

- Estudar o efeito dos parâmetros de sinterização (temperatura, pressão e tempo) na porosidade de amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo e seu efeito na densidade, microestrutura, dureza e na deformação plástica superficial.
- Analisar o efeito da adição dos lubrificantes sólidos de MoS₂ e grafite e reforço mecânico de WC na microestrutura, composição química e dureza nas amostras de Astaloy 85Mo sinterizadas.
- Estudar o efeito da carga normal nos diferentes níveis de atrito e desgaste dos compósitos por meio de ensaios de deslizamento a seco.
- Avaliar a capacidade das partículas duras de carbetto e dos lubrificantes sólidos na capacidade de suporte de carga e de formação de tribofilmes protetivos durante os ensaios de deslizamento

1.3 Organização do trabalho

Esta tese encontra-se estruturada em sete Capítulos, sendo que o presente primeiro capítulo aborda uma introdução e justificativa desta pesquisa. O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e está organizado em três partes. A primeira parte inclui a sinterização em estado sólido e o efeito da porosidade nas propriedades finais dos corpos. A segunda parte descreve as características dos materiais compósitos de matriz metálica (MMCs) e das fases componentes usadas neste trabalho: matriz, reforço mecânico e lubrificante sólido. Na terceira parte são abordados os mecanismos de atrito e desgaste em ensaios de desgaste por deslizamento para os materiais MMCs.

O Capítulo 3 apresenta o detalhamento experimental deste trabalho. A primeira parte introduz a composição química das matérias-primas em pó. A seguir, são descritos os parâmetros de sinterização para as amostras de Astaloy 85Mo com diferentes valores de pressão, temperatura e tempo. Na mesma linha são apresentadas as condições de sinterização das amostras com adição de reforço mecânico e de lubrificante sólido. Adicionalmente, nesse capítulo são apresentadas as condições em que foi realizada a caracterização mecânica e tribológica dos compósitos.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados deste trabalho e suas respectivas discussões. No começo do Capítulo são analisadas as características das matérias-primas e a composição das misturas de pós com os diferentes aditivos. A seguir é apresentado um estudo da microestrutura, porosidade, dureza e deformação plástica superficial para o Astaloy 85Mo sinterizado. Os resultados apresentados em seguida tratam sobre o efeito da adição de cada tipo de partícula, de reforço mecânico e lubrificante sólido, na densidade, microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos. Para cada material foi estudado o comportamento tribológico por meio de ensaios de deslizamento a seco usando diferentes cargas. Complementarmente, ensaios de riscamento em microescala foram realizados para explicar os mecanismos

de transferência de partículas ou formação de tribofilme. Na última parte do capítulo, é comparada a evolução das curvas do coeficiente de atrito entre os diferentes materiais, com análises de observação in situ do contato durante ensaios de deslizamento. O Capítulo 5 apresenta as considerações finais que incluem um estudo comparativo entre os diferentes compósitos para estudar o efeito da adição de partículas no desgaste e atrito em função da carga normal. Os valores de atrito e desgaste foram relacionados, também, com a dureza e densidade.

As conclusões mais relevantes e contribuições deste trabalho são apresentadas no Capítulo 6. As sugestões de trabalhos futuros para a continuidade desta pesquisa estão no Capítulo 7. Por fim, listam-se as referências bibliográficas ao final do documento, seguidas por anexos referentes ao procedimento de moagem usado neste trabalho, resultados da subsuperfície de desgaste do Astaloy 85Mo, e do efeito da atmosfera durante o deslizamento na lubrificação dos compósitos. Um esquema que resume a estrutura deste trabalho é apresentado na Figura 1.1.

Figura 1.1 - Esquema representativo da organização deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo, apresenta-se uma revisão sobre as características e propriedades de materiais compósitos, para ter-se um suporte da literatura antes desta pesquisa ser conduzida. Esta revisão bibliográfica está dividida em seções: na primeira são abordados conceitos fundamentais de metalurgia dos pós, sinterização em estado sólido e sobre a técnica de sinterização por Spark Plasma (SPS) que foi usada neste trabalho. Em seguida são descritos os materiais compósitos de matriz metálica (MMC), e as características de cada fase constituinte: matriz, e aditivos de reforço mecânico e lubrificante sólido. Adicionalmente, são revisados os conceitos de desgaste por deslizamento de materiais compósitos usando um contracorpo de aço. A seguir, são abordados os mecanismos de atrito e desgaste de MMCs com diferentes partículas, incluindo desgaste abrasivo e formação de tribofilmes por efeito da lubrificação sólida. Por fim, são comparadas as aplicações destes materiais a partir de suas propriedades tribológicas por meio de observação in situ para entender os fluxos de partículas.

2.1 Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó (MP) tem sido definida como a arte ou a ciência de produzir pós-metálicos e fabricar componentes a partir desses pós, sejam individuais, misturados ou ligas com ou sem adições de constituintes não metálicos. A fabricação desses componentes envolve a mistura dos pós e compactação numa matriz. Os corpos compactados tomam a forma da matriz e são sinterizados ou aquecidos em um forno com ou sem atmosfera controlada para melhor união das partículas (Beiss; Dalgic, 2001).

2.2 Sinterização no estado sólido

A sinterização é o processo pelo qual um sistema de partículas ou pó é compactado sob pressão ou simplesmente confinado num recipiente, para formar um corpo coerente, unido quimicamente por efeito de uma alta temperatura. Essa temperatura é menor que o ponto de fusão do constituinte principal (Upadhyaya, 2014). Geralmente, a temperatura fica entre 0,7 e 0,9 da temperatura de fusão, T_m (Groover, 2016). As etapas de sinterização podem ser agrupadas na seguinte sequência:

- (1) Ligação inicial entre as partículas
- (2) Crescimento do pescoço
- (3) Fechamento dos canais dos poros
- (4) Arredondamento dos poros
- (5) Coalescimento e crescimento dos poros

O potencial termodinâmico para a sinterização em estado sólido é a redução da energia livre de superfície. O material compactado em verde consiste em diferentes partículas, cada uma com sua própria superfície e, portanto, com uma superfície total muito grande. Por isso, quanto mais fino for o pó inicial, maior será a área superficial e maior o potencial termodinâmico para sinterizar (German, 2014)(Blendell; Lafayette; States, 2020). Quando for introduzido calor no sistema a área é reduzida pela formação e crescimento de uniões entre as partículas, reduzindo assim a energia superficial do sistema. A sinterização envolve mecanismos de transporte de massa para a criação de pescoços e que contribuem para transformá-los em contornos de grão. O principal mecanismo de transporte de massa é por processos de difusão. Os átomos são transportados por difusão superficial, difusão volumétrica e por difusão na fronteira de grão (Kang, 2005). Como a difusão atômica é um fenômeno de transporte de massa, pode ser descrita de acordo com a equação de Arrhenius (Equação (1))

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão [m^2/s], D_0 é o coeficiente de difusão máximo, Q a energia de ativação para difusão em [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$], T é a temperatura em [K], e R a constante dos gases [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$].

Como indicado na Equação (1) a difusão é um processo ativado termicamente. Consequentemente, um aumento da temperatura de sinterização incrementa a taxa pela qual o compactado é densificado. O termo sinterização em estado sólido ou sinterização em fase sólida é usado para a sinterização convencional, pois o metal permanece sem fundir na temperatura de tratamento. Trata-se, portanto, de um processo diferente da sinterização com fase líquida, no qual um dos componentes se funde durante a etapa de consolidação. Lannutti (1997) observou o desenvolvimento da microestrutura durante as diferentes etapas da sinterização: (1) união inicial das partículas em pontos de contato que crescem até formar pescoços (Figura 2.1(a)), (2) os poros entre os aglomerados das partículas aumentam seu tamanho (Figura 2.1(b)), (3) é observado crescimento de grão e nas regiões dos pescoços são formados os contornos de grão (Figura 2.1(c)).

Durante o processo de sinterização é importante, em termos práticos, controlar a atmosfera do forno ou do equipamento onde está sendo realizada a sinterização, de forma a prevenir a oxidação. A formação de uma atmosfera redutora para diminuir a formação de óxidos superficiais, ao mesmo tempo ajuda a remover contaminantes como lubrificantes ou aglutinantes de etapas anteriores. As atmosferas dos fornos são usualmente de gás inerte, nitrogênio, amônia dissociada, hidrogênio ou gás natural. Também é usado o vácuo para sinterização de metais como tungstênio ou aços inoxidáveis (Groover, 2016).

Figura 2.1 - Imagens MEV- processo de sinterização sólida para um pó de ZnO compactado em 55,16MPa e sinterizado em 1100 °C em diferentes tempos (a) 2 min, (b) 10 min e (c) 120 min. Adaptado de Lannutti (1997).

2.3 Sinterização por Spark Plasma (SPS)

Também conhecida como sinterização com corrente elétrica pulsada (PECS), o método SPS é uma tecnologia de processamento inovadora na área de desenvolvimento de novos materiais. O principal uso do SPS é para consolidar pós, mas o processo também tem sido usado para união de materiais. No último caso, o SPS é usado como um método de solda comparável com soldagem a ponto, soldagem com condensador de descarga e soldagem de topo (Dong et al., 2016). Na consolidação de pós, o método de consolidação por SPS envolve a sinterização de pós a baixas temperaturas por curtos períodos, por meio da ação simultânea de pressão e corrente. A amostra de pó é colocada numa matriz usualmente de grafite e aquecida pelo efeito da passagem da corrente (usualmente DC pulsado) através da matriz e da

amostra (no caso que seja condutora) enquanto é pressionada (Munir; Anselmi-Tamburini; Ohyanagi, 2006).

2.3.1 Configuração básica de um sistema SPS

O sistema SPS consiste em uma prensa com um mecanismo vertical que aplica pressão unidirecional a partir de eletrodos (Tokita, 2013). O equipamento tem incorporados um sistema de resfriamento da água, uma câmara de vácuo também resfriada com água, um mecanismo de controle de atmosfera ar/argônio, um gerador de potência pulsada DC, uma unidade controladora de posicionamento e unidades de medida no eixo z, unidade de controle da pressão aplicada e vários dispositivos para controle e segurança (Figura 2.2).

Figura 2.2 - (esquerda) Esquema da configuração de um sistema SPS. Adaptado de Tokita (2013), (direita) gradiente de cor e luminosidade da matriz e punções num sistema SPS (Manière et al., 2017).

2.3.2 Mecanismos de sinterização no SPS

O processo SPS inclui vários mecanismos envolvidos como crescimento, união, reação e consolidação das partículas. Esses mecanismos, por sua vez, são baseados em fatores relacionados com os efeitos da descarga elétrica, tais como: características do plasma, pressão de impacto pela geração do plasma, campo elétrico, corrente elétrica e taxa de aquecimento (Trombini et al., 2007). Não obstante, a relação entre

essas variáveis e seu efeito nas propriedades finais dos materiais ainda não são entendidas completamente. Num dispositivo de descarga elétrica por arco, a separação entre os dois eletrodos gera um plasma de alta energia. Por outro lado, no posicionamento da matriz do SPS entre os punções não existe tal separação, de forma que um plasma de alta energia não pode ser induzido. Porém, um plasma de baixa energia entre as partículas de pó é formado pela ação da passagem da corrente pulsada que, contudo, não apresenta a energia suficiente para remover filmes de óxido superficiais no caso de amostras metálicas (Marder et al., 2014). O campo elétrico e a corrente elétrica são considerados fatores importantes na sinterização, junção e crescimento de grão. Estes fatores influenciam na mobilidade atômica, conhecida também como eletromigração, através dos eletrodos e materiais. Adicionalmente, uma alta densidade de corrente elétrica (DC pulsada ou AC) pode aumentar a taxa de deformação plástica em materiais metálicos ou cerâmicos e a mobilidade das discordâncias por efeito do campo elétrico, efeito conhecido como eletroplasticidade. Essas duas propriedades, tanto a eletromigração como a eletroplasticidade, são importantes na diminuição da temperatura e taxa de sinterização (Lee et al., 2018).

O aquecimento no SPS é devido à ação do campo eletromagnético e o efeito Joule gerado pela alta corrente elétrica pulsada (sinais ON e OFF) a baixas voltagens (Munir; Anselmi-Tamburini; Ohyanagi, 2006). A matriz de grafite é aquecida diretamente, sem a necessidade de elementos com elevada capacidade de aquecimento (Hu et al., 2020). Em uma etapa inicial de sinterização, quando a descarga por arco é formada no ponto de contato entre partículas, momentaneamente gera-se um estado de alta temperatura local (coluna de descarga) de várias centenas de graus Celsius. Este estado causa a evaporação e fusão da superfície das partículas de pó, levando à formação de pescoços em torno da área de contato das partículas (ver Figura 2.3). O calor é transferido do centro da coluna de descarga à superfície da partícula, esfriando rapidamente e solidificando a zona de

união intergranular. O pulso de corrente causa sucessivas descargas entre as partículas aumentando número de pontos onde são formados os pescoços.

Figura 2.3 - Formação de pescoços de partículas no processamento por SPS (Tokita, 2013)

2.4 Compósitos de matriz metálica (MMCs)

Os compósitos de matriz metálica, sendo uma subdivisão dos materiais compósitos, consistem em pelo menos dois componentes com diferentes propriedades físicas e químicas. Estas fases são adequadamente distribuídas, de forma a obter propriedades que não são possíveis com as fases individualmente (Chawla; Chawla, 2006). Nos MMCs tem-se duas fases, por exemplo, uma fase de reforço, sejam fibras ou partículas, que está distribuída na matriz metálica. Os materiais particulados mais comumente usados como reforço são Al_2O_3 , e SiC , como também outros carbeto como TiC , WC , B_4C , óxidos como SiO_2 , ZrO_2 e nitretos como BN , entre outros (Clyne, 2017). Outras partículas podem ser adicionadas como lubrificantes sólidos, por exemplo, MoS_2 e grafite, para reduzir o atrito e o desgaste (Menezes; Rohatgi; Lovell, 2012). A presença desses aditivos procura melhorar propriedades dos compósitos como (Kainer, 2006):

1. Aumento da resistência mecânica e de escoamento a temperatura ambiente, e elevadas temperaturas preservando a tenacidade da matriz
2. Incremento do módulo de Young
3. Melhoria da resistência à corrosão
4. Redução da expansão térmica linear
5. Incremento da resistência à fadiga, especialmente em temperaturas mais altas

2.4.1 Predição das propriedades micromecânicas dos compósitos

A densidade é uma propriedade que pode ser calculada usando a regra das misturas, para qualquer categoria de compósito, independente da distribuição do seus constituintes (Chawla; Chawla, 2006). Para cálculo da densidade, parte-se da informação de que a massa do material compósito é a soma da massa de seus constituintes.

$$m_c = m_m + m_r \quad (2)$$

onde c representa o compósito e os índices m e r os constituintes da matriz e do reforço, respetivamente. No caso do volume do compósito é necessário incluir o efeito dos vazios, sendo o valor total é determinado a partir da Equação (3).

$$V_c = V_m + V_r + V_v \quad (3)$$

onde c representa o compósito e os índices m , r e v os constituintes da matriz, do reforço e os vazios, respetivamente. A densidade do compósito pode ser determinada segundo a Equação (4)

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_c} = \frac{m_m + m_r}{V_c} = \frac{\rho_m V_m + \rho_r V_r}{V_c} = \rho_m \cdot X V_m + \rho_r \cdot X V_r \quad (4)$$

onde $X \cdot V_m + X \cdot V_r = 1$, $X V_m$ e $X V_r$ são a fração em volume da matriz e das partículas de reforço. Note-se que a massa dos vazios é desprezível e, portanto, não é considerada no calculo da densidade do compósito. Da mesma forma, pode-se calcular a densidade do compósito em termos das frações em massa ((5)).

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_c} = \frac{m_c}{V_m + V_r + V_v} = \frac{1}{\frac{m_m}{\rho_m} + \frac{m_r}{\rho_r}} \quad (5)$$

Materiais compósitos formados por uma matriz metálica ou intermetálica e por reforço de partículas apresentam propriedades especiais que os fazem candidatos potenciais para diversas aplicações. Um dos métodos mais simples e intuitivos para estimação das propriedades mecânicas efetivas em termos dos seus constituintes é a

regra das misturas (ROM) (Kim, 2000). Quando é assumida uma condição de iso-deformação segundo o modelo de Voigt, na qual a deformação de duas fases no compósito sob uma carga externa é a mesma, o módulo elástico E das duas fases do material pode ser estimado segundo a Equação (6). Já para uma condição de isotensão, como foi proposto por Reuss, o módulo elástico pode ser estimado segundo a Equação (7).

$$E_c^u = E_m X V_m + E_r X V_r \quad (6)$$

$$E_c^l = \frac{E_m E_r}{E_m X V_r + E_r X V_m} \quad (7)$$

Nas Equações (6) e (7), os índices u e l denotam os limites inferior e superior, respetivamente. Quando os valores entre os módulos dos dois componentes são quase iguais, há uma pequena diferença entre o que modelo prediz e os valores reais. Por outro lado, para uma relação entre os módulos de aproximadamente 2:1 o valor médio entre os dois modelos (Voigt-Reuss) dá uma boa aproximação. Já para uma diferença maior entre os módulos, a separação entre os dois limites superior e inferior é muito pronunciada (Katz, 1971). Diversos autores têm realizado modificações a esses limites para descrever com maior precisão as propriedades mecânicas dos compósitos quando comparadas com medições experimentais (Cohen; Ishai, 1967; Hashin; Shtrikman, 1963; Ravichandran, 1994; Walpole, 1966). Entre essas modificações, Hashin; Shtrikman (1963) formularam um modelo (modelo H-S) que considera o compósito como um sistema com uma matriz ou fase contínua e um particulado. Os limites para as constantes elásticas deste modelo descrevem um material de duas fases com uma distribuição aleatória e isotrópica das propriedades e fração em volume de cada uma das fases como mostrado nas equações (8) e (9).

$$K_L = K_1 + \frac{V_2}{\frac{1}{K_1 - K_2} + \frac{3V_1}{3K_1 + 4G_1}} \quad (8)$$

$$G_L = G_1 + \frac{V_2}{\frac{1}{G_2 - G_1} + \frac{6(K_1 + 2G_1)V_1}{5(3K_1 + 4G_1)G_1}} \quad (9)$$

onde, K é módulo volumétrico, G é o módulo de cisalhamento e V a fração em volume para as duas fases representadas pelos índices 1 e 2; neste caso K_L e G_L são o limite inferior. De forma similar, se são trocados os números das fases 1 e 2 nas equações, tem-se o limite superior ou K^U e G^U , para o módulo volumétrico e o módulo de cisalhamento, respetivamente. Uma vez calculados os valores K_L , G_L , K^U , G^U , separadamente, os valores limites para o módulo de Young e o coeficiente de Poisson podem ser determinados a partir das outras constantes elásticas conforme as equações (10) e (11).

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (10)$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (11)$$

Os valores calculados a partir da Equação (10), indicados por E_L e E^U , são os limites para o modelo de Hashnin e Shtrikman. A Figura 2.4 mostra uma comparação entres os limites para os modelos de Voigt-Reuss e H-S, para um sistema com duas fases ou componentes, e com três diferentes relações entres os módulos de Young de cada fase. Observe-se que a separação entres os limites de Voigt-Reuss é sempre maior quando comparado com os limites do modelo H-S. Para menor diferença entre os módulos das duas fases os limites de ambos os modelos são mais próximos, o que indica que se tem uma melhor predição das propriedades para materiais com valores dos módulos de Young similares.

Figura 2.4 - Comparação entre os limites dos modelos Voigt-Reus (E^V e E_R) e Hashin-Shtrikman (E^U e E_L) para um sistema de dois componentes e com representação de três diferentes relações entre os módulos: $E_2=1,25 E_1$, $E_2=2 E_1$ e $E_2=10 E_1$. Adaptado de Katz (1971).

Diferentes trabalhos têm usado outros métodos para estimativa das propriedades globais dos compósitos como: método de elementos finitos (MEF)(Kim; Hong; Kim, 2001; Poniznik et al., 2008) método *self-consistent* (Hill, 1965), método *step-by-step* (SBS)(Liu, 1998), método *double-inclusion* (Hori; Nemat-Nasser, 1993), método de Mori-Tanaka (Mori; Tanaka, 1973), entre outros. Embora, os valores estimados por métodos como MEF ofereçam resultados mais satisfatórios em materiais não lineares e com geometrias complexas, os resultados obtidos por ROM são uma solução rápida e simples para predição das propriedades dos compósitos.

2.4.2 Matriz

A tendência da utilização de materiais por MP tem por objetivo diminuir o peso e incrementar as propriedades mecânicas, como resistência à tração e tenacidade à fratura, com um maior controle dimensional. Entre os materiais metálicos mais utilizados como matriz tem-se uma variedade de ligas de ferro, cobre, alumínio,

titânio e ligas de materiais com fins específicos para aplicações elétricas, magnéticas e eletrônicas (Presting; König, 2003). Materiais a base de Fe, Fe-C, Fe-Cu, Fe-Cu-C e Fe-Mo-Cu-Ni-C (com baixo Mo e Ni ou com alto Mo e Ni) são usados em aplicações como rodas dentadas do eixo de comando de válvulas, anéis de sincronizador, rolamentos, engrenagens da bomba de óleo, etc. (Feldshtein; Dyachkova, 2014). Em geral, pode-se usar dois métodos para aumentar a densidade e desempenho das partes sinterizadas por PM: o primeiro é atingindo maiores densidades pela modificação da pressão e processo de sinterização, e o segundo é pela adição de elementos que melhoram a sinterabilidade. Os elementos de liga comumente usados são Cu, Ni, Mo e Cr ou misturas dos mesmos (Barrow, 1988).

Existem diferentes tipos de pós ferrosos, que diferem quanto à forma como são adicionados os elementos químicos de liga (Figura 2.5)(Lindskog, 2013). O método mais simples é pela mistura de dois ou mais componentes da forma mais uniforme possível (Figura 2.5(a)). Os pós que constituem a mistura podem apresentar características diferentes como composição química, tamanho e forma das partículas. Devido a essas diferenças, as misturas de diferentes pós podem apresentar segregação e diminuição das propriedades finais. Com o intuito de melhorar as propriedades, um ou mais elementos de liga podem ser pré-ligados por completo com o pó de ferro (Figura 2.5(b)). Esses tipos de pós são característicos em ligas como Astaloy da Höganäs AB (2017). Neste caso, os pós apresentam a mesma composição no volume, melhor sinterabilidade e não apresentam segregação. Porém, os elementos de liga em solução sólida reduzem a compressibilidade do pó. Para diminuir o efeito dos elementos de liga na compressibilidade, as partículas são misturadas e parcialmente pré-ligadas por efeito de tratamento térmico (difusão) à partícula de ferro (Figura 2.5(c)), também resultando em baixa segregação. Exemplos de materiais produzidos por este procedimento são os pós do tipo Distaloy (Höganäs AB., 2017). Embora, as ligas parcialmente pré-ligadas proporcionem uma melhora nas propriedades dos materiais após a sinterização, a adição de mais de um elemento

de liga significa incremento nos custos da matéria-prima, de forma que a seleção do tipo de pó depende da aplicação.

Figura 2.5 - Esquema dos tipos de pós usados em PM baseados em ligas de ferro (a) mistura de partículas, (b) pós pre-ligados por completo e (c) pós parcialmente pre-ligados (Lindskog, 2013)

2.4.3 Efeito do material e dos parâmetros de sinterização nas propriedades da matriz

Nos componentes sinterizados, o tamanho, fração, forma e a distribuição dos poros têm um impacto direto no comportamento mecânico. Essas características dos poros são influenciadas pela temperatura de sinterização, adição de elementos de liga e tamanho de partícula dos pós. O termo porosidade inclui os poros abertos, que são interligados no volume do material e com a superfície do componente, assim como os poros fechados ou isolados (Šalák, A., Selecká, M., & Danninger, 2005). Por meio de análises de imagem é possível determinar os descritores de forma e tamanho e os relacionar com as propriedades dos componentes sinterizados. De acordo com Beiss (2003), a densidade tem um efeito nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais, segundo a lei exponencial mostrada na equação (12) (Figura 2.6)

$$\frac{P}{P_o} = \left(\frac{\rho}{\rho_o} \right)^m \quad (12)$$

onde P , é a propriedade de interesse, P_0 o valor para o material livre de poros, ρ a densidade do material, ρ_0 a densidade do material livre de poros e m é um expoente que depende da propriedade. Os valores tipicamente variam dependendo da propriedade, como, por exemplo: condutividade térmica ($1,5 \leq m \leq 3,5$), módulo de Young ($2,5 \leq m \leq 4,5$), resistência à fadiga ($3,5 \leq m \leq 5,5$) e ensaios de impacto sem entalhe ($m > 12$).

Figura 2.6 - Efeito da densidade nas propriedades físicas e mecânicas de materiais sinterizados (James, 2015).

Chawla e Deng (2005) estudaram a microestrutura e o efeito da porosidade em ligas de Fe-0,85Mo-Ni com 0,6 %p. C sinterizadas em três diferentes níveis de densidade 7,0, 7,4 e 7,5 g/cm³. Os resultados mostraram que a adição de Níquel favoreceu a microestrutura bainítica, e maiores valores de resistência mecânica e módulo de Young foram obtidos em ensaios de tração e fadiga uniaxial para as amostras de maior densidade e menor volume de poros (Figura 2.7).

Figura 2.7 - Efeito da densidade de amostras de Fe-Mo-Ni-C sinterizadas na curva esforço-deformação obtida de ensaios de tração (Chawla; Deng (2005)).

Diferentes pesquisas têm focado no estudo do efeito dos elementos de liga nas propriedades dos aços sinterizados. O endurecimento durante a sinterização é obtido por adição de elementos como Mo, Ni, Cu, Mn, Cr e carbono ao ferro. Esse efeito consiste na seleção apropriada da composição da liga e da taxa de resfriamento para conseguir a microestrutura de bainita ou martensita, de maior dureza. Além da mudança na microestrutura, a adição dos elementos de liga proporciona um incremento das propriedades mecânicas por efeito de endurecimento por solução sólida da matriz de ferrita (Figura 2.8).

Figura 2.8 - Efeito dos elementos de liga na resistência mecânica da ferrita (Youseffi; Wright; Jeyachaya, 2002).

A adição de alguns elementos de liga tem um efeito significativo sobre a temperabilidade. A curva de resfriamento contínuo (CCT) (Figura 2.9) reproduz as condições para produzir a microestrutura de um aço em função da taxa de resfriamento (ASM Handbook, 2013). Para aços de pós pré-ligados, como o Astaloy, a adição desses elementos produz um deslocamento na curva de transformação perlítica para a direita, permitindo obter martensita com menores taxas de resfriamento. Alguns elementos, como o carbono, têm um efeito menor sobre a temperabilidade, deslocando apenas ligeiramente as curvas para a direita. No entanto, produzem um incremento na dureza da martensita quanto maior for a adição.

Figura 2.9 - Efeito da adição de Mo na temperabilidade do Astaloy85Mo (0,85 %p. Mo) e Astaloy Mo (1 %p. Mo). Diagrama de resfriamento contínuo CCT (Saritas; Doherty; Lawley, 2002).

Moghaddam et al. (2012) avaliaram a relação entre a taxa de resfriamento durante o ciclo de sinterização e a microestrutura desenvolvida em amostras de Astaloy 85Mo com adição de 0,7 %p de grafite. A microestrutura foi bainítica em todas as taxas de resfriamento. No entanto, com a maior taxa de resfriamento, de 3 °C/s, a bainita foi mais fina e foram detectadas áreas com presença de martensita. Essa mudança microestrutural influenciou no incremento de dureza (de 159 para 206 HV₁₀) e na tensão de escoamento (de 410 para 500 MPa), quando passou-se de 0,5 para 3 °C/s. Chauhan et al. (2017) consolidaram corpos de ligas de Fe-Cr-Mo e

determinaram o efeito da adição de grafite de 0,4 e 0,8 %p. em amostras sinterizadas num forno tubular em atmosfera de (90% N₂ + 10% H₂). Foi encontrado que entre 10-15% em peso de grafite é perdido por descarbonetação durante a sinterização. A amostra com maior teor de carbono apresentou uma microestrutura de ferrita e perlita com presença de carbeto e carbono livre entre os grãos, com resultado global com redução da dureza e da resistência mecânica.

2.4.4 Reforço mecânico

Nos MMCs, adicionam-se como reforço partículas cerâmicas, whiskers e fibras, favorecendo a aplicação industrial, pois resultam em um maior módulo elástico, resistência à tração, resistência à fadiga e ao desgaste, quando comparados com ligas ou metais sem reforço (Meyers; Chawla, 2009). Para obterem-se as melhores propriedades por metalurgia de pó, as partículas devem ser distribuídas homogeneamente na matriz, sendo isso possível quando a razão de tamanhos de partícula entre a matriz-reforço é próxima ou menor que um. No caso em que o tamanho de partícula da matriz excede significativamente o tamanho de partícula do reforço (grande razão de tamanhos), observa-se aglomeração das partículas de menor tamanho do reforço, reduzindo as propriedades mecânicas do compósito pela presença de vazios entre os aglomerados. Esse decréscimo ocorre porque esses aglomerados de partículas não podem transferir os esforços de tensão e cisalhamento e agem como concentradores de tensão (Slipenyuk et al., 2006). Para evitar essa aglomeração existe um volume crítico de reforço, que depende da razão de tamanhos de partícula da matriz-reforço, como também da forma e tamanho de partícula da matriz e do reforço. Se for considerado um reforço esférico idealmente distribuído numa matriz, o espaçamento entre partículas (λ) depende do volume V_r de reforço e do tamanho de partícula d_r do reforço (Figura 2.10)(Zhang; Tan, 1997). Da equação (13), pode-se inferir que para um compósito idealmente distribuído, o espaçamento entre partículas diminui com o tamanho de partícula e incrementa com a fração de volume do reforço.

Figura 2.10 - Esquema de um reforço esférico homogeneamente distribuído (Zhang; Tan, 1997).

Slipenyuk et al. (2006) verificaram que em compósitos MMCs com matriz de Al-6Cu-0.4Mn de tamanho de partícula de 40 μm , a adição de partículas de SiC de tamanho de partícula de 3 μm produz uma microestrutura homogênea e bem distribuída para adições de 5% em volume de SiC (Figura 2.11(a)). Para 10 %vol. começam aparecer aglomerados (Figura 2.11(b)), sendo sua presença mais pronunciada para maiores adições, entre 15 e 20 % vol. (Figura 2.11(c) e Figura 2.11(d)). Esta elevada presença de aglomerados diminui as propriedades mecânicas. Por exemplo, a resistência à tração para uma adição de 10 %vol. SiC corresponde a um valor de 409 MPa e diminui para maiores adições, atingindo um valor de 366 MPa para 20% vol. SiC. Uma microestrutura mais homogênea foi encontrada para adições de partículas de SiC com tamanhos de 14 μm , mais próximos ao tamanho de partícula da matriz.

Figura 2.11 - Efeito do volume de reforço numa matriz de Al-6Cu-0.4Mn (a) 5% vol. SiC, (b) 10% vol. SiC, (c) 15% vol. SiC e (d) 20% vol. SiC (Slipenyuk et al., 2006).

2.4.5 Aditivos - lubrificantes sólidos

Os lubrificantes sólidos promovem condições de lubrificação em temperaturas extremas ou em vácuo, além de reduzir a contaminação em comparação aos óleos e graxas. Muitos sólidos têm propriedades lubrificantes, mas para serem usados como lubrificantes sólidos devem cumprir outras condições, como facilidade de aplicação, estabilidade térmica, capacidade de permanecer na superfície, custo e compatibilidade química em serviço com a superfície e ambiente (Blau, 2009). Os principais fatores a serem considerados para seleção e projeto de lubrificantes sólidos são:

1. Estrutura e composição dos lubrificantes
2. Espessura do filme lubrificante numa aplicação determinada
3. Condições de deslizamento, como pressão de contato, velocidade, temperatura e atmosfera.
4. A forma pela qual o lubrificante é aplicado na superfície.

2.4.6 Mecanismo de lubrificação sólida

Para que um sólido apresente propriedades lubrificantes, deve permitir um mecanismo de lubrificação. A estrutura e composição dos lubrificantes sólidos determinam sua resistência ao cisalhamento, as características de adesão ao substrato, estabilidade química, e durabilidade. Os dois principais mecanismos de lubrificação se dão pela presença de sólidos lamelares ou pela formação de filmes de um metal macio (Stachowiak; Batchelor, 2008).

Alguns materiais com estrutura lamelar possuem anisotropia mecânica das propriedades, apresentando fortes ligações dos átomos na mesma camada, mas ligações fracas de tipo secundário entre cada camada (ligações Van der Waals). Se as lamelas são deslizadas uma sobre outra, sob esforço de cisalhamento, então esse sólido lamelar tem a capacidade de autolubrificação, proporcionando baixos coeficientes de atrito (Figura 2.12).

Figura 2.12 - Mecanismos de Lubrificação de sólidos lamelares (Stachowiak; Batchelor, 2008).

Na lista de materiais que apresentam estrutura lamelar estão os dicalcogenetos de metais de transição do tipo MX_2 (M = metal de transição dos grupos IV, V e VIB como molibdênio, tungstênio ou nióbio e X= enxofre, selênio ou telúrio). O material mais representativo é o bissulfeto de molibdênio, MoS_2 , amplamente usado na indústria como lubrificante sólido (Scharf; Prasad, 2013; Yang et al., 2012). As características tribológicas do grafite e MoS_2 são similares, devido às suas estruturas cristalinas (Figura 2.13). No grafite, a energia de superfície na direção dos planos de clivagem é relativamente maior e o deslizamento entre esses planos é facilitado por

presença da água e oxigênio adsorvido na superfície das lamelas, evitando as ligações entre uma lamela e outra (Scharf; Prasad, 2013). As camadas de MoS₂ são muito flexíveis e podem se deslizar uma sobre a outra repetidamente sem danos. Foi encontrado que sob deslizamento contínuo, filmes de MoS₂ podem suportar distâncias significativas sobre superfícies desgastadas, mantendo a capacidade lubrificante depois do deslizamento. O coeficiente de atrito do MoS₂ diminui assintoticamente com o aumento da carga até valores de 0,05. A velocidade de deslizamento não tem uma influência significativa no coeficiente de atrito, como tem a carga, mas pode reduzir a vida útil em serviço do filme lubrificante (Haltner; Oliver, 1961; Stachowiak; Batchelor, 2008).

Figura 2.13 - Estrutura de sólidos lamelares como o grafite (Scharf; Prasad, 2013).

Quando há forte adesão entre o lubrificante sólido, a superfície de contato e o contracorpo, o filme lubrificante sólido é mantido na superfície, levando ao contato direto com lubrificação e diminuindo o atrito (Figura 2.14(a)). No caso em que não há adesão entre substrato, lubrificante sólido e contracorpo, a ação do deslizamento pode remover o lubrificante sólido da superfície, levando ao contato direto do contracorpo com a superfície da amostra (Figura 2.14(b)).

Figura 2.14 - Efeito da adesão entre o lubrificante e a superfície de (Stachowiak; Batchelor, 2013) (a) lubrificante com ligações fortes e (b) lubrificante com ligações fracas.

Em resumo, as principais características para que um sólido lamelar seja considerado lubrificante são: (1) o sólido lamelar deve aderir-se fortemente às superfícies em movimento relativo; (2) a estrutura lamelar deve ser deformada em baixos níveis de tensão de cisalhamento e (3) o sólido não deve sofrer decomposição ou degradação química na temperatura de trabalho ou no ambiente.

Alguns materiais metálicos macios com estruturas não lamelares como, por exemplo, a prata, são usados como filme sobre substratos duros, para reduzir o desgaste e o coeficiente de atrito superficial. Desta forma a área de contato é determinada pelo substrato duro e a resistência ao cisalhamento pelo filme de metal macio. Como resultado, o produto da resistência ao cisalhamento (τ) com área de contato (A), que determinam a força de atrito, são muito baixos. Este modelo de lubrificação foi estudado por (Bowden; Tabor; Freitag, 1954), para um contato esfera contra plano, em condições de deslizamento (Figura 2.15). Na presença de um filme macio entre duas superfícies duras em contato, a força de atrito é menor pois a área de contato e a resistência ao cisalhamento são menores (Figura 2.15(a)). Na ausência do filme, a área de contato é menor, porém a resistência é maior, resultando no aumento da força de atrito (Figura 2.15(b)). No caso do contato entre uma superfície de elevada dureza e uma de baixa dureza a resistência ao cisalhamento diminui, mas aumenta a área de contato elevando o valor da força de atrito (Figura 2.15(c)).

Figura 2.15 - Mecanismo de redução do atrito de filmes macios sobre substratos duros (Stachowiak; Batchelor, 2008).

De modo geral, a capacidade autolubrificante depende da formação dos filmes lubrificantes (sólidos), conhecidos como filmes de transferência, agindo como um terceiro corpo, sobre as superfícies de desgaste. A microestrutura do compósito deve consistir em uma matriz contínua contendo partículas de lubrificante sólido dispersas homogeneamente, sendo importante o livre caminho médio e a área ativa que cobre cada uma das partículas (Figura 2.16).

Figura 2.16 - Microestrutura do compósito com um lubrificante sólido disperso (Hammes et al., 2014).

Durante o contato tribológico, este material lubrificante migra da matriz à superfície desgastada, formando um filme de lubrificante sólido. Muitos trabalhos já

relacionaram o efeito da formação deste tribofilme na obtenção de baixo coeficiente de atrito e baixo coeficiente de desgaste em condições de deslizamento (Hammes et al., 2014; Mahathanabodee et al., 2014; Zabinski; Donley; McDevitt, 1993). Shi et al., 2014 detalharam o efeito sinérgico de dois lubrificantes sólidos (MoS_2 e Ti_3SiC_2) em um compósito de matriz de NiAl , em diferentes temperaturas. Na Figura 2.17 são apresentados os mecanismos de desgaste destes compósitos em diferentes faixas de temperatura: em temperatura ambiente, os lubrificantes são levados à superfície por efeito da deformação plástica. Porém, em baixa temperatura tem-se pouca presença de lubrificante por falta de esforços térmicos que contribuem com a migração e, portanto, o tribofilme não se forma em toda a superfície (Figura 2.17(a)). Entre RT e 400°C tem-se a contribuição de efeitos térmicos e mais lubrificante MoS_2 é liberado na superfície, formando um tribofilme contínuo que reduz o atrito e o desgaste (Figura 2.17(b)); entre 400°C - 800°C o tribofilme de MoS_2 apresenta oxidação formando óxidos de Mo-Ti-Si-O , que reduzem o efeito protetor do lubrificante de MoS_2 . No entanto, com a maior temperatura passa a agir o lubrificante sólido de elevada temperatura, Ti_3SiC_2 formando outro tribofilme protetor (Figura 2.17(c)).

Figura 2.17 - Esquema dos mecanismos de desgaste de um compósito $\text{NiAl-Ti}_3\text{SiC}_2\text{-MoSi}_2$ em diferentes faixas de temperatura. Adaptado de (Shi et al., 2014)

2.5 Avaliação tribológica dos compósitos

Neste item, serão abordados mecanismos de desgaste por reação triboquímica (ou desgaste triboquímico), os quais são frequentemente observados em materiais compostos com matriz dúctil reforçados com partículas duras. O desgaste triboquímico resulta da remoção dos produtos de reação formados durante o contato entre dois corpos em um sistema tribológico. Esse fenômeno depende de fatores como propriedades químicas e físicas dos materiais em contato, o tipo de ambiente, intensidade de tensões normais e de cisalhamento, formação de novas superfícies reativas e temperatura de contato.

De acordo com Zum Gahr (1987), os mecanismos de desgaste triboquímico de corpos metálicos podem ser divididos em quatro categorias (Figura 2.18):

- (a) Oxidação de partículas metálicas: durante o contato entre as asperezas das superfícies de corpos metálicos ocorre a remoção do metal devido à adesão. Subsequentemente, os pequenos fragmentos de detritos metálicos produzidos passam a ser oxidados.
- (b) Formação de camadas superficiais protetoras (camadas triboquímicas protetoras): a reação química dos metais com o ambiente produz uma camada protetora na superfície, que reduz o contato metal-metal.
- (c) Desgaste triboquímico por microfadiga: o trincamento das camadas protetoras superficiais, devido às elevadas tensões localizadas de contato, ou à microfadiga, produz resíduos de desgaste não metálicos.
- (d) Remoção e regeneração de camadas superficiais protetoras: os produtos de desgaste de natureza metálica e não metálica podem atuar como agentes abrasivos e tornar as superfícies mais rugosas. Ciclos contínuos de formação de novas camadas protetoras podem formar superfícies mais lisas novamente.

Figura 2.18 - Mecanismos de desgaste triboquímico (Zum Gahr, 1987).

Quinn; Rowson; Sullivan (1980) estudaram o desgaste oxidativo moderado em aços de baixa liga e analisaram a mudança da temperatura, taxa de desgaste e formação de óxido, em ensaios de pino sobre disco em diferentes cargas aplicadas. Verificou-se um aumento linear da taxa de desgaste e, conseqüentemente, da temperatura da superfície para uma determinada faixa de carga aplicada (Figura 2.19). Para baixas cargas, o óxido predominante foi a hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Porém, um aumento da carga aplicada, entre 12 N e 32 N, resultou em um incremento na temperatura da superfície (T_s) em 65 °C, aproximadamente, o que causou uma mudança no tipo de óxido para uma mistura, basicamente constituída de Fe_3O_4 e em uma transição para menores valores de taxa de desgaste do material. Um aumento subsequente na carga normal gerou um incremento em 160 °C de T_s e, conseqüentemente, na formação de uma mistura de óxido majoritariamente constituída de FeO , que, provavelmente, foi responsável pela ocorrência de uma nova transição na taxa de desgaste para valores maiores.

Figura 2.19 - Efeito da carga na taxa de desgaste e na temperatura superficial em desgaste oxidativo moderado (Quinn; Rowson; Sullivan, 1980).

Os autores calcularam as temperaturas de oxidação (T_o) a partir da soma da temperatura da superfície de desgaste e da temperatura flash no pino. Essa temperatura dá um indício da temperatura requerida para a formação do óxido. Relacionando o potencial termodinâmico para formação de cada tipo de óxido com a temperatura, foram estabelecidas as seguintes faixas de formação dos óxidos (Quinn; Rowson; Sullivan, 1980):

- (1) Para $T_o < 450$ °C só é observada presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nos detritos
- (2) Entre 450 °C $< T_o < 600$ °C prevalece uma mistura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4
- (3) Para $T_o > 600$ °C foi dominante o FeO

Vardavoulas (1994) estabeleceu que a espessura do óxido é importante no tipo de mecanismo de desgaste oxidativo em MMCs com presença de reforço de partículas duras. Por um lado, a capacidade dessas partículas para fornecer proteção contra o desgaste oxidativo em ensaios de deslizamento depende de seu tamanho médio, bem como da coesão entre a matriz e o reforço. Por outro lado, a oxidação da matriz ferrosa produz um aumento da espessura do óxido, tipicamente o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o qual se difunde da interface metal-óxido para o interior do metal, agindo como uma camada protetora, conforme o modelo descrito por Zum Gahr (1987).

No caso em que o tamanho médio das partículas duras é menor ou igual à espessura do óxido, as partículas são removidas do material junto com o óxido,

quando este é fraturado e se transforma em fragmentos de desgaste (Figura 2.20). Nesse caso, as partículas não contribuem diretamente na proteção contra o desgaste do material, porém podem contribuir para a proteção do material se aumentarem a capacidade de suporte de carga da matriz (reforço mecânico), de modo que esta consiga suportar o filme de óxido e, conseqüentemente, aumentar a resistência ao desgaste do material.

Figura 2.20 - Presença de uma segunda fase com tamanho médio de partícula menor o igual que a espessura crítica do óxido (a) partículas rodeadas pelo óxido, (b) as partículas são removidas da matriz quando o óxido se quebra e forma o debris (Adaptado de Vardavoulis, 1994).

No caso de um compósito com adição de partículas duras com um tamanho ligeiramente maior que a espessura da camada de óxido, o crescimento dessa camada protetora tem lugar em torno das partículas e, subsequente à sua remoção, três eventos independentes, podem, eventualmente, prevalecer: (i) desgaste abrasivo do contracorpo, (ii) fratura das partículas de reforço ou, (iii) arrancamento das partículas de reforço da matriz. Num primeiro estágio, quando o óxido formado ao redor das partículas de reforço (Figura 2.21 (a)) é quebrado, uma pequena fração das partículas pode ser removida, porém, a maior parte fica exposta na superfície (Figura 2.21 (b)) como novas protuberâncias ou asperezas. No estágio seguinte, as partículas duras que ficaram expostas são encarregadas do suporte da carga e prevalecem as propriedades do reforço como elevada dureza e boa coesão matriz-reforço. Dependendo da capacidade do contracorpo de resistir o desgaste, muda o

comportamento tribológico do contato. Se as partículas duras conseguirem suportar a carga imposta pelo contracorpo, o desgaste do compósito é baixo. No entanto, pode ocorrer desgaste do contracorpo por abrasão produzido pelas partículas de reforço expostas, que agem como protuberâncias ou asperezas duras, o que seria uma situação de contato semelhante ao desgaste abrasivo a dois corpos (Figura 2.21 (c)). Alternativamente, após a fratura da camada de óxido, pode ocorrer a fratura das partículas de reforço expostas (Figura 2.21(d)), devido à sua fragilidade, o que favorece o aumento da taxa de remoção de material. As partículas de reforço podem destacar-se da matriz (Figura 2.21(e)) se a coesão matriz-reforço for baixa, o que torna a matriz responsável pelo suporte de carga e pela proteção contra o desgaste.

Figura 2.21 - Presença de uma segunda fase com tamanho médio de partícula maior que a espessura crítica do óxido (a) partículas rodeadas pelo óxido, (b) as partículas são retidas na matriz quando o óxido se quebra e forma o debris, (c) abrasão do contracorpo pelas partículas, (d) fratura da partícula e (e) destacamento da partícula (Vardavoulias, 1994).

Rodenburg; Rainforth (2007) estudaram o efeito da temperatura, entre 20 °C e 600 °C, no desgaste em condições de deslizamento/rolamento do aço rápido M3:2, aditivado com partículas de carbeto de vanádio, produzido pelos métodos de conformação por spray ou MP. Os resultados mostraram um aumento da taxa de desgaste desse material com a temperatura, que também foi dependente do método de fabricação. Nas temperaturas de ensaio de 200 °C e 400 °C prevaleceu o desgaste oxidativo moderado da matriz com formação de uma camada de óxidos de ferro

Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . O maior valor de desgaste nessas temperaturas ocorreu para o material produzido pelo método de conformação por spray (SF). Esse fato foi atribuído à fratura dos carbeto de ferro presentes na microestrutura do aço rápido, os quais tinham maior tamanho que os carbeto de vanádio e não resistiram as pressões de contato (Figura 2.21(d)). Em maior temperatura (600 °C), o desgaste foi maior no material fabricado por MP, pois o menor tamanho dos carbeto de vanádio aumentou a interface matriz-partículas, o que tornou o material mais susceptível a desgaste oxidativo e favoreceu a remoção dos carbeto da matriz na forma de detritos. Adicionalmente, em 600 °C foi confirmada a oxidação do aditivo de carbeto de vanádio, pela presença de V_2O_5 na trilha de desgaste.

Leonard; Rainforth (2003) observaram que em aços para trabalho a quente H21 com matriz martensítica, a maior adição de partículas de (W,Ti)C reduziu o tamanho dos carbeto de ferro eutéticos M_6C (M= Fe,W) durante a solidificação do aço. Os autores observaram que na microestrutura com carbeto eutéticos mais finos ocorreu o destacamento e transferência destes para a camada de óxido de ferro formada. Também foi observado em diferentes regiões da trilha de desgaste que os vazios deixados pelos carbeto foram preenchidos por uma camada de óxido compactado.

2.5.1 Conceito de terceiro corpo e fluxos de partículas

O conceito de terceiro corpo foi introduzido por Godet em 1970 (Berthier, 1996). O terceiro corpo age como um operador no contato que outorga a separação entre o corpo e contracorpo, contribui com a transmissão da carga, e acomoda a diferença de velocidade entre os corpos. Por essa razão, é fundamental em deslizamento analisar a interface de contato para entender os processos de formação e fluxos de terceiro corpo que explicam a evolução do atrito e o desgaste. Existem diversos métodos para observar a interface de contato que se complementam para possibilitar uma melhor análise dos mecanismos de atrito e desgaste durante o deslizamento (Figura 2.22) (Singer et al., 2003). Tradicionalmente, a maioria dos estudos tribológicos exigem separar os contra corpos para analisar a interface por meio de técnicas de análises ex

situ (Figura 2.22(a)), após do deslizamento para tentar analisar o que aconteceu no processo interfacial (deformação plástica, adesão, abrasão, interações químicas, etc.) (Stoyanov; Chromik, 2017). Ensaios ex-situ foram usados neste trabalho para entender os mecanismos de desgaste para cada tipo de compósito. Um outro método consiste em realizar os ensaios tribológicos numa atmosfera controlada ou em condições de vácuo, para analisar o efeito da atmosfera no terceiro corpo e na composição das camadas superficiais desgastadas (Figura 2.22(b)). Um método para observar os fluxos reológicos ao longo da distância total de deslizamento baseia-se em análises da interface in situ, com o intuito de definir os fluxos e ligar seu efeito com as transições da curva de coeficiente de atrito. Os ensaios in situ permitem realizar análises diferentes, em tempo real, como, por exemplo, medir a resistência elétrica do contato, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho (IR) ou observação por microscopia óptica (Figura 2.22(c)). Também podem ser combinadas as análises como, por exemplo, microscopia óptica com espectroscopia Raman em ensaios de tribometria in situ (Figura 2.22(d)).

Figura 2.22 – Métodos de análises tribológico para investigar o terceiro corpo no contato.
Adaptado de Singer et al. (2003)

Uma análise para determinar a origem e o deslocamento do terceiro corpo dentro do contato é por meio de um circuito tribológico. Esta aproximação mecânica

define a reologia e fluxos de terceiro corpo, similar aos fluxos em lubrificação líquida, que circulam no contato e influenciam na variação do atrito (Descartes; Berthier, 2002). Um esquema de um circuito tribológico teórico com a representação dos componentes é observado na Figura 2.23(a). Os principais constituintes que fazem parte deste sistema consistem no corpo e contracorpo, que estão em movimento relativo, e do terceiro corpo na interface entre eles (Shockley et al., 2014). Os diferentes fluxos que fazem parte dentro do circuito tribológico são definidos da seguinte forma: Q_s : representa a fonte de formação do terceiro corpo, que pode se dar a partir de partículas geradas pelo destacamento da camada deformada tribológica (TTS), fratura das partículas, adesão, entre outros; Q_i : são os fluxos internos equivalentes ao deslocamento de material através da interface; Q_e : são os fluxos que correspondem com o material ejetado da interface de contato; Q_w : são os fluxos produzidos pelo desgaste no contato, e os fluxos Q_r : descrevem esses fluxos de material desgastado que retornam na entrada do circuito tribológico. Na Figura 2.23(b) foi definido um esquema com os fluxos dentro do circuito tribológico usados para os ensaios de visualização in situ neste trabalho.

(a)

(b)

Figura 2.23 – Esquema do circuito tribológico (a) teórico e (b) usado para visualização in situ neste trabalho. Na imagem, “SD” indica sentido de deslizamento.

Durante o deslizamento, o terceiro corpo acomoda a diferença de velocidade entre o corpo e contracorpo. Figura 2.24 mostra uma representação de contato do

terceiro corpo. Neste modelo são incluídas as diferentes partes do tribossistema (S_i): os mecanismos do dispositivo de ensaio (S_0), os corpos em contato (corpo (S_1) e contracorpo (S_5)), as duas interfaces entre corpo/terceiro corpo (S_2) e entre o terceiro corpo/contracorpo (S_4), e o terceiro corpo (S_3). Em cada parte do tribossistema pode se apresentar quatro diferentes modos (M_j) por intermédio dos quais pode se acomodar essa diferença de velocidade: elástico (M_0), plástico (M_1), fratura normal (M_2), cisalhamento (M_3) e rolamento (M_4). Portanto, a combinação entre um modo e uma parte do sistema representa um mecanismo S_iM_j . Existem desta forma 24 diferentes mecanismos em que se acomoda a diferença de velocidade entre os corpos (VAMs), mas por razões de simetria no sistema são usualmente reduzidos para oito mecanismos. Adicionalmente, vários desses mecanismos podem se apresentar simultaneamente em um tribossistema (Denape; Berthier; Vincent, 2001). A seguir são descritos alguns dos mecanismos:

No primeiro corpo

S_1M_1 : deformação superficial ou profunda sem perda de material por deformação plástica.

S_1M_2 : fratura superficial observada principalmente em materiais frágeis (fraturas Hertzianas).

S_1M_3 : cisalhamento superficial que produz destacamento de partículas.

Na interface

S_2M_3 : deslizamento ou cisalhamento entre as interfaces separadas (deslizamento de parede).

No terceiro corpo

S_3M_1 : deformação plástica das partículas ou filmes transferidos.

S_3M_2 : fratura de filmes transferidos ou partículas abrasivas.

S_3M_3 : cisalhamento do terceiro corpo, por exemplo por um lubrificante sólido.

S_3M_4 : formação de partículas em formato de rolo ou aglomerados esféricos de detritos dentro da área de contato.

Na Figura 2.25 são apresentados alguns VAM identificados em diferentes publicações. No primeiro corpo: deformação plástica no primeiro corpo de aço inoxidável - S_1M_1 (Figura 2.25(a)) (Denape; Berthier; Vincent, 2001). Na interface: fratura e cisalhamento na interface de um filme de CS_2 - S_2M_3 (Figura

2.25(b))(Berthier; Godet; Brendle, 1989). No terceiro corpo: fratura do terceiro corpo de um filme de MoS_2 - S_3M_2 (Figura 2.25(c))(Iordanoff; Berthier; Descartes, 2002), e formação de partículas em formato de rolo no desgaste de policarbonato contra um aço para rolamento - S_3M_4 (Figura 2.25(d))(Dahmani; Vincent; Vannes, 1992). Neste trabalho procura-se comparar por ensaios de visualização in situ e ex situ os MMCs sinterizados com partículas de diferente natureza, p. ex. partículas duras e lubrificantes sólidos.

Figura 2.24 – Esquema dos mecanismos com os quais se acomoda a diferença de velocidades (VAMs) entres os corpos. Adaptado de (Denape; Berthier; Vincent, 2001).

Figura 2.25 – Identificação de VAMs em diferentes sistemas: (a) seção transversal de aço inoxidável exibindo creep superficial, (b) cisalhamento e fratura na interface de um filme de CS_2 depositado a plasma por arco, (c) fratura no terceiro corpo de um filme de MoS_2 , (d) rolamento de partículas de policarbonato contra esferas de aço 52100.

Nesta síntese bibliográfica foram abordados os temas de processamento e caracterização de materiais MMCs, com adição de partículas duras e lubrificantes sólidos pelo método de SPS. Na primeira parte do Capítulo foi revisada a influência das características dos pós e do processo de metalurgia dos pós. Depois foi detalhado o método de sinterização por spark plasma e a importância dos parâmetros nas propriedades dos corpos sinterizados. Adicionalmente, foi revisado o efeito de cada constituinte (matriz, reforço, lubrificante sólido) na microestrutura e nas propriedades mecânicas e físicas do compósito. Já no final do Capítulo a revisão focou na avaliação tribológica do fluxo de partículas no atrito.

Capítulo 3

Materiais e métodos

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma do procedimento experimental seguido neste trabalho. Em cada etapa do processo existem variáveis de resposta que permitem determinar a eficiência na produção e caracterização dos compósitos. Note-se que após a caracterização das amostras a seta dupla indica que, independentemente das propriedades após sinterização, pode-se retornar às etapas de fabricação das amostras para otimização das propriedades finais.

Figura 3.1 - Procedimento experimental usado neste projeto.

A seguir são detalhadas cada etapa do procedimento experimental que foi seguido neste trabalho.

3.1 Obtenção e preparação de misturas de pós

3.1.1 Matérias-primas em pó

Os materiais usados foram pó ferroso Astaloy 85Mo (Fe, 0,3 % p. C 0,85 % p. Mo; Höganäs, Inc.), que corresponde ao material-base, e os aditivos, que foram pós micrométricos de carbeto de tungstênio WC (Viner Brasil tecnologia), como reforço mecânico, e dois diferentes lubrificantes sólidos: bissulfeto de molibdênio MoS₂ (Jet-Lube, Metalite) e grafite (fornecido por cortesia de Höganäs, Brasil). A seguir é apresentada a composição química nominal por espectrometria de emissão óptica dos pós usados na fabricação dos compósitos.

Tabela 3.1 - Composição química nominal (%p.) dos pós de Astaloy 85Mo e WC.

Elemento	C	Mo	Cr	Ni	O	Fe	W
Astaloy 85Mo	0,3	0,80	0,029	0,10	0,07	Balance	<0,006
WC	6,11	0,02	0,001	0,001	<0,003	0,09	Balance

A composição química elementar para o pó de bissulfeto foi determinada por análise semi-quantitativa por espectroscopia de raios x com dispersão de energia EDS.

Tabela 3.2- Composição química elementar (%p.) por EDS do pó de MoS₂.

Elemento	Mo	S	Fe	O
MoS ₂	62,48	28,50	0,58	3,50

3.1.2 Preparação das misturas de Astaloy 85Mo com reforço WC

Misturas de pós de Astaloy 85Mo com diferentes adições (2, 5,7 e 10) % em peso de WC foram obtidas pelo método de moagem de alta energia, com intuito de garantir uma boa dispersão das partículas e uniformidade das fases após sinterização. A moagem foi realizada em um moinho planetário (Fritsch pulverisette 4), que pertence ao Instituto de Física da USP. Foi usado um tempo de moagem de 10 h, e uma atmosfera de argônio para evitar a oxidação. Maiores informações sobre o processo de moagem de alta energia usado neste trabalho podem ser obtidas no ANEXO A.

3.1.3 Preparação das misturas de Astaloy 85Mo com lubrificantes sólidos

Misturas de pós de Astaloy 85Mo com adições de lubrificante sólido (8 %p. MoS₂, 8 %p. grafite e uma mistura de 4 %p. MoS₂ +4 %p. grafite) foram obtidas em duas etapas: (1) moagem de alta energia seguido de (2) mistura mecânica. Neste caso, a etapa de moagem no moinho planetário foi realizada só para as partículas do Astaloy 85Mo por tempo de 10 h, para evitar alguma possível modificação das características dos lubrificantes sólidos pela formação de uma liga por ação mecânica com o pó de aço (Suryanarayana, 2001). Após a etapa de moagem a mistura mecânica dos pós foi realizada em um misturador em Y durante um tempo de 4 h. As condições e características do processo de moagem para estas misturas foram selecionadas após uma etapa prévia, onde se determinou o efeito do tempo de moagem nas características finais do pó de aço Astaloy 85Mo. Informações adicionais sobre o procedimento de moagem e caracterização dos pós podem ser encontradas em Souza et al.(2019).

3.2 Caracterização das matérias-primas e misturas de pós

A distribuição de tamanho de partícula (DTP) das matérias-primas em pó de Astaloy e dos aditivos (grafite, MoS₂, WC) foram determinadas por análises de difração laser num equipamento marca (Horiba LA-960) disponível no Laboratório de Tecnologias Ambientais – LATAM, da Universidade de Caxias do Sul-UCS. Também foram medidas a DTP das partículas de Astaloy 85Mo em diferentes tempos de moagem (2, 5, 7 e 10) h para relacionar com a eficiência na redução de tamanho. Após moagem, imagens dos pós foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura-MEV (JEOL-JSM 6010LA) acoplado com espectroscopia de raios-X de dispersão de energia-EDS e localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS). Para maior resolução, análises foram igualmente realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo - FEG - Inspect

50 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

3.3 Sinterização por spark plasma

3.3.1 Efeito dos parâmetros de sinterização no aço Astaloy 85Mo sinterizado

O pó de Astaloy 85Mo foi consolidado por meio de um sistema de sinterização por Spark Plasma (SPS) modelo DR. SINTER SPS 1050 (FUJI Electronic Industrial CO., Ltd., Japan) situado no Laboratório de Mecânica Offshore-LMO da USP. Discos de 20 mm de diâmetro e 5 mm de espessura foram produzidos numa matriz de grafite de alta densidade (Carbomec, Brasil). As amostras de Astaloy 85Mo foram consolidadas usando uma taxa de aquecimento de $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e resfriamento livre na câmara do SPS com uma taxa de aproximadamente $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$. Todas as sinterizações no SPS foram realizadas em condições de vácuo, numa pressão de 20 Pa, e foram sinterizadas três amostras em cada condição. Na Tabela 3.3 são apresentadas as condições experimentais selecionadas neste trabalho para estudar o efeito dos parâmetros de sinterização (temperatura, pressão e tempo) na densidade e nas propriedades mecânicas do Astaloy 85Mo.

Tabela 3.3 - Condições de sinterização por SPS do Astaloy 85Mo.

			1050°C 70MPa 5min	1000°C 80MPa 5min		
Tempo →	1000°C 70MPa 1min	1000°C 70MPa 3min	1000°C 70MPa 5min		1000°C 70MPa 10min	1000°C 70MPa 15min
			950°C 70MPa 5min	1000°C 60MPa 5min		
			900°C 70MPa 5min	1000°C 50MPa 5min		
			850°C 70MPa 5min	1000°C 35MPa 5min		
			↑ Temperatura	↑ Pressão		

A seguir são apresentadas as curvas de sinterização que foram obtidas com a variação de cada parâmetro. As curvas foram obtidas usando-se o software de monitoramento de processo LabView SPS que faz parte do equipamento de SPS (Figura 3.2).

Figura 3.2 - Curvas de sinterização do Astaloy 85Mo por SPS com variação dos diferentes parâmetros (a) temperatura, (b) pressão, e (c) tempo.

3.3.2 Sinterização de compósitos a base de Astaloy 85Mo

Compósitos com adições de diferentes tipos de partículas cerâmicas de carbeto de tungstênio WC, grafite e bissulfeto de molibdênio de MoS₂ foram sinterizadas pelo método de SPS com as mesmas condições de taxa de aquecimento e resfriamento descritas no item anterior. Adições individuais de partículas duras de (2,5,7 e 10) % peso de WC foram feitas para entender o efeito do reforço mecânico na densidade, dureza e resistência ao desgaste dos compósitos. Por outro lado, adições de 8 % peso de um lubrificante sólido: (1) 8 %p. MoS₂, (2) 8 %p. grafite e, (3) 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite, foram feitas para entender sua influência na redução do

coeficiente de atrito dos compósitos. A adição de cada aditivo foi feita pelo processo de mistura para entender a contribuição individual de cada tipo de partícula de reforço nas propriedades finais dos compósitos. Na Tabela 3.4 são apresentadas as condições de sinterização usadas para a consolidação dos diferentes compósitos.

Tabela 3.4 - Condições de sinterização no SPS para compósitos de Astaloy 85Mo com adições de diferentes partículas

Material	Fração em peso de aditivo	Condições de sinterização no SPS (temperatura-pressão-tempo de patamar)
Astaloy 85Mo + WC	(2, 5, 7 e 10) % WC	1000 °C-70 MPa-5 min
Astaloy 85Mo + MoS ₂ *	8 % MoS ₂	950 °C-60 MPa-5 min
Astaloy 85Mo + grafite*	8 % grafite	950 °C-60 MPa-5 min
Astaloy 85Mo + MoS ₂ + grafite*	4 % MoS ₂ + 4 % grafite	950 °C-60 MPa-5 min

*Note-se que foi usada uma menor temperatura e pressão de sinterização devido à formação de fase líquida das amostras com adição de MoS₂

3.4 Resumo do procedimento experimental usado para cada compósito

A seguir são apresentadas as duas rotas de preparação dos compósitos estudados neste trabalho. As rotas foram resumidas em esquemas do procedimental experimental para: Astaloy 85Mo + reforço WC (Figura 3.3) e, Astaloy 85Mo + lubrificante sólido (MoS₂, grafite ou MoS₂ +grafite) (Figura 3.4). As etapas do processo foram detalhadas nos itens anteriores. Note-se que a adição do aditivo de WC foi durante a moagem, ao passo que os aditivos lubrificantes sólidos de MoS₂ e grafite foram adicionados após moagem, por meio de um misturador em Y.

Figura 3.3- Esquema das etapas experimentais usadas para fabricação e caracterização dos compósitos de Astaloy + reforço WC.

Figura 3.4 - Esquema das etapas experimentais usadas para fabricação e caracterização dos compósitos de Astaloy + lubrificante sólido.

3.5 Determinação das propriedades e microestrutura dos sinterizados

3.5.1 Densidade dos compósitos

A densidade aparente (ρ_a) das amostras sinterizadas foi medida usando o princípio de Arquimedes, de acordo à norma ASTM B962 (2013), e sua densidade absoluta foi obtida de acordo com a regra linear das misturas, considerando o valor da densidade teórica dos materiais individuais (7,85 g.cm⁻³ para Astaloy 85Mo; 15,70

g.cm⁻³ para WC; 5,06 g.cm⁻³ para MoS₂; e 2,30 g.cm⁻³ para grafite) (ASM Handbook, 1990; Lide, 1978; Šalák, A., Selecká, M., & Danninger, 2005). A densidade relativa (ρ_r) das amostras sinterizadas foi determinada por comparação dos valores de densidade experimentais (ρ_a) com os absolutos (ρ_T) (calculados de acordo com a regra das misturas), conforme a Equação (14).

$$\rho_r = \left(\frac{\rho_a}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (14)$$

3.5.2 Microestrutura e porosidade dos compósitos

Para a realização das análises microestruturais dos materiais sinterizados, amostras metalográficas foram preparadas por meio da seguinte sequência de passos: corte com um disco de diamante, lixamento semiautomático com uma lixa de abrasivo de SiC com granulometria de 320 mesh, polimento semiautomático até uma suspensão de diamante de 1 µm e ataque químico usando uma solução de reagente Nital (2mL HNO₃ + 98 mL de etanol). A observação microestrutural do aço Astaloy sinterizado em diferentes condições de sinterização e da distribuição dos aditivos cerâmicos de WC e de MoS₂ nos compósitos de matriz metálica foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura MEV (JEOL-JSM 6010LA) no LFS da USP.

A determinação da forma e do tamanho dos poros na microestrutura das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo foi realizada a partir das imagens MEV, por meio do software livre Image J (Ferreira; Rasband, 2012a). O procedimento para obtenção dos contornos das partículas consiste em um retoque da qualidade da imagem, para melhorar o contraste do contorno das partículas, usando as ferramentas de filtros de cinzas. Após as etapas de retoque, transformação em binário e contraste dos contornos das partículas, foram determinados os parâmetros mais

importantes de dimensão (diâmetro de Feret) e forma (circularidade, razão de aspecto e arredondamento) (Figura 3.5).

Figura 3.5 - Procedimento para determinação das dimensões e parâmetros de forma usando o software image J (Ferreira; Rasband, 2012)

Análises por difração de raios X (DRX) foram feitas para identificar a estrutura cristalina das fases na microestrutura e a possível presença de oxidação durante a moagem. As análises foram realizadas usando uma radiação Cu-K α ($\lambda=0,14418$ nm), na configuração Bragg Brentano (θ - 2θ), usando 40 kV, 30 mA e uma varredura de ângulo 2θ entre 20 -100 graus com um passo de 0,05 e um tempo de integração de 2s. A indexação dos padrões de DRX foi feita com a ajuda do software XPert High Score Plus e com duas diferentes bases de dados, PDF-2 (2003) da ICDD (*International Center for Diffraction Data*) e a partir dos arquivos CIF (*Crystallographic Information Framework*) da base de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.5.3 Dureza dos compósitos

A dureza das amostras sinterizadas foi determinada por ensaios de indentação Vickers. As medições da macrodureza dos corpos foram feitas usando um indentador Buelher 1900-2000 do LFS, para determinar o efeito dos parâmetros de sinterização na dureza do aço Astaloy 85Mo. Também foram avaliados o efeito da adição das partículas cerâmicas de WC, MoS₂ e grafite na dureza total dos compósitos sinterizados. Para cada amostra, pelo menos 15 indentações foram realizadas com uma carga de 10 kgf (98.0665 N), aplicadas por 10 s (HV₁₀).

3.5.4 Dureza e módulo de elasticidade das fases

Medições de nanoindentação foram realizadas usando um equipamento Hysitron TI950 (instalado no LFS) equipado com uma ponta de diamante com geometria Berkovich e raio de ponta de 100 nm. O equipamento traz acoplado um módulo de microscopia de varredura por sonda mecânica (SPM – *Scanning Probe Microscopy*), para observar a superfície onde foram realizadas as indentações.

Para determinar a distribuição de durezas em nível de microescala do Astaloy 85Mo após sinterização, foi feita uma matriz de 16 x 16 indentações com uma carga de 2 mN. Os resultados correspondem a um mapa de valores sobrepostos numa imagem de (20 x 20) μm^2 , obtida por SPM a partir da superfície da amostra onde foram realizadas as indentações.

No caso dos compósitos de Astaloy85Mo + WC e Astaloy85Mo + MoS₂, a dureza e módulo de Young de cada microconstituente foi obtida a partir de medições por meio de uma matriz de 5 x 5 e 4 x 4 indentações, respectivamente, usando uma carga máxima de 700 μN . Indentações adicionais foram realizadas com uma carga maior, de 10 mN, para analisar a influência do conteúdo de carvão de tungstênio sobre a profundidade de penetração e para relacionar os resultados tribológicos com a capacidade de suporte de carga e de redução da deformação plástica da matriz de aço.

A determinação do módulo de Young é realizada a partir da curva de descarga, por meio da Equação (15), formulada por Oliver e Pharr (Fischer-Cripps, 2006). O valor obtido corresponde ao módulo reduzido E_r (Equação (16)), que é função do módulo de elasticidade da amostra E , do módulo de elasticidade do penetrador de diamante E_i (1141 GPa), do coeficiente de Poisson da amostra ν (0,25 para cerâmicos e de 0,30 para metais) e do coeficiente de Poisson ν_i do indentador de 0,07 (Equação (17))(Soares et al., 2014). Na Equação (16), S é a rigidez de contato, que corresponde à inclinação da curva de descarga (Figura 3.6(a)). A área, que corresponde à área projetada do indentador, depende da profundidade de contato h_c , sendo de $A(h_c)=$

$24,5.h_c^2$ para uma ponta Berkovich com geometria ideal (Figura 3.6(b)). A dureza foi determinada da relação entre a carga do indentador W_{max} e A área projetada do indentador no contato (Equação (18)).

Figura 3.6 - Ensaio de nanoindentação (a) curva típica de carga-deslocamento e (b) representação esquemática de uma seção transversal de uma indentação onde h_c =profundidade de contato e h_f =profundidade final (Holmberg; Matthews, 2009).

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \sqrt{A}} \quad (15)$$

$$S = \left(\frac{dW}{dh} \right)_{h=h_{max}} \quad (16)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (17)$$

$$H = \frac{W_{max}}{A} \quad (18)$$

3.6 Ensaios de riscamento nos sinterizados

3.6.1 Ensaios de riscamento do Astaloy 85Mo

A partir das amostras do Astaloy 85Mo sinterizadas em duas temperaturas: baixa (850 °C) e alta (1000 °C), foram feitos ensaios de riscamento para relacionar a porosidade global dos corpos com a resistência ao desgaste. As amostras foram polidas até um acabamento espelhado, seguindo o procedimento descrito para a

preparação metalográfica, até um valor de rugosidade média aritmética (R_a) $\sim 0,02 \mu\text{m}$.

Para os ensaios de riscamento, foi usado um tribômetro Bruker UMT-2, localizado no LFS. Os riscos foram realizados usando um indentador Vickers, com ponta piramidal quadrada de diamante com ângulo de 136° entre faces opostas. As cargas aplicadas foram de (1,3,5,7 e 10) N e uma velocidade de $50 \mu\text{m/s}$ foi selecionada para todos os riscos. A carga foi mantida constante durante o comprimento de cada risco, que foi de 1 mm, e foi registrado o coeficiente de atrito. Foram realizadas três repetições em cada carga. Os perfis da seção transversal dos riscos foram medidos com um perfilômetro 2D da marca Taylor Hobson. A partir dos perfis, foram tomados parâmetros que indicam a deformação plástica dos materiais sinterizados nas diferentes temperaturas. Os parâmetros da área do sulco (S_s), área dos ombros ou de *pile-up* (S_p), profundidade do risco (p), largura do risco sem considerar os ombros (l_r) e a largura entre os picos dos ombros (l_p) são apresentados no esquema de um perfil da seção transversal de um risco na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Perfil de uma seção transversal de um risco por meio de perfilometria 2D indicando como são medidos os parâmetros S_s , S_p , p , l_r e l_p .

Com o intuito de observar a microestrutura da camada deformada pelo efeito da carga normal na subsuperfície, a seção transversal das amostras foi analisada por EBSD (*Electron Backscattering Diffraction*). A preparação das amostras consistiu em extração de uma superfície plana, lixamento e polimento metalográfico. As amostras

foram embutidas em baquelite, e lixadas usando papel lixa com abrasivo de carbeto de silício de 320, 600, 1200 e 2000 mesh, nessa ordem. Posteriormente, as superfícies das amostras foram polidas usando uma politriz giratória (MiniMet 1000 *grinder/polisher*, Buelher) com panos metalográficos para abrasivo de pasta de diamante, com granulometria de 1 e 3 μm . Por fim, para finalizar o acabamento superficial utilizou-se sílica coloidal. As superfícies das amostras preparadas foram analisadas usando um microscópio FEI INSPECT 50-EDAX do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP.

3.6.2 Ensaios de riscamento do Astaloy 85Mo com adição dos lubrificantes sólidos

Ensaios de riscamento foram realizados em microescala para determinar a capacidade dos lubrificantes sólidos de grafite e bissulfeto de molibdênio para ser extrudados e espalhados na superfície. Essas análises podem ser associadas ao efeito da ligação interfacial entre a matriz e a fase secundária para as partículas se espalharem livremente. Os riscos foram feitos no triboindentador Hysitron TI 950 localmente através das fases secundárias usando uma carga constante de 20 mN e comprimentos de 100 μm e 200 μm . O indentador constitui-se de uma ponta de diamante cônica de 5 μm de raio.

3.7 Comportamento tribológico dos compósitos

Ensaios de deslizamento a seco foram realizados usando um tribômetro em configuração de esfera-sobre-disco (UMT-2 Bruker). Os ensaios consistiram em uma esfera estacionária com carga normal aplicada sobre um disco com rotação horizontal. Os discos (20 mm de diâmetro e 5 mm de espessura) das amostras sinterizadas (Astaloy + WC) foram ensaiados contra uma esfera de 10 mm de diâmetro de aço AISI 52100, e usando carga normal aplicada de (5, 10, 15 e 20) N. No

caso das amostras com lubrificante sólido: (Astaloy 85Mo + MoS₂), (Astaloy 85Mo + grafite) e (Astaloy 85Mo + grafite/MoS₂), os ensaios de esfera sobre disco foram realizados usando as cargas de 5, 10 e 20 N. Para todos os ensaios, a velocidade tangencial e a distância de deslizamento foram de 0,1 m.s⁻¹ e 100 m, respetivamente. A umidade relativa (UR%) foi mantida entre 47-52 % em todos os ensaios.

Figura 3.8 - Ensaios de deslizamento em configuração esfera-sobre-disco (a) vista geral do tribômetro Bruker e (b) par tribológico: disco de Astaloy 85Mo +WC e esfera de aço AISI 52100.

As trilhas de desgaste foram feitas em um diâmetro no disco de 10 mm e, para cada condição, foram feitas pelo menos duas repetições. O volume perdido dos discos foi calculado a partir de cinco medições dos perfis das trilhas de desgaste, por meio da técnica de interferometria de correlação de coerência (CCI) usando um perfilômetro 3D Taylor Hobson no LFS. O volume perdido das esferas (V_e) foi calculado de acordo com a norma ASTM G133 (2011), considerando uma marca de desgaste plana, confirmada por meio de perfilometria 3D. Com esta afirmação, pode-se usar a relação entre o raio da esfera R e o diâmetro efetivo D da marca de desgaste (Equação (19) e Equação (20)).

$$V_e = \left(\frac{\pi h}{6} \right) \left[\frac{3D^2}{4} + h^2 \right] \quad (19)$$

onde:

h = altura do material removido, mm

Assumindo um volume de desgaste esférico, a altura do material removido pode ser calculada de D , como apresentado na Equação (20).

$$h = R - \left[R^2 - \frac{D^2}{4} \right]^{1/2} \quad (20)$$

Os coeficientes específicos de desgaste [k , em $\text{mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$], das amostras sinterizadas e das esferas, foi calculado segundo a equação de Archard (Equação (21)) (Archard, 1953), onde V é o volume desgastado [mm^3], obtido das medições por perfilometria, W é a carga normal [N] e L é a distância de deslizamento [m].

$$k = \frac{V}{W.L} \quad (21)$$

A superfícies desgastadas dos discos e as esferas foram observadas e avaliadas usando microanálises por MEV e EDS. Análises adicionais da seção transversal das trilhas de desgaste foram feitas por microscopia por feixe de íons FIB (*Focused Ion Beam*) da marca FEI Quanta 3D, localizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), para avaliar o efeito das partículas de WC, MoS_2 e grafite sobre os mecanismos de desgaste. A composição química das partículas de desgaste e a distribuição do tribofilme foi determinada por meio de espectroscopia Raman (Xplora, Horiba) com um laser Nd:YAG 532 nm. Mapas de intensidades elementar foram obtidos por meio de uma matriz de espectros de $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ com $5 \mu\text{m}$ entre cada medição.

3.8 Estudo dos fluxos reológicos em ensaios de deslizamento com visualização in situ

Com o intuito de incorporar uma superfície transparente para poder ter um meio de observação dentro do contato, foi necessária uma modificação na geometria de contato dos ensaios realizados de esfera sobre disco no Capítulo anterior, porém,

ainda sendo ensaios de deslizamento a seco. Os ensaios foram realizados num tribômetro de pino sobre disco construído no laboratório LaMCoS (Laboratoire de Mécanique des Contact et des Structures) no INSA (Institut National des Sciences Appliquées) de Lyon, e desenhado para realização dos ensaios com visualização *in situ*.

Um resumo das condições de sinterização dos materiais selecionados, e das condições experimentais para cada ensaio tribológico, são apresentados na Tabela 3.5. Os pinos utilizados para os ensaios tribológicos foram obtidos a partir de amostras cilíndricas sinterizadas por SPS, com um comprimento de 20 mm e raio de 5 mm. Um procedimento adicional foi usado para modificar um extremo do cilindro em forma de uma semiesfera de 5 mm de raio, por meio do processo de usinagem por eletroerosão. Adicionalmente, o disco usado como contracorpo foi um disco de vidro polido de 20 mm de espessura. A distância de deslizamento selecionada foi de 12 m, com intuito de analisar o primeiro estágio das curvas de coeficiente de atrito, durante o período de *running in*. As condições de carga e velocidade (10 N e 2 cm.s^{-1}) foram mantidas constantes nos diferentes ensaios que foram realizados em triplicata e com umidade relativa entre 52 e 59 %. O volume desgastado dos pinos foi calculado de acordo com a equação (19).

Tabela 3.5 – Condições de sinterização dos pinos sinterizados e dos ensaios de pino sobre disco com visualização *in situ*

Material pino	Condições de sinterização por SPS	Carga aplicada (N)	Hertz pressão máxima [†] (GPa)	Velocidade tangencial (cm/s)	Rotação (rpm)	Umidade relativa (%)
Astaloy 85Mo	1000 °C-70 MPa-5 min	10	1,27	2	5,0	57,7
Ast. + 5 %p. grafite	950 °C-70 MPa-5 min	10	1,20	2	4,6	55,6
Ast.+ 5 %p. MoS ₂	950 °C-70 MPa-5 min	10	1,27	2	4,2	58,9
Ast.+ 10 %p. WC	1000 °C-70 MPa-5 min	10	1,31	2	4,2	52,2

[†]valores calculados entre os limites de isso-deformação (modelo Voigt) e de isso-tensão (modelo Reuss).

Para possibilitar a visualização *in situ*, uma câmera (modelo JAI Go 5101) foi posicionada lateralmente, e direcionada a um vidro situado embaixo do disco e disposto em um ângulo de 45° para refletir a imagem dentro do contato. A

configuração do tribômetro e uma imagem do pino sinterizado podem ser observadas na Figura 3.9

Figura 3.9 – Descrição da disposição do tribômetro de pino sobre disco para os ensaios com visualização in situ.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização da microestrutura, propriedades mecânicas, e comportamento tribológico dos MMCs sinterizados com adição de partículas duras e de lubrificantes sólidos. Na primeira parte do capítulo são analisadas as características dos pós usados como matérias-primas; seu tamanho, forma e dispersão após mistura. Em seguida é caracterizada a matriz de Astaloy 85Mo, a relação entre diferentes porosidades com a densidade, dureza e deformação plástica superficial. Na parte seguinte do capítulo são apresentados os resultados de dureza, densidade e a resposta tribológica para os compósitos de Astaloy 85Mo com adição de reforço WC e depois com os lubrificantes sólidos de grafite e MoS₂ por meio de ensaios de desgaste por deslizamento. Na parte final do capítulo são comparados os fluxos de partícula dos compósitos durante os ensaios de desgaste por meio de observação *in situ* e relacionado com o comportamento das curvas de coeficiente de atrito.

4.1 Caracterização dos materiais particulados

4.1.1 Morfologia e distribuição granulométrica dos materiais particulados como recebidos

A Figura 4.1(a) mostra uma partícula pré-ligada de Fe-0,85Mo (Astaloy 85Mo) obtida pelo processo de atomização por água, por intermédio da qual pode-se observar sua morfologia irregular. Por meio de mapeamento por EDS (Figura 4.1(b)), é possível comprovar que o molibdênio se encontra em toda a partícula, pela sua condição de pré-ligado (em solução sólida). Já o carbono, cuja adição é feita na forma de pó de grafite fino, está distribuído na superfície da partícula, graças a um processo de pré-mistura (Höganäs AB., 2017; Lindskog, 2013). Diferenças no teor de carbono em diferentes regiões da amostra após sinterização podem contribuir para a

formação de regiões com diferentes microdurezas, devido à maior ou menor presença de cementita. Na Figura 4.2(a) pode-se observar o contraste dos contornos de grãos ferríticos na microestrutura de uma partícula de Astaloy 85Mo. Por meio da preparação metalográfica de um conjunto de partículas é possível observar o contorno e a distribuição dos grãos no interior destas (Figura 4.2(b)). O carbono pré-misturado com as partículas de ferro permanece na superfície e não reage com as partículas de ferro- α antes da sinterização.

Figura 4.1 - Análise elementar EDS das partículas de Astaloy 85 Mo

Figura 4.2 - Partícula de aço Astaloy 85 Mo (a) presença de grãos ferríticos num grão e (b) grãos ferríticos e morfologia de uma seção transversal de um conjunto de partículas.

Na Figura 4.3 são apresentadas as curvas granulométricas e as imagens MEV de um conjunto de partículas, para os diferentes pós usados neste trabalho, em sua condição como recebido. O material que será usado como matriz corresponde ao Astaloy 85Mo e os aditivos cerâmicos correspondem aos pós de WC, grafite e MoS₂. Os quatro pós apresentaram uma distribuição monomodal e cada um apresentou uma faixa diferente de tamanhos (Figura 4.3(a)). As partículas do Astaloy 85Mo apresentaram diâmetros de partícula equivalentes tomados das curvas de distribuição de tamanho (P(%)) e porcentagem granulométrica acumulada (CPFT), com tamanhos de partícula em diferentes valores de porcentagem da distribuição (10, 50 e 90) CPFT(%) que correspondem a $D_{10}= 29,6 \mu\text{m}$, $D_{50}= 68,8 \mu\text{m}$, e $D_{90}= 156,5 \mu\text{m}$ (Figura 4.3(a)). As partículas usadas como aditivos são significativamente menores quando comparados com os tamanhos de partícula do Astaloy 85Mo. O WC usado como partícula dura apresentou tamanhos de partícula (Figura 4.3(b)) de ($D_{10}= 2,9 \mu\text{m}$; $D_{50}= 7,9 \mu\text{m}$; e $D_{90}= 20,4 \mu\text{m}$), e para os lubrificantes sólidos com tamanhos de partícula para o MoS₂ (Figura 4.3(c)) de ($D_{10}= 1,8 \mu\text{m}$; $D_{50}= 3,8 \mu\text{m}$; e $D_{90}= 9,0 \mu\text{m}$), e para o grafite de ($D_{10} = 5,4 \mu\text{m}$; $D_{50} = 15,5 \mu\text{m}$; e $D_{90} = 34,8 \mu\text{m}$). A morfologia das partículas também apresentou diferenças entre os pós. O pó de Astaloy 85Mo apresenta uma morfologia irregular, com maior rugosidade superficial. Os pós de WC apresentam uma morfologia mais arredondada e esférica, de menor rugosidade superficial. Por sua vez os pós dos lubrificantes sólidos de MoS₂ e grafite apresentaram uma morfologia lamelar na qual a largura da partícula é muito maior que sua espessura (maior razão de aspecto (RA)) (Figura 4.3 (b)).

(a)

(b)

Figura 4.3 – Tamanho e forma das materias-primas em pó (a) distribuição de tamanho de partículas por granulometria laser e (b) morfologia de partículas por MEV.

4.1.2 Morfologia e composição da mistura de pós Astaloy 85Mo com WC

Para garantir uma boa dispersão do WC na matriz de Astaloy 85Mo, os pós foram misturados em moinho planetário durante 10 h. Em razão deste processo, a morfologia das partículas de aço mudou para um formato em flocos (Figura 4.4),

produto da colisão e atrição das esferas do moinho com as paredes do moinho e entre elas mesmas. Na configuração que foi feita a moagem, a rotação inversa entre o disco principal e os recipientes de moagem aumentou o impacto das esferas sobre as partículas, elevando a eficiência da moagem e mudando a forma final. Em termos de dispersão, as partículas pequenas de WC foram homogeneamente distribuídas sobre as partículas metálicas, como pode ser observado na análise do mapeamento por EDS (Figura 4.4).

Figura 4.4 - MEV e mapeamento por EDS de pó de Astaloy 85Mo com 10 % p. WC após 10 h de moagem.

As análises por DRX (Figura 4.5) do pó de Astaloy 85Mo mostraram a estrutura cúbica de corpo centrado dos pós antes de sinterização, que corresponde à ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) (indexada com a ficha da base de *Powder Diffraction File* PDF no. 00-006-0696). Para o pó inicial de WC, foi encontrada uma estrutura cristalina hexagonal (PDF no. 00-025-1047). Para as misturas de Astaloy 85Mo com adição de WC, as análises DRX indicaram um incremento na intensidade dos picos de difração do WC quando a quantidade de pó de WC foi aumentada. Adicionalmente, os difratogramas revelaram que não há presença significativa de oxidação nas misturas de pó, indicando a efetividade da atmosfera protetora de argônio usada durante a moagem.

O uso de atmosfera protetora é importante na eficiência do pó no processo de sinterização. A formação de óxido na superfície das partículas pode dificultar a compactação e sinterização dos materiais (Suryanarayana, 2001).

Figura 4.5 - Padrões DRX de pós de Astaloy 85Mo, WC e de misturas de Astaloy 85Mo com 5 % p. e 10 % p. WC após 10 h de moagem.

4.1.3 Morfologia e composição da mistura de pós Astaloy 85Mo com lubrificantes sólidos

A Figura 4.6 apresenta a estrutura lamelar do bissulfeto de molibdênio (MoS_2), quando observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura com efeito de campo (FEG-MEV). Observa-se que as partículas de MoS_2 consistem em lamelas sobrepostas formando uma estrutura maior ou partícula (Figura 4.6(a)). O difratograma na Figura 4.6(b) mostra os picos que representam a estrutura cristalina hexagonal do MoS_2 . A estrutura foi indexada usando o arquivo CIF (Crystallographic Information File) número 644250 da base de dados da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A estrutura hexagonal apresenta os parâmetros de rede a seguir: $a = b = 3,159 \text{ \AA}$ e $c = 12,307 \text{ \AA}$ e os ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Para um melhor entendimento da estrutura cristalina, e a sua relação com o poder lubrificante do

MoS₂, a estrutura foi representada usando uma visualização do MoS₂ por meio do software VESTA (Momma; Izumi, 2008) (Figura 4.6(c)). As lamelas consistem em monocamadas de S-Mo-S, sendo que cada monocamada são dois planos hexagonais de átomos de enxofre intermediados por um plano de átomos de molibdênio. As ligações em cada monocamada S-Mo-S são de tipo covalente. No entanto, entre cada monocamada só existe interação de tipo Van der Waals entre os átomos de enxofre (Ye et al., 2015)(Furlan et al., 2018). Note-se que o parâmetro de rede c corresponde a duas monocamadas com uma separação entre os planos de enxofre. Essas ligações fracas entre as monocamadas são as que apresentam uma baixa resistência ao cisalhamento, o que reduz o atrito e outorga o poder lubrificante ao MoS₂ (Hutchings; Shipway, 2017).

Figura 4.6 - Estrutura lamelar do pó de MoS₂ (a) imagem de uma partícula por FEG-MEV (50000x) (b) DRX de um pó de MoS₂ e (c) representação de estrutura cristalina por meio do software VESTA.

Os pós ferrosos de Astaloy 85Mo após 10 h de moagem foram misturados com o pó de MoS₂ num misturador tipo Y por um tempo de 4 horas. As misturas resultaram em uma dispersão homogênea das partículas lamelares do MoS₂ sobre as partículas achatadas do Astaloy. Por meio das análises por EDS pode-se comprovar a distribuição das partículas e a eficiência do tempo de mistura no processamento de Astaloy 85Mo com adição de MoS₂ (Figura 4.7). Não foi observada presença de contaminação após o processo de mistura. Também pode-se observar que as partículas apresentam uma distribuição de tamanhos como foi medido na análise granulométrica de cada pó.

Figura 4.7 - MEV e mapeamento por EDS de pó de Astaloy 85Mo após 10 h de moagem e mistura com 8 % p. MoS₂

A Figura 4.8 mostra uma imagem de MEV-EDS da mistura de pós de Astaloy 85Mo com adição de 4 %p. de grafite e 4 %p. de bissulfeto de molibdênio após 4h de mistura mecânica. As diferenças em morfologia e tamanho de partícula entre os pós podem ser observadas na Figura 4.8 (a). Partículas ferrosas de Astaloy 85Mo exibem uma superfície rugosa e formato irregular. A morfologia lamelar de ambos os pós de grafite e bissulfeto de molibdênio foi confirmada da observação pelo MEV. Os lubrificantes se distribuem ao redor das partículas ferrosas. O tamanho das partículas de Astaloy 85Mo, grafite e bissulfeto de molibdênio para esta mistura foi determinada por meio de análise de imagem usando os métodos de binarização e

segmentação (*thresholding + segmentation*) por meio do software image J (Bagheri et al., 2015; Rodriguez; Johansson; Edeskär, 2008) que indicaram um maior diâmetro médio das partículas ferrosas ($D_{10} = 18,60 \mu\text{m}$; $D_{50} = 43,11 \mu\text{m}$; e $D_{90} = 101,83 \mu\text{m}$) em comparação com as partículas de grafite ($D_{10} = 5,38 \mu\text{m}$; $D_{50} = 15,50 \mu\text{m}$; e $D_{90} = 34,82 \mu\text{m}$) e bissulfeto de molibdênio ($D_{10} = 1,56 \mu\text{m}$; $D_{50} = 3,87 \mu\text{m}$; e $D_{90} = 8,99 \mu\text{m}$), como foi confirmado das imagens por MEV. As análises por mapeamento por EDS das misturas de pós são observadas na Figura 4.8(b) e Figura 4.8(c). As partículas de bissulfeto de molibdênio são menores e estão mais distribuídas na superfície das partículas ferrosas. Por outro lado, as partículas de grafite apresentam partículas maiores e menos dispersas na superfície da partícula maior de Astaloy 85Mo, como pode ser observado na Figura 4.8 (b).

Figura 4.8 – Misturas de pó Astaloy 85Mo + 4 % p. MoS₂ + 4 %p. grafite (a) imagem de MEV da morfologias dos pós, (b) Mapeamento por EDS e imagem de MEV que mostra a distribuição elementar Fe/C/S e (c) os mapas EDS individuais de Fe/C/S .

4.2 Caracterização do Astaloy 85Mo sinterizado

4.2.1 Efeito dos parâmetros de sinterização na microestrutura e propriedades do Astaloy 85Mo

Este item apresenta o efeito das variáveis de sinterização nas propriedades dos corpos sinterizados com o pó de Astaloy 85Mo, para desta forma escolher as condições de sinterização que serão usadas na preparação das amostras com mistura de aditivos.

As curvas na Figura 4.9 mostram a relação entre a pressão de sinterização com o deslocamento dos punções e taxa de compactação dos pós de Astaloy 85Mo. Note-se que no final do patamar de sinterização em ~1200 s, após retirada a corrente e a temperatura máxima de sinterização, os punções sofrem uma retração pelo alívio da pressão de compactação e as amostras continuam um resfriamento lento no interior da câmara do SPS até temperatura ambiente. Considerando-se a mesma temperatura de sinterização, de 1000 °C, quanto maior a pressão, maior o deslocamento final dos punções (Figura 4.9(a)). Observa-se que entre 35 MPa e 60 MPa o deslocamento final aumentou 17,8%. Entre 60 MPa e 70 MPa, o aumento foi de 5,26% e entre 70 MPa e 80 MPa de 4,48%. Esses resultados indicam que nas condições de sinterização usadas, é necessária uma pressão mínima de 60 MPa para se obter as maiores densidades após sinterização.

As curvas de taxa de deslocamento na Figura 4.9(b) não apresentaram diferenças significativas para diferentes pressões. O comportamento das curvas depende do acomodamento inicial dos pós e da plasticidade do material. O aumento na taxa inicial no primeiro pico pode estar relacionado com a acomodação inicial das partículas e o segundo pico depende em maior grau do efeito da plasticidade do material (Pellizzari; Fedrizzi; Zadra, 2011). Observe-se que com maior pressão de sinterização o deslocamento dos punções começa em menor tempo de sinterização, devido à maior deformação do material. A diminuição e estabilização da taxa de

deslocamento após esta faixa de instabilidade pode estar relacionada com a difusão do carbono grafite livre e com a transformação de ferrita em austenita. Como o tamanho de partícula e o tipo de material foram os mesmos nas diferentes pressões, a curva de taxa de deslocamento apresentou o mesmo comportamento.

Figura 4.9 – Efeito da pressão na compressibilidade dos pós (a) deslocamento punções e (b) taxa de deslocamento.

O Astaloy 85Mo com adição de 0,3 %p. de carbono nas condições de sinterização usadas no presente trabalho apresenta uma microestrutura hipo-eutetóide (ASM Handbook, 2013). Esta microestrutura consiste em grãos de ferrita pro-eutetóide envolvendo colônias de perlita (ferrita +cementita) com a composição eutetóide de ~0,76 %p de carbono (Figura 4.10 (a) e Figura 4.10 (b)). Como se pode observar na Figura 4.10 (c) e Figura 4.10(d), no mapa de distribuição de durezas a perlita apresentou valores maiores, de até 7 Gpa, que corresponderam à presença do carbeto de ferro Fe_3C ou cementita. Por outro lado, a ferrita apresentou valores inferiores de dureza, entre 1,8-2,4 Gpa. A ferrita pro-eutetóide com 0,3 %p. de carbono, que forma os grãos poligonais em torno da perlita, apresentou valores ligeiramente inferiores de dureza de $1,87 \pm 0,08$ GPa (na região inferior direita no mapa da Figura 4.10 (d)).

Figura 4.10 - Microestrutura do aço Astaloy 85Mo. Imagens MEV (a) baixa magnificação (500 x) e (b) maior magnificação (1000 x), e mapa de dureza da perlita (c) imagem SPM e (d) mapa de dureza por nanoindentação.

A Figura 4.11 mostra a microestrutura das amostras em função da mudança de cada parâmetro de sinterização (temperatura, pressão e tempo). Em todas as condições de sinterização, a microestrutura foi ferrítico-perlítica, devido à baixa taxa de resfriamento, $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, na câmara do SPS (Moghaddam et al., 2012). Em relação à temperatura (Figura 4.11(a)), as amostras apresentaram grande fração de poros irregulares interconectados em $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma fração de poros intermediária em $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ verificou-se uma baixa quantidade de poros com morfologia mais esférica e que podem ser considerados como porosidade fechada.

Figura 4.11 - Efeito dos parâmetros de sinterização na microestrutura (a) temperatura, (b) pressão e (c) tempo.

O efeito da pressão na porosidade foi similar ao da variação da temperatura, com valores elevados de porosidade em 35 MPa e porosidades próximas a 1% em 80 MPa (Figura 4.11(b)). No entanto, na menor pressão de compactação, a fração de poros interconectados foi menor que na menor temperatura, de 850 °C. Nas condições de sinterização de 1050 °C-70 MPa-5 min e 1000 °C-80 MPa-5 min, foi observada formação de fase líquida durante a sinterização. O tempo de sinterização não modificou a morfologia e quantidade dos poros, ao menos não tão significativamente como as outras variáveis (Figura 4.11(c)). Porém, o maior tempo pode ter influência na difusão de carbono na superfície das amostras.

Na Figura 4.12 é apresentada uma digitalização em binário (regiões em branco: sólido e regiões em preto: poros) a partir de imagens MEV da microestrutura do aço Astaloy 85Mo sinterizado em diferentes temperaturas. Isolando a morfologia dos poros foi possível observar o efeito da temperatura na eficiência da sinterização e na mudança da forma dos poros.

Figura 4.12 - Digitalização de porosidade das amostras de Astaloy 85Mo sinterizadas em diferentes temperaturas numa pressão de 70 MPa: (a) 850 °C (b) 950 °C, e (c) 1000 °C.

Pode-se observar na Figura 4.12(a) que em condições de baixa temperatura a porosidade após sinterização ainda é elevada ($\sim 9,37\%$), e são formados poros com forma irregular e interconectados no contorno dos grãos ferríticos, pois o potencial termodinâmico disponível para formação de pescoços entre partículas é baixo na menor temperatura de sinterização. Com aumento da temperatura de sinterização para 950 °C (Figura 4.12(b)), a porosidade diminuiu ($\sim 3,31\%$) e observaram-se ainda poros irregulares interconectados, como também poros isolados, pela maior energia

disponível para a junção das partículas. Finalmente, na maior temperatura de sinterização (1000 °C), a maior energia imposta no sistema permitiu densificar a microestrutura e diminuir a porosidade (~1,18%), pelo fornecimento da energia suficiente para formação de pescoços (Silva; Diegues, 2015; Trombini et al., 2007). A menor fração de porosidade que prevalece para esta amostra está associada a poros isolados (Figura 4.12(c)).

Na Figura 4.13 é apresentado o histograma de frequências dos diferentes tamanhos de poros da microestrutura em cada temperatura de sinterização. Observa-se que nas três temperaturas a quantidade de poros de tamanho menor supera significativamente as de maior tamanho. No entanto, é importante esclarecer que os poros menores apresentam uma menor contribuição na porosidade total e na área total da imagem. Portanto, é mais importante comparar a presença de poros nos diferentes tamanhos nas três temperaturas e calcular a porosidade total em cada condição. No caso da microestrutura a 850 °C, a presença de poros de menor tamanho é menor quando comparada com as outras temperaturas, e observa-se uma maior frequência de poros de maior tamanho, maiores que 20 µm. Para 950 °C, houve formação de poros isolados, o que diminuiu a frequência de poros de maior tamanho e aumentou os de menor tamanho. No entanto, a densificação ainda não foi suficiente e ainda se observou a presença de uma pequena quantidade de poros com tamanhos próximos de 20 µm. Para a maior temperatura de sinterização 1000 °C, o tamanho máximo de poro foi de 15 µm e a maioria dos poros (~70%) concentrou-se em tamanhos entre 1 - 5 µm.

Figura 4.13 - Histograma de tamanho de poros de amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.

Figura 4.14 - Parâmetros de forma de poros de amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo: (a) circularidade, (b) razão do aspecto, e (c) arredondamento.

Os parâmetros de forma dos poros nas diferentes temperaturas de sinterização são apresentados na Figura 4.14. Encontrou-se que o parâmetro de circularidade aumenta com a temperatura de sinterização, tendo sido calculados valores de circularidade de $0,30 \pm 0,17$ em 850 °C, de $0,42 \pm 0,16$ em 950 °C, e de $0,60 \pm 0,13$ em 1000 °C (Figura 4.14(a)). Esses resultados confirmam e quantificam a análise da

microestrutura dos poros mostrada na Figura 4.12, que indicou que a maior temperatura de sinterização diminui a quantidade de poros interconectados em contorno de grão e aumentou a frequência de poros fechados e isolados de menor diâmetro. Os resultados de razão de aspecto (RA) mostraram a mesma relação com a temperatura que a circularidade. No entanto, em menor temperatura apresentaram uma maior dispersão, atingindo valores entre 1 e 8 na escala de RA (Figura 4.14(b)). Os valores obtidos de RA em baixa e alta temperatura foram de $2,52 \pm 1,14$ em 850 °C e de $1,89 \pm 0,71$ em 1050 °C. Os maiores valores de RA em menores temperaturas indicam a presença de poros mais alongados. Os valores de arredondamento (Figura 4.14(d)) não seguiram um incremento significativo com a temperatura e apresentaram uma dispersão grande em todas as temperaturas. Os valores de arredondamento em cada temperatura corresponderam a $0,39 \pm 0,22$ em 850 °C, $0,50 \pm 0,23$ em 950 °C e de $0,65 \pm 0,17$ em 1000 °C.

A quantificação do tamanho e forma dos poros é de importância para entender o efeito da porosidade nas propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais sinterizados (James, 2015). O aumento da porosidade introduz um fator de dano que pode reduzir as propriedades mecânicas (Beiss; Dalgic, 2001). Em relação às propriedades tribológicas, um incremento na porosidade pode ter um efeito significativo na presença de reservatórios para lubrificantes que permitem a formação de tribofilmes protetores (Braun, 1982). A avaliação deste comportamento será importante nas etapas seguintes deste trabalho, que abrangem a fabricação de compósitos sinterizados de aço com adição de lubrificantes sólidos.

A dureza e densidade das amostras sinterizadas são apresentadas na Figura 4.15. Observa-se uma relação direta entre a densidade e dureza com a temperatura e pressão de sinterização (Figura 4.15(a) e Figura 4.15(b)). Para os menores valores dos dois parâmetros, foram calculadas uma densidade e dureza de ($7,3 \text{ g/cm}^3$, $121,6 \text{ HV}_{10}$) em 850 °C e de ($7,4 \text{ g/cm}^3$, $114,9 \text{ HV}_{10}$) em 35 MPa. Nos maiores níveis de pressão e temperatura, os valores de densidade e dureza foram de ($7,8 \text{ g/cm}^3$, $161,0 \text{ HV}_{10}$) em

1050 °C e de (7,8 g/cm³, 164,6 HV₁₀) em 80 MPa. Os valores de densidade com variação da temperatura corresponderam a um aumento na densidade relativa de 93,3% para 99,2% (aumento de 5,9%) e por efeito da pressão de 94,5% para 98,72% (aumento de 4,22%). O tempo não apresentou um efeito tão significativo na densidade quanto a temperatura e a pressão (Figura 4.15 (c)). No menor tempo, de 1 min, a densidade foi de (7,7 g/cm³) e em 15 min foi de (7,8 g/cm³). Em termos da dureza encontrou-se um incremento de 160,9 em 1 min para 164,5 em 15 min (aumento 2,21%). Essa diferença na dureza com o tempo é devido à maior difusão de carbono na amostra pelo contato em alta temperatura entre a matriz de carbono e a amostra de ferro de baixa liga.

Figura 4.15 - Efeito dos parâmetros de sinterização na dureza e densidade em condições de diferente (a) temperatura, (b) pressão, e (c) tempo.

Embora nas condições de maior temperatura (1050 °C) e pressão (80 MPa) as amostras apresentaram uma maior dureza, houve formação de fase líquida, confirmado pelo maior deslocamento dos punções de grafite. Por essa razão, foram selecionadas como as condições ótimas de sinterização 1000 °C - 70 MPa para as misturas. Adicionalmente, como as matrizes são de grafite, um tempo de 5 min foi selecionado para evitar difusão excessiva de carbono na superfície, o que pode promover a formação de carbetos e mudar a dureza superficial dos materiais sinterizados (Bokhonov et al., 2015).

4.2.2 Efeito da porosidade na deformação superficial de amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo

Neste trabalho, o ensaio de riscamento foi usado para entender o efeito da porosidade no desgaste das amostras de Astaloy 85Mo sinterizadas em diferentes temperaturas, de 850 °C (alta porosidade) e de 1000 °C (baixa porosidade). Adicionalmente, os ensaios de riscamento foram realizados com intuito de diferenciar as diferentes regiões da camada transformada tribologicamente (TTS), pelo efeito da deformação produzida pela carga normal, que será o principal parâmetro estudado nos seguintes ensaios tribológicos realizados neste trabalho. A espessura da camada deformada e os fenômenos de recristalização e endurecimento superficial são de importância para entender o efeito da deformação plástica na modificação da microestrutura da matriz ferrosa, quando é observada a microestrutura modificada tribologicamente dos compósitos com adição de diferente tipo de reforço, que serão apresentados nas seguintes seções deste trabalho.

Na Figura 4.16 são apresentados os perfis da seção transversal dos riscos após os ensaios de riscamento com diferentes cargas aplicadas. Observa-se que a profundidade e área removida dos riscos aumenta com a maior carga aplicada, para as amostras sinterizadas nas duas temperaturas. Pode-se observar também que com a menor temperatura, de 850 °C, o material removido dos riscos foi maior em todas as cargas. Note-se também a maior altura dos ombros (*pile-up*) nos riscos a 1000 °C

Figura 4.16 - Perfis do sulco de riscamento do aço Astaloy sinterizado em duas diferentes temperaturas 850 °C e 1000 °C usando diferentes cargas de (1,3,5,7 e 10) N.

O resultado da ação do sulcamento durante o ensaio de riscamento de um material de baixa dureza e elevada ductilidade, como o aço Astaloy 85Mo, é a produção de *pile-up*. Este fenômeno é observado nos perfis como ombros de material deslocado lateralmente (Zum Gahr, 1987), pela ação do indentador angular de geometria Vickers usado nos testes. A forma do indentador influencia no tamanho e largura do *pile-up*, sendo que formas mais angulares produzem ombros estreitos com maior altura dos picos, enquanto formas mais arredondadas produzem ombros mais achatados (Axinte et al., 2013). Os parâmetros medidos por intermédio das perfilometrias dos riscos (Tabela 4.1) revelam que a largura (l_r) e a profundidade dos riscos (p) foram maiores para o material mais poroso, para todas as cargas. Note-se que, para a amostra mais porosa, embora a área do sulco foi maior, a área dos ombros (S_p) diminuiu com a carga.

Tabela 4.1 - Parâmetros medidos nos perfis da seção transversal dos riscos ensaiados em diferentes cargas aplicadas.

Carga (N)	Temperatura (°C)	Área sulco (SS) (μm^2)	Área dos ombros (Sp) (μm^2)	Área material removido (Ss-Sp)	Razão de <i>pile-up</i> (Sp/Ss)	Profundidade risco (p) (μm)	Largura risco (lr) (μm)
1	850	102,50	30,18	72,32	0,29	5,67	32,90
	1000	86,61	56,39	30,22	0,65	4,75	26,78
3	850	298,10	81,46	216,64	0,27	10,09	55,49
	1000	130,10	108,20	21,9	0,83	6,51	37,07
5	850	608,90	91,19	517,71	0,15	14,66	77,56
	1000	209,10	169,70	39,4	0,81	8,32	46,55
7	850	728,10	126,20	601,9	0,17	16,27	84,48
	1000	316,90	213,50	103,4	0,67	10,44	57,42
10	850	1173,00	113,80	1059,2	0,10	20,73	105,14
	1000	674,60	428,00	246,6	0,63	15,65	81,03

Para a amostra com baixa porosidade, a área do sulco também aumentou com a carga, mas em menor proporção quando comparada com a amostra mais porosa. Em relação à formação de *pile-up*, a área dos ombros foi significativamente maior, em todas as cargas, para o material de baixa porosidade. Uma relação importante para a análise do desgaste sofrido pelo efeito do riscamento é a área de material removido ($S_s - S_p$). Note-se que a área no *pile-up* não está associada à remoção de massa já que fica nas bordas do sulco. Sendo assim a área do *pile-up* deve ser descontada da área total removida, para cálculo do desgaste (Öpöz; Chen, 2015). A maior área do sulco e os menores valores das áreas dos ombros indicam uma maior remoção de material com as maiores cargas para a amostra mais porosa.

Outra relação importante é a razão de *pile-up* (S_p/S_s), que é a relação de material deslocado nas bordas do sulco comparado com a área do sulco. Esta razão é um indicador do efeito do sulcamento na remoção do material (Öpöz; Chen, 2012). A formação do *pile-up* depende da eficiência do corte durante o riscamento. Maiores profundidades do sulco aumentam o efeito do corte e, portanto, reduzem a formação de *pile-up*, para o material mais poroso. As maiores cargas resultam em maiores profundidades e, portanto, a razão de *pile-up* diminuiu. O material de baixa porosidade não apresentou uma relação direta entre a razão de *pile-up* e a carga. Com

base nos resultados da variação da densidade e dureza com a temperatura (Figura 4.15), observou-se que com a diminuição da temperatura produziram-se amostras com menor densidade (e maior porosidade). Diversos estudos de materiais sinterizados mostraram que a porosidade tem uma relação direta com a diminuição da resistência mecânica e ductilidade do material (Haynes, 1977). De igual forma, a porosidade age como um fator de dano que reduz o módulo de Young nos componentes sinterizados (Chawla; Deng, 2005). Essa redução das propriedades mecânicas tem uma relação direta na diminuição da resistência ao desgaste, ou seja, o desempenho tribológico é influenciado pela morfologia e fração em volume dos poros (Islam; Farhat, 2011; Vardavoulias; Jouanny-Tresy; Jeandin, 1993). Adicionalmente, o desgaste depende de outros fatores como a distribuição dos poros na amostra e sua conectividade. Quando os poros são uniformemente distribuídos, as trincas podem se propagar mais facilmente, pois os poros podem coalescer formando uma rede de trincas que induzem a fratura e perda de material (Sinha; Farhat, 2015).

Na Figura 4.17 são apresentadas imagens MEV dos riscos sobre a superfície da amostra de Astaloy 85Mo sinterizada em 850 °C, feitos com carga de 5 N (Figura 4.17(a) e Figura 4.17 (b)) e 10 N (Figura 4.17(c) e Figura 4.17 (d)). Nas micrografias, note-se que a largura dos riscos é maior com o aumento da carga. Nas figuras é possível observar, também, poros fechados na direção de riscamento. Dentro dos riscos pode se observar regiões de perlita sem deformação no sentido de riscamento. A fração de poros pode ter um efeito direto na redução da ductilidade (Haynes, 1977).

Figura 4.17 - Imagem MEV dos riscos de amostras de Astaloy sinterizadas em 850°C e ensaiados em diferentes cargas (a) 5 N (200x), (b) 5 N (500x) e (c) 10 N (200x), (d) 10 N (500x).

Nas imagens dos riscos da amostra sinterizada em 1000 °C (Figura 4.18) não foi observada presença de poros no interior dos riscos (maior densificação da amostra), como também foi observada formação de microcavacos nas bordas dos riscos. Este fenômeno está relacionado com a maior deformação plástica do material e com a maior formação de *pile-up*. A menor profundidade dos riscos pela maior dureza da amostra, e a baixa porosidade, podem ter uma influência na maior ductilidade como é evidenciado pelo maior fluxo plástico no interior do risco. Comparado com as regiões de perlita sem deformação fora do risco, pode-se observar que a microestrutura dentro do risco apresenta uma evidente deformação no sentido do riscamento. Essa deformação pode ter um efeito no endurecimento por deformação do material, e portanto, pode explicar a redução na razão de *pile-up* com as maiores cargas aplicadas (Pöhl; Hardes; Theisen, 2016).

Figura 4.18 - Imagem MEV dos riscos de amostras de Astaloy sinterizadas em 1000°C e ensaiados em diferentes cargas (a) 5 N (200x), (b) 5 N (500x), (c) 10 N (200x), e (d) 10 N (500x).

As curvas de coeficiente de atrito durante os ensaios de riscamento são apresentadas na Figura 4.19. Encontrou-se que as amostras sinterizadas na menor temperatura (Figura 4.19(a)) não apresentaram uma diferença significativa no coeficiente de atrito. Os valores calculados com a maior carga oscilaram em torno de 0,37. Na amostra com maior temperatura de sinterização, o coeficiente de atrito aumentou com a carga, com valores que se elevaram de $(0,36 \pm 0,05)$ em 1 N até $(0,46 \pm 0,08)$ em 10 N. As diferenças de coeficiente de atrito entre as amostras sinterizadas nas duas temperaturas podem estar relacionadas com a maior altura e área de *pile-up* para as amostras menos porosas. Durante os ensaios de riscamento, o material é empurrado na frente do indentador e deslocado para as bordas dos sulcos. Com a maior carga, a profundidade do risco aumenta, como também aumenta o volume de material que deve ser deslocado horizontalmente, o que produz uma maior força tangencial, e portanto um incremento no coeficiente de atrito (Bellemare; Dao;

Suresh, 2008; Pöhl; Harges; Theisen, 2016). No material mais poroso a energia de deformação é consumida pela maior presença de poros que coalescem pelo efeito de possível propagação de trincas durante o ensaio e que produzem a maior remoção do material (Sinha; Farhat, 2015).

Figura 4.19 - Curvas de coeficiente de atrito de ensaios de riscamento em diferentes cargas para amostras de Astaloy sinterizadas em diferentes temperaturas (a) 850 °C e (b) 1000 °C.

4.2.3 Efeito da porosidade na deformação da microestrutura subsuperficial

Nesta seção foi estudado o efeito da carga aplicada, durante os ensaios de riscamento, na deformação subsuperficial da microestrutura do aço Astaloy 85Mo com diferente fração de poros. Mapas da orientação cristalográfica dos grãos foram obtidos pela técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

A microestrutura do material base (sem deformação) apresenta orientação aleatória dos grãos de ferrita pro-eutetóide no mapa da figura de polos inversa (IPF) (Figura 4.20). O tamanho de grão equivalente ($\text{tamanho de grão} = 2 * \sqrt{\text{área grão}/\pi}$) foi de $20,27 \pm 9,30 \mu\text{m}$, para a microestrutura sem deformação como obtida após consolidação por meio da técnica SPS e usando as condições de 1000 °C e 70 MPa.

Figura 4.20 – Mapa da distribuição de tamanho de grão da ferrita usando uma figura de polo inversa (IPF) da seção transversal de Astaloy 85Mo após consolidado por meio de SPS em 1000 °C e 70 MPa

A microestrutura e deformação da seção transversal das amostras de Astaloy 85Mo sinterizadas em 1000 °C (menor porosidade) e em 850 °C (maior porosidade), após riscamento com carga normal de 5 N e 10 N, foram analisados pela técnica de EBSD e estão apresentadas na Figura 4.22 e Figura 4.23, respectivamente. Os mapas de distribuição de orientações permitem observar a orientação dos grãos na microestrutura deformada. No mapa IPF se representam as direções cristalinas normais ao plano cristalino de cada grão paralelo a seção transversal do risco. Os grãos em cor vermelha estão orientados na direção [001], em cor verde orientados na direção [101] e em cor azul na direção [111].

Deste mapa pode-se observar que pelo efeito da deformação plástica a microestrutura do aço pode se subdividir em 3 zonas: uma região recristalizada mais próxima da superfície com grãos na escala micrométrica e submicrométrica (Zona I), uma região na subsuperfície com os grãos deformados plasticamente e que inclui uma grande parcela do trabalho plástico armazenado (Zona II), e finalmente os grãos do material base sem deformação com zonas com poucos gradientes de orientação (Zona III) (Singh et al., 2018). As zonas desenvolvidas durante o riscamento na microestrutura do aço Astaloy 85Mo e as direções de referência (-x, -y, -z), em

relação à disposição da amostra durante o riscamento, são apresentadas na Figura 4.21.

Figura 4.21 – Mapa IPF da seção transversal do risco usando uma carga de 10 N de Astaloy 85Mo sinterizada em 1000 °C e exibindo diferentes zonas em função da profundidade.

Os mapas KAM (Kernel Average Misorientation) são uma indicação de rotação do cristal e caracterizam as mudanças nas desorientações locais causadas pela densidade de discordâncias geometricamente necessárias (GND). Portanto, são bons indicadores da deformação plástica em materiais cristalinos (Kim et al., 2015; Petrov; Kestens, 2016). A distribuição das desorientações no mapa KAM foi analisada até um valor limite de 5°, para excluir os contornos de grão de alto ângulo (maior rotação entre os grãos), e observar o efeito de pequenas rotações no cristal por presença de defeitos cristalinos como, por exemplo, uma maior densidade de discordâncias (Nikas; Ahlström, 2015; Pereira et al., 2018). Desta forma, no mapa KAM a cor azul representa as áreas com a menor densidade de discordâncias, as regiões em cor verde são áreas com uma maior densidade de discordâncias quando comparado com azul, e os maiores valores de densidade de discordâncias correspondem às áreas em vermelho (Li et al., 2008). A partir desta categorização dos níveis das desorientações no mapa KAM, pode-se comparar o efeito da carga normal na deformação plástica. Observe-se que nas duas temperaturas de sinterização as regiões em verde no mapa, que correspondem aos grãos deformados na subsuperfície pelo efeito do riscamento

(zona II), aumentaram em profundidade com a maior carga normal de 10 N, quando comparado com a carga de 5 N. Na região mais próxima da superfície, a maior deformação plástica desenvolve regiões com maior densidade de discordâncias, que correspondem às regiões em vermelho no mapa KAM. Dentro desta região, algumas regiões de cor azul ($< 1^\circ$), que correspondem à baixa densidade de discordâncias (região I), indicam recristalização ou recristalização parcial (Li et al., 2008), pelo efeito da energia de atrito entre o indentador e a superfície da amostra.

As seções transversais também foram usadas para avaliar o efeito da porosidade na deformação entre as amostras sinterizadas em 850 °C (maior porosidade) e as amostras sinterizadas em 1000 °C (menor porosidade). Observa-se que na amostra com menor porosidade (Figura 4.22) a deformação é mais superficial, evidenciada pela maior presença de desorientações no mapa KAM, formando uma camada que contém grãos deformados no mapa IPF (zona II). Observa-se, ainda, que a recristalização (zona I) aumenta em espessura com a maior carga de riscamento, de $\sim 1\mu\text{m}$ com a carga de 5 N para 3-5 μm com a carga de 10 N. Note-se que os grãos na direção transversal ao sentido do risco (DT) (direção no eixo -y) na carga de 5 N apresentam orientação principalmente em DT//{111} enquanto para maior carga de 10 N aumentam os grãos com orientação DT//{001}.

No caso da amostra mais porosa (Figura 4.23), as regiões deformadas plasticamente (em cor verde) no mapa KAM são distribuídas heterogeneamente, sendo de maior profundidade, pela presença de macroporos. A região recristalizada mais próxima à superfície não aumentou significativamente em profundidade com a carga normal aplicada para esta amostra. A porosidade nas amostras sinterizadas reduz a ductilidade e produz heterogeneidade nas propriedades do material. Os poros no interior do material agem como regiões de concentração de tensões, as quais produzem deformação plástica localizada e a energia ou trabalho armazenado pode ser gasto no possível desenvolvimento de microtrincas que causam fratura (Hardin; Beckermann, 2013).

Figura 4.22 – Mapas IPF e KAM na subsuperfície da seção transversal do Astaloy 85Mo sinterizado em 1000 °C (menor fração poros) após ensaios de riscamento usando diferente carga normal (a) 5 N e (b) 10 N

Figura 4.23 – Mapas IPF e KAM na subsuperfície da seção transversal do Astaloy 85Mo sinterizado em 850 °C (maior fração poros) após ensaios de riscamento usando diferente carga normal (a) 5 N e (b) 10 N.

Segundo Kaneko e Sugimoto (2014), os contornos formados por discordâncias de baixo ângulo, com desorientações que não superam 2°, têm o mesmo efeito no mecanismo de endurecimento que os contornos de grão de alto ângulo. Em relação

ao efeito do tamanho de grão, os grãos submicrométricos mais próximos da superfície e os contornos de baixo ângulo na camada deformada podem seguir a relação de Hall-Petch ($\sigma = \sigma_o + kd^{-1/2}$), onde o limite de escoamento σ varia em função do espaçamento médio entre os contornos de grão proporcionalmente a $d^{-1/2}$. Considerando uma relação aproximada entre a dureza e a resistência à tração para metais como $H = (2,5 - 3) \sigma_o$, a relação de Hall-Petch pode ser expressa em termos da dureza (Courtney, 2000). Nesta linha, uma aproximação entre a microdureza Vickers, e o tamanho de grão, para uma camada subsuperficial do ferro puro após desgaste por deslizamento foi obtida por Kaneko e Sugimoto (2014)¹.

Na Figura 4.25 são apresentados perfis de dureza em função da profundidade, obtidos por nanoindentação, da seção transversal dos riscos realizados nas amostras de Astaloy 85Mo usando diferentes cargas normais (5 N e 10 N). Os valores de dureza para a amostra sinterizada em 1000 °C, de forma geral, para as duas cargas de riscamento, foram maiores na superfície com grãos submicrométricos e diminuíram com o aumento da distância a partir da superfície, até atingir os valores de dureza da microestrutura com grãos sem deformação (verificam-se as diferenças em tamanho de grão nas diferentes zonas da Figura 4.21). Na carga menor, de 5 N, a região da camada deformada foi menor ($18,79 \pm 2,80 \mu\text{m}$) e, portanto, os maiores valores de dureza são mais superficiais, até uma profundidade de aproximadamente 10 μm (3,07 GPa – 2,20 GPa). Com a maior carga, de 10 N, observou-se uma maior profundidade da camada deformada ($45,55 \pm 4,89 \mu\text{m}$), sendo obtidos valores maiores de dureza, que variam entre 4,54 GPa e 2,57 GPa. Em maior profundidade a dureza foi menor, correspondendo aos grãos com menor deformação.

Os perfis de dureza para a amostra de Astaloy 85Mo sinterizada em 850 °C, do mesmo modo, mostraram a maior dureza na superfície. No entanto, os poros no

¹ Os contornos de baixo ângulo e de grande ângulo obtidos nos mapas IPF foram incluídos na determinação do tamanho de grão médio $d^{-1/2}$.

interior da amostra introduziram regiões de deformação plástica localizada e alguns valores altos de dureza entre 2-3 GPa foram obtidos em profundidade maior que a camada deformada plasticamente. Na carga de 5 N, a espessura da camada deformada foi de $27,91 \pm 8,79 \mu\text{m}$, e observaram-se valores de dureza na faixa de $3,22 \pm 1,15 \text{ GPa}$ a $2,55 \pm 0,37 \text{ GPa}$. No entanto, valores de dureza de $3,11 \pm 0,76 \text{ GPa}$ foram obtidos em profundidades maiores que $40 \mu\text{m}$, o que demonstra a heterogeneidade da deformação para esta amostra. Com a maior carga, de 10 N, a espessura da camada aumentou para $(55,26 \pm 0,99 \mu\text{m})$ e os valores de dureza nesta camada variaram na faixa entre $3,88 \pm 0,99 \text{ GPa}$ e $2,57 \pm 0,59 \text{ GPa}$.

Figura 4.24 - Gráfico de microdureza Vickers dos grãos submicrométricos e de contornos de baixo ângulo, em função do recíproco do espaçamento médio entre os contornos ($P = 4,9 \text{ mN}$) (Kaneko; Sugimoto, 2014).

Figura 4.25 – Perfis de nanoindentação usando uma carga de 5 mN sobre a seção transversal dos riscos de Astaloy 85Mo sinterizadas em (a) 1000 °C e (b) 850 °C. Os perfis foram obtidos em series de 5 nanoindentações.

4.3 Caracterização de compósitos sinterizados de aço Astaloy 85Mo com adição do reforço mecânico de WC

Nesta seção será estudado o efeito da adição de reforço mecânico nas propriedades do aço Astaloy 85Mo sinterizado. Em um primeiro estágio será avaliado o efeito de adição de partículas duras de carbeto de tungstênio na eficiência da moagem das partículas ferrosas. A seguir será avaliado o efeito positivo da adição das partículas de WC na densificação e aumento das propriedades mecânicas dos compósitos. Por meio dos ensaios de desgaste será avaliada a capacidade das partículas duras para suporte de carga e redução da deformação plástica superficial dos compósitos.

4.3.1 Densidade, microestrutura e propriedades mecânicas dos materiais consolidados

As propriedades das amostras sinterizadas com diferentes adições em peso de WC são apresentadas na Tabela 4.2. A elevada densidade relativa das amostras de Astaloy 85Mo (>95%) confirma a eficiência do método de preparação por MP, o que inclui a seleção da pressão de compactação e da temperatura de sinterização pelo método de SPS. Quando as diferentes misturas são comparadas com a amostra sem adição, pode-se conferir que a incorporação de partículas de WC no aço incrementou a densidade aparente do compósito. Esse incremento na densidade está relacionado com a incorporação do WC de maior densidade real que a densidade metálica da matriz em concordância com a regra das misturas dos materiais compósitos. Da comparação da densidade aparente com densidade teórica de cada mistura, segundo a regra das misturas, verificou-se que a densidade relativa diminuiu com maiores adições de WC, o que indica que as partículas de WC contribuíram com um leve incremento na porosidade do material. A Tabela 4.2 também apresenta o efeito da adição do WC como reforço do compósito, sendo que maiores valores de dureza foram obtidos com o maior conteúdo de partículas de carbetos.

Tabela 4.2 - Densidade (aparente e relativa) e valores de microdureza de amostras de Astaloy 85Mo com adição de WC

Material	Densidade (g.cm ⁻³)	Densidade relativa (%)	Dureza (HV ₁₀)
Astaloy 85Mo	7,811	99,50	138,20 ± 0,94
Ast. + 2 p% WC	7,956	99,36	195,70 ± 9,06
Ast. + 5 p% WC	7,957	96,93	263,36 ± 3,53
Ast. + 7 p% WC	8,059	96,31	271,14 ± 3,31
Ast. + 10 p% WC	8,226	95,67	301,40 ± 3,64

Na Figura 4.26 são apresentadas as microestruturas das amostras sinterizadas com e sem adição de WC. Para essas misturas o resfriamento lento na câmara do SPS resultou na microestrutura típica, que consiste nos microconstituintes de ferrita e perlita da matriz de Astaloy 85Mo (Figura 4.26(a)). Nas amostras com adição de WC, pode-se observar a formação de uma rede de carbetos distribuída em torno da matriz

ferrítico-perlítica, como detalhado na Figura 4.26(d). Com uma maior adição de WC, de 5 %p WC (Figura 4.26(b)) para 10 %p. WC (Figura 4.26(c)), diminuiu a distância média entre as partículas carbeto-carbeto e aumentou a presença de defeitos, o que explica a diminuição da densidade relativa (Tabela 4.2) .

Figura 4.26 - Micrografias MEV da microestrutura das misturas sinterizadas (a) Astaloy 85Mo (200x), (b) 5 %p de adição WC (200x), (c) 10 %p de adição WC (200x) e (d) microestrutura em detalhe para 10%p de WC (1000x).

A Figura 4.27 apresenta uma análise de porosidade das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo com as diferentes adições de WC. Observe-se que quando se aumenta a adição de partículas de 2 %p. WC para 10 %p. WC (Figura 4.27(a) e Figura 4.27(b)) aumenta-se a fração de área de partículas de WC ao redor dos grãos de ferrita como também observa-se uma maior presença de aglomerados de partículas. Imagens de

elétrons secundários em maior magnificação dos aglomerados de partículas na Figura 4.27(c) revelam presença de microporos e vazios entre as partículas de WC pois a temperatura necessária para formação de pescoços e sinterização entre as partículas cerâmicas de carbetto é muito maior que a temperatura de sinterização dos compósitos (1000 °C), e pode atingir temperatura de sinterização de 1500 °C ou superiores (Eriksson; Radwan; Shen, 2013). A maior fração de área de aglomerados porosos aumentou a porosidade global dos compósitos com maior adição de WC, como é observado na Figura 4.27 (d).

Figura 4.27 - Porosidade obtida de imagens SE da microestrutura do Astaloy 85Mo com adição de WC (a) baixa adição de 2 %p. WC e (b) elevada adição de 10 %p. WC. (c) SE de aglomerados de partículas de WC com presença de microporosidade, e (d) fração de poros nas amostras sinterizadas. Os círculos em vermelho mostram presença de aglomerados e as setas amarelas indicam a presença de poros.

Na Figura 4.28(a) é observada uma imagem com maior resolução de uma partícula de WC na microestrutura da mistura de aço Astaloy 85Mo + 5 %p. WC. Pode-se identificar a formação de uma interface entre a partícula de WC e a matriz de aço que pode ter sido formada por efeito do processo de ligamento mecânico e da

temperatura de sinterização. Um perfil WDS em linha foi realizado desde o centro da partícula de WC até a matriz de aço para observar as diferenças na composição química de cada fase. O perfil de composição na Figura 4.28(b) revela a estequiometria com uma relação de 50:50 %at. de W:C no interior da partícula (início do perfil), e de um carbeto com estequiometria $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (carbeto do tipo M6C) na interface. Na matriz, a composição química corresponde à do aço Astaloy ($\text{Fe}_{0,85}\text{Mo}_{0,3}\text{C}$). Observe-se como a difusão do ferro muda a composição gradualmente na interface desde a matriz até o carbeto.

Figura 4.28 - Composição química dos carbetos após sinterização com o aço (a) imagem MEV com elétrons retroespalhados e (b) linha de perfil WDS.

As fases constituintes são confirmadas pelos resultados de DRX apresentados na Figura 4.29. Os compósitos apresentam os picos característicos da ferrita (PDF-01-087-0722), com estrutura cristalina CCC (grupo espacial- Im-3m) e com presença dos picos (110) e (200) no intervalo medido entre $30-70^\circ$ (2θ graus). Com a maior adição de carbeto, a intensidade dos picos da fase WC (PDF-01-072-0097) com estrutura cristalina hexagonal (grupo espacial- P-6m2) foi maior, como também a dos picos da fase da interface de $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (PDF-01-089-2579), que apresenta uma estrutura cristalina CFC (grupo espacial- Fd-3m).

Figura 4.29 - Padrões de difração e raios X das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo com diferentes adições de WC

Na Figura 4.30 são apresentadas as curvas carga-deslocamento, obtidas dos ensaios de nanoindentação com uma carga de 700 μN , de cada fase constituinte do compósito. Pode-se observar que o carbeto de tungstênio apresenta a maior recuperação elástica, enquanto a matriz dúctil de aço o maior trabalho plástico (menor recuperação elástica). A fase de $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ presente na interface apresenta um trabalho elástico similar ao do carbeto de tungstênio, no entanto, são observadas descontinuidades ou *pop-ins* nas curvas durante o carregamento, que podem ser induzidas por presença de defeitos como microporos. Estes defeitos podem induzir formação de trincas associadas à fragilidade desta fase (Chakraborty et al., 2014).

Figura 4.30 - Ensaio de nanoindentação instrumentada acoplado com imagens SPM dos microconstituintes das amostras sinterizadas (a) carbeto WC, (b) interface $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ e (c) matriz aço Astaloy 85Mo.

As propriedades mecânicas obtidas das curvas carga – deslocamento usando o método de Oliver e Pharr são listadas na Tabela 4.3. Esses resultados confirmam que as partículas cerâmicas de WC apresentam uma marcada influência sobre as propriedades mecânicas totais dos compósitos sinterizados, já que esses valores de dureza e módulo de Young das partículas cerâmicas de WC são notavelmente maiores que aqueles da matriz metálica. A modificação na estequiometria e composição química do $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ produz menores valores de dureza e módulo elástico, quando comparados com os valores da partícula de WC.

É de se esperar que os maiores valores de dureza e módulo estejam relacionados com um maior suporte de carga e resistência a fenômenos de deformação plástica como, por exemplo, aqueles associados ao desgaste microabrasivo. Outros

parâmetros, como H/E_r e H^3/E_r^2 , podem ser melhores indicadores do comportamento mecânico, sendo calculados a partir dos valores obtidos por nanoindentação (Leyland; Matthews, 2000). Para o cálculo desses parâmetros é usado o módulo reduzido ($E_r = E/(1-\nu^2) + E_i/(1-\nu_i^2)$).

A relação H/E_r descreve a deformação elástica até a falha (e a resiliência) e é um parâmetro relacionado com a resistência ao desgaste do material (Oláh et al., 2016). Por outro lado, a relação H^3/E_r^2 é um indicador da resistência à deformação plástica de um contato plano carregado por um indentador esférico (Charitidis; Koumoulos; Dragatogiannis, 2013). Observe-se que o carbetto apresenta maiores valores de H/E e H^3/E^2 quando comparado com o aço Astaloy (ver Tabela 4.3), o que sugere que a adição das partículas duras de carbetto na matriz de um aço dúctil, pode reduzir os mecanismos de deformação plástica e aumentar a resistência ao desgaste. A fase de Fe_3W_3C , quando comparada com o WC, apresenta um valor similar de H/E_r , o que sugere uma resposta elástica similar. No entanto, o WC apresenta um maior valor de H^3/E_r^2 , o que pode indicar uma maior resistência a fenômenos de deformação plástica superficial.

Tabela 4.3 - Dureza (H), modulo de Young reduzido (E_r), índice de deformação elástica (H/E_r) e índice de deformação plástica (H^3/E_r^2) de Astaloy 85Mo, carbetto de tungstênio WC e fase interfacial Fe_3W_3C .

Material	H [GPa]	E_r [GPa]	H/E_r (adimensional)	H^3/E_r^2 [GPa]	Carga [μ N]
Astaloy 85Mo (ferrítico-perlítico)	$3,1 \pm 0,6$	170 ± 4	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-3}$	700
Carbetto de tungstênio	$26,1 \pm 2,0$	382 ± 36	$6,83 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-1}$	
Fe_3W_3C (MoC-carbetto)	$18,2 \pm 0,8$	267 ± 10	$6,82 \times 10^{-2}$	$8,46 \times 10^{-2}$	

Observe-se na Figura 4.31 um perfil 3D de uma região com indentações em regiões com presença só da matriz e regiões com presença dos carbeto de WC. A vista lateral corresponde à sobreposição de todos os perfis 2D, o que inclui os perfis que passam através das indentações. Nesta figura, pode-se confirmar que a profundidade de indentação nas regiões com presença de carbetto é menor, revelando

que as partículas mais duras reduzem a deformação plástica e, portanto, incrementam a resistência mecânica dos materiais sinterizados.

Figura 4.31 – Perfilometria 3D e 2D de indentações na matriz de Astaloy 85Mo com presença de partículas de WC.

4.3.2 Topografia dos corpos consolidados de Astaloy 85Mo com WC

As diferenças de dureza entre os carbeto WC e a matriz metálica tiveram um efeito na rugosidade dos compósitos com as diferentes frações de partículas. A Figura 4.32 apresenta a perfilometria 3D da área superficial das amostras sinterizadas. Note-se que as superfícies das amostras com WC, mesmo tendo passado pelo mesmo procedimento de polimento superficial, têm presença de regiões com maiores alturas de partículas duras de WC (redes de carbeto). Os valores de rugosidade das amostras confirmam o incremento da rugosidade superficial média (S_a) e de desvio médio quadrático (S_q) com a maior adição de partículas de WC (Tabela 4.4). De maneira similar, os maiores valores de S_p demonstram que a maior dureza de WC aumenta os picos no perfil de rugosidade nas amostras com maiores teores de carbeto. A fração destas partículas para as amostras (7 %p. e 10 %p. WC)

pode aumentar o coeficiente de atrito e a transferência de partículas duras na interface de contacto durante os ensaios de desgaste.

Figura 4.32 – Perfilometria 3D da rugosidade superficial das amostras sinterizadas (a) Astaloy 85Mo reforço e para as amostras com reforço (b) 2 %p. WC, (c) 5 %p. WC e (d) 10 %p. WC.

Tabela 4.4 - Medições de rugosidade superficial das amostras sinterizadas. Desvio do plano médio de rugosidade (S_a), desvio quadrático médio da superfície (S_q), e altura máxima dos picos (S_p)

Material	S_a [μm]	S_q [μm]	S_p [μm]
Astaloy 85Mo	$0,0147 \pm 0,005$	$0,0196 \pm 0,002$	$0,067 \pm 0,007$
Ast. + 2 %p. WC	$0,0226 \pm 0,003$	$0,0278 \pm 0,001$	$0,167 \pm 0,009$
Ast. + 5 %p. WC	$0,0304 \pm 0,006$	$0,0390 \pm 0,005$	$0,335 \pm 0,026$
Ast. + 7 %p. WC	$0,0408 \pm 0,003$	$0,0572 \pm 0,006$	$0,475 \pm 0,020$
Ast. + 10 %p. WC	$0,0443 \pm 0,002$	$0,0617 \pm 0,0106$	$0,418 \pm 0,046$

4.3.3 Comportamento tribológico dos materiais consolidados de Astaloy 85Mo com adição de WC

A Figura 4.33 apresenta a evolução do coeficiente de atrito durante os ensaios de deslizamento a seco com cargas aplicadas de 5 N e 20 N para as amostras de Astaloy 85Mo com diferentes adições de WC. Após um período inicial de *running in*, foi atingido um período de estado estacionário em todas as condições, no qual o coeficiente de atrito flutuou em torno de um valor médio.

Uma maior variação no coeficiente de atrito foi observada para os ensaios feitos com maiores cargas, como também para compósitos de Astaloy 85Mo reforçados com frações de WC maiores que 5 %p. (Figura 4.33(b)). Esse comportamento pode ser atribuído à presença de áreas de Astaloy-WC que interagem com a esfera de aço 52100. Consequentemente, essas amostras são submetidas a esforços normais e cisalhantes, que resultam em maior energia de deformação e maior variação no coeficiente de atrito. Adicionalmente, a presença de partículas de WC fragmentadas e aglomeradas na superfície de desgaste pode ser uma contribuição adicional na variação do coeficiente de atrito.

A Figura 4.34 apresenta os valores médios de coeficiente de atrito no estado estacionário para as amostras sinterizadas em diferentes níveis de carga e frações de WC. Todos os valores ficaram na faixa entre 0,45 e 0,70. A adição de 2 % p. WC não mudou o coeficiente de atrito, em comparação com a amostra base sem adição de WC, e apresentou o valor máximo só no ensaio realizado com maior carga aplicada, de 10 N. A amostra de Astaloy 85Mo apresentou uma diminuição do coeficiente de atrito médio em 20 N que pode estar relacionado com a estabilização do coeficiente da curva de atrito, pela maior formação de uma camada de óxido de ferro na superfície de desgaste que suporta a carga normal. No entanto, para maiores quantidades de reforço de WC, foi encontrado um incremento no coeficiente de atrito com a carga aplicada, especialmente para a amostra de Astaloy 85Mo com adição de 10 % p. de WC.

Figura 4.33 - Evolução do coeficiente de atrito versus distância de deslizamento de amostras de Astaloy 85Mo com diferentes adições de WC e em cargas aplicadas de (a) 5 N e (b) 20 N.

Figura 4.34 - Coeficiente de atrito médio para diferentes valores de carga aplicada e conteúdo de WC.

Figura 4.35 - Perfis 3D e 2D das trilhas de desgaste obtidas por interferometria laser. Para as amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo sem reforço, com 5 %p. de WC e com 10 % p. de WC e ensaiadas em dois diferentes níveis de carga normal (a) 5 N e (b) 10 N.

A Figura 4.35 apresenta os perfis das trilhas de desgaste para diferentes adições de WC e cargas aplicadas. Verifica-se que tanto a pressão de contato como a adição de WC mudaram a largura e profundidade das trilhas de desgaste e, portanto, a perda em volume. Consequentemente, houve mudança no coeficiente específico de desgaste das amostras ensaiadas. Maiores valores de carga aplicada produziram trilhas de desgaste mais largas e de maior profundidade. Em contraste, quando comparada com as amostras de 10 % p. de WC, a adição de 5 % p. WC produz trilhas mais superficiais e de menor largura. É importante mencionar que as amostras de Astaloy 85Mo sem adição sofreram o maior desgaste em todas as cargas, apresentando as trilhas de maior profundidade e largura.

Figura 4.36 - Valores calculados do coeficiente de desgaste específico k para (a) amostras sinterizadas e (b) esfera 52100.

Na Figura 4.36 são apresentados os valores calculados de coeficiente de desgaste específico para todas as misturas sinterizadas. O incremento na carga aplicada causou maior desgaste para todas as amostras. Adicionalmente, o aço Astaloy 85Mo de baixa liga sem reforço foi o menos resistente ao desgaste e a amostra com 5 % p. WC foi a mais resistente, especialmente em baixas cargas. Os maiores coeficientes de desgaste dos contracorpos de aço 52100 foram observados quando ensaiados contra as amostras de Astaloy + 10 % p. WC usando cargas de 15 N e 20 N (Figura 4.36(b)). Esse comportamento está relacionado ao excesso de partículas duras de WC, que são destacadas, e que podem ser transferidas para a área de contato nestas condições de alta carga e que produzem maior desgaste abrasivo da contraparte.

Micrografias MEV e mapas por EDS da superfície das trilhas de desgaste das amostras sinterizadas são apresentados nas Figura 4.37 e Figura 4.38. Para as amostras de Astaloy 85Mo, as análises MEV (Figura 4.37) indicaram que o desgaste é dominado por fenômenos de deformação plástica, os quais foram caracterizados pela presença na trilha de desgaste de regiões de deformação plástica superficial, material aderido e riscos de abrasão. As regiões escuras que aparecem como material aderido correspondem a regiões de óxido de ferro, de acordo com o mapa de EDS. Os riscos de abrasão foram provavelmente resultado da ação de microsulcamento produzido

por partículas duras do aço endurecidas pela deformação e oxidadas. Essa combinação de mecanismos de desgaste adesivo e oxidativo moderado (*mild wear*) foi intensificado com o aumento da severidade das condições de deslizamento, como, por exemplo, ao se aumentar a carga aplicada de 5 N (Figura 4.37(a)) para 20 N (Figura 4.37(d)).

Figura 4.37 - Trilha de desgaste de aço Astaloy 85Mo de baixa liga sem reforço. (a) Micrografia MEV e mapa elemental EDS após ensaios em 5 N de carga aplicada (200x), (b) 10 N (100x), (c) 15 N (100x) e (d) 20N (100x). As setas indicam presença de óxidos de ferro dentro dos microsulcos na trilha de desgaste.

Para o aço Astaloy 85Mo com 10 %p. WC, as análises por MEV e EDS das superfícies após desgaste, em testes com 5 N e 10 N, mostraram a presença de regiões sem desgaste e áreas contendo óxido de ferro (Figura 4.38). Essas observações indicam que os mecanismos adesivos e oxidativo foram menos intensos para essas cargas. O mecanismo oxidativo foi mais evidente para a carga aplicada de 20 N. Essa observação aparentemente está em desacordo com os resultados de desgaste na Figura 4.36(a), onde foi mostrado que o coeficiente de desgaste específico dos materiais ensaiados atingiu os maiores valores de desgaste para maiores cargas. No

entanto, embora os filmes de óxido possam agir como camadas protetoras contra o desgaste, o filme de óxido que foi formado em condições de elevados esforços de contato foi facilmente fraturado e destacado da superfície do aço (Gómez; Jiménez-Suarez; Gordo, 2009). Esse contínuo destacamento das camadas de óxido abrasivas também contribuiu para o incremento dos valores médios e para a flutuação do coeficiente de atrito. O incremento na carga aplicada também causa fratura das partículas de reforço de carbeto de tungstênio durante os ensaios de deslizamento. Consequentemente, a maior fratura de partículas significa uma menor região dos carbeto duros na superfície da trilha e, portanto, uma redução na capacidade de suporte de carga do reforço cerâmico, levando a um incremento nos níveis de desgaste e atrito (Morris et al., 2003).

Figura 4.38 - Micrografias MEV e mapeamento por EDS das trilhas de desgaste do Astaloy 85Mo com 10 % p. WC após ensaios com 10 N de carga aplicada.

Na Figura 4.39 é mostrado um carbeto relativamente grande, que permaneceu preso na trilha de desgaste, ajudando a resistir à ação do microsulcamento, em uma carga aplicada baixa. Na Figura 4.39(a) apresenta-se evidência dos fenômenos de

deformação plástica subsuperficial, mostrando uma região da zona transformada tribologicamente (Tumbajoy-Spinel et al., 2016), em um compósito de Astaloy 85Mo com adição de 10 % p. de WC. Na Figura 4.39(b) é apresentada uma imagem MEV com elétrons retroespalhados da seção transversal. Pode-se observar a diferença na composição química entre o centro da partícula de WC e a interface $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, como foi confirmado pelos resultados de WDS. No MEV, a tonalidade mais clara no centro da partícula pode estar relacionada ao maior conteúdo de um elemento de maior número atômico, como o tungstênio, quando comparado com a interface e a matriz de aço.

Um maior detalhamento da microestrutura da seção transversal de uma região de refinamento de grão na matriz de aço ferrítico-perlítico foi obtida usando elétrons secundários e está apresentado na Figura 4.39(c). Note-se que os grãos da matriz apresentam regiões de refinamento e deformação plástica superficial ao lado da partícula de WC. A presença das partículas de carbeto de tungstênio limitariam o fluxo de deformação plástica e a propagação de trincas (dados os maiores valores de H^3/E_r^2 e H/E_r do WC) (ver Tabela 4.3) como também a extensão da camada refinada nas regiões próximas à partícula. Os grãos de maior tamanho embaixo da partícula cerâmica permanecem sem deformação plástica, pelo suporte de carga do WC e apresentam o tamanho de grão original da matriz metálica, o que pode indicar que o WC reduz a deformação plástica da matriz. A possível presença de trincas na interface de $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ pode contribuir com a fratura e transferência dos carbetos como detritos de desgaste, tendendo a aumentar o desgaste da matriz em maiores condições de carga aplicada. Portanto, maiores adições de carbetos incrementam a dureza e reduzem a deformação na matriz, mas podem também causar endurecimento superficial, fragilidade, e maior transferência de partículas, o que aumenta o desgaste. A adição de 5 % p. WC combina a quantidade necessária de partículas duras e a tenacidade da matriz, o que explica a elevada resistência ao desgaste.

Figura 4.39 - (a) FIB da trilha de desgaste do Astaloy 85Mo com 10 % p. WC ensaiado a 10 N e (b) BSE imagens das regiões superficial e da área removida e (c) microestrutura da seção transversal por meio de imagem por íons.

Ensaio de riscamento em menor escala usando diferentes cargas aplicadas de 20 mN e 40 mN, foram realizados para avaliar o efeito local na microestrutura de partículas abrasivas no coeficiente de atrito do compósito. Os resultados são apresentados na Figura 4.40. Adicionalmente, estes ensaios buscam simular os mecanismos de formação de terceiro corpo, como, por exemplo, o mecanismo de transferência das partículas de WC para a interface de contato durante os ensaios de deslizamento. O ensaio realizado usando a menor carga, de 20 mN (Figura 4.40(a)), mostrou uma redução do coeficiente de atrito e da largura do risco quando o indentador passa sobre uma região com um conjunto de carbeto. Quando o

indentador atravessa a região 2 do compósito na Figura 4.40 (a), a largura do risco na matriz (l_m) foi de 3,48 μm , enquanto a largura do risco quando atravessa os carbetos (l_p) foi de 1,43 μm .

Quando o riscamento foi realizado numa carga maior, de 40 mN (Figura 4.40(b)), fica mais evidente o efeito das partículas de reforço no endurecimento da matriz. A maior carga produz uma maior deformação plástica na matriz, em forma de acúmulo de material quando o indentador atinge a região da rede de carbetos, como pode ser observado na região 1. Essa restrição imposta pelos carbetos à deformação da matriz produz um aumento do coeficiente de atrito precedente à região do carbetos e após atravessá-los. Esse comportamento no coeficiente de atrito foi também observado em simulação de riscamento de materiais heterogêneos, pelo método de análises numéricas para um aço inoxidável AISI 310 com adição de partículas duras de nitreto (Seriacopi, 2018). Nesta carga de 40 mN, a largura do risco foi maior quando comparada com a menor carga, de 20 mN. O risco realizado na região 1 (Figura 4.40(b)) apresentou uma largura na matriz (l_m) de 3,93 μm , enquanto a largura nos carbetos (l_p) foi de 2,93 μm . A maior dureza dos carbetos reduz a largura do risco e o coeficiente de atrito, da mesma forma que na menor carga, mas neste caso uma maior pressão de contato ultrapassou a pressão crítica de fratura do carbetos e são evidentes as fraturas, principalmente quando o indentador atravessa o fim da região do carbetos. Essa evidência mostra que, embora os carbetos suportem a carga aplicada, a presença de cargas localizadas pode fraturar as partículas de WC. Partículas de menor tamanho (p. ex. menores que a largura do risco), que incluem a fração de menor tamanho do pó de WC ($D_{10} = 2,9 \mu\text{m}$), ou produzidas por fratura de partículas maiores, podem ser destacadas durante a deformação (região 2). Na região 3 são observadas trincas dentro do risco na região da matriz, após atravessar a rede de WC, que são produzidas pelo endurecimento por presença da segunda fase de reforço mecânico.

Figura 4.40 - Ensaio de riscamento nos compósitos de Astaloy 85Mo + 10 %p. WC usando diferente carga normal (a) 20 mN e (b) 40 mN.

Os resultados obtidos dos ensaios de riscamento ajudam a explicar os micromecanismos de abrasão na interface de contato durante os ensaios em maior escala de esfera sobre disco dos compósitos. Contudo, localmente o coeficiente de atrito pode ser reduzido na superfície dos carbeto pelo gasto da energia de deformação elástica, na fratura e formação de novas superfícies (Sakai; Bradt, 1993). A fratura e destacamento destas partículas permite a formação de um terceiro corpo de maior dureza e, portanto, maior abrasividade quando comparado com a matriz metálica, o que tem um efeito direto no maior coeficiente de desgaste global do

compósito. Para os compósitos com a maior adição de WC (7 %p. e 10 %p.), desgastados por meio dos ensaios de esfera sobre disco em condições de maior carga normal, há maior fração de carbeto propensos a fratura e transferência de partículas. Consequentemente, foram obtidos os maiores valores de coeficiente de atrito nos ensaios de deslizamento, como foi apresentado na Figura 4.34.

Para confirmar a fratura e transferência de WC nos ensaios de deslizamento de esfera sobre disco, na Figura 4.41 são apresentadas imagens FIB da seção transversal da trilha de desgaste. Na Figura 4.41(a), observa-se um aglomerado de partículas de WC e, mais abaixo, os grãos da matriz com pouca deformação. Esta observação indica que a carga foi suportada pelo reforço de WC de maior dureza. As diversas fraturas dentro da partícula de WC confirmam o comportamento frágil, como foi observado nos ensaios de riscamento. Na Figura 4.41(b) observa-se a seção transversal de uma outra região na trilha de desgaste, com formação de uma camada de óxido mista aderida na superfície, e com uma espessura $\xi = 3,01 \pm 0,50 \mu\text{m}$. Nesta região, a ausência de um aglomerado de partículas de carbeto, que contribui com o suporte da carga normal, produz uma camada deformada subsuperficial com uma zona de refinamento de grão de maior espessura ($1,30 \pm 0,21 \mu\text{m}$), quando comparada à da Figura 4.41(a). Adicionalmente, essa análise confirmou que a camada de óxido mista foi composta por uma mistura de óxido aglomerado e pelas partículas de carbeto de menor tamanho d , que foram transferidas por dois diferentes mecanismos: 1 – fratura das partículas de WC pelo efeito da pressão de contato, ou 2 – fração de partículas de WC de menor tamanho d (fração tamanhos $d_{10} = 2,9 \mu\text{m}$) que são destacadas em conjunto com o óxido formado na superfície da matriz. A mistura das partículas aglomeradas foi favorecida pela alta relação da maior espessura do óxido quando comparado com o tamanho dos carbeto de menor tamanho ($d \leq \xi$) (Rodenburg; Rainforth, 2007; Vardavoulis, 1994).

Figura 4.41 – Transferência de partículas de WC na camada de óxido superficial para Astaloy 85Mo + 10 % p. WC após ensaios de deslizamento em uma carga de 10 N (a) aglomerado de partículas de WC com fratura e baixa deformação da matriz e (b) formação de uma camada de óxido mista com partículas de WC de menor tamanho.

Para determinar a composição química do óxido formado após os ensaios de deslizamento, análises por espectroscopia Raman foram realizadas no interior da trilha de desgaste, como apresentado na Figura 4.42. Os óxidos que predominam na superfície de desgaste consistem em óxido de ferro, característicos da oxidação da matriz, e que contribuem com os picos característicos da magnetita (Fe_3O_4) em 668 cm^{-1} e da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em $223, 293, 410$ e 1318 cm^{-1} (Chicot et al., 2011). No caso, carbeto de WC apresentaram os picos característicos que correspondem com as bandas D e G do carbono livre na estrutura cristalina em 1340 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} , respectivamente (Urbonaitė; Hålldahl; Svensson, 2008). Nas condições de pressão de contato e temperatura ambiente em que foram realizados os ensaios, os carbeto de WC permaneceram sem oxidação, devido à sua elevada estabilidade química. Esses resultados estão em concordância com o reportado por Zhang et al. (2017), sobre os

produtos de desgaste obtidos de ensaios de pino sobre disco a seco de compósitos de Fe- α / 25 % vol. WC contra um abrasivo de Al_2O_3 e em condições de carga de 80 N, que mostraram formação de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , mas sem oxidação do carbetto de WC. Por sua vez, Gómez; Jiménez-Suarez; Gordo, (2009) realizaram ensaios de oxidação para compósitos de aço M2 com adição de TiCN e analisaram a camada de óxido por meio de DRX. Os autores encontraram que em temperaturas de 500 °C e tempo de 24 h a oxidação foi principalmente da matriz e a camada de óxido foi de baixa espessura. Entretanto, em maior temperatura, de 800 °C, a formação de TiO_2 , pela oxidação dos carbeto, produz uma camada de óxido uniforme que evita a formação de outros óxidos voláteis, que de outra forma podem causar a oxidação catastrófica da matriz. Já para o WC, ensaios de oxidação em ar durante um tempo de 5 h mostraram que, para uma temperatura de 500 °C, a oxidação já é apreciável e para uma temperatura maior de 800 °C a oxidação pode ser severa. A oxidação intensa do WC é produzida pela evolução de óxidos gasosos, CO e CO_2 , e a formação de WO_3 e outros óxidos voláteis em temperatura elevada (Voitovich; Pugach, 1973).

De acordo com a predominância do tipo de óxido, a imagem da trilha obtida por microscopia ótica foi classificada em diferentes regiões, como é observado na Figura 4.42(a). Os espectros Raman na Figura 4.42(b) mostram que a região I apresenta formação de detritos aglomerados e compostos de uma combinação dos dois óxidos de magnetita e hematita, formando uma camada de óxido mista que pode incluir partículas de carbetto. No caso da região II predomina a hematita, que pode ser produto da transferência de partículas de desgaste formadas pela oxidação das partículas desgastadas da matriz. A região III consiste em carbeto expostos na superfície sem presença de óxidos e com baixo desgaste. Os picos característicos das duas bandas de carbono são identificados na Figura 4.42(c). Por último, na região IV predominam os picos da magnetita e uma menor quantidade de hematita, correspondendo a áreas de detritos dentro dos sulcos de maior profundidade.

Figura 4.42 - Análises Raman da superfície da trilha desgaste de Astaloy 85Mo + 10 %p. WC com uma carga de 10 N (a) imagem MO indicando as diferentes regiões onde foram realizadas as medições (b) espectro Raman nas diferentes regiões e (c) identificação das bandas D e G pela presença de carbono das partículas WC.

4.4 Caracterização de compósitos sinterizados do aço Astaloy 85Mo sinterizado com adição de lubrificante sólido de grafite e MoS₂

Nesta seção será estudado o efeito da adição de dois lubrificantes sólidos (MoS₂, grafite) nas propriedades dos compósitos sinterizados de Astaloy 85Mo. A densidade e propriedades mecânicas dos compósitos sinterizados serão associadas ao desenvolvimento de segundas fases em cada compósito. Por meio de ensaios de riscamento, a ligação interfacial entre cada lubrificante sólido e a matriz ferrosa será determinada, e análises químicas indicarão a composição através da interface

matriz/lubrificante sólido. Por último, a capacidade de formar um tribofilme será associada com a redução do atrito e desgaste do compósito.

4.4.1 Densidade, microestrutura e propriedades mecânicas dos materiais consolidados

A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi realizada por meio de imagens MEV, DRX e perfis de composição por WDS. O aço Astaloy 85Mo apresenta uma microestrutura ferrítica-perlítica após sinterização, como pode ser observado pela imagem MEV na Figura 4.43(a). Com a adição das partículas de MoS_2 , duas fases adicionais foram formadas (Figura 4.43(b)). Uma fase cinza escura com morfologia irregular de sulfeto de ferro e uma fase cinza claro com morfologia granular de Ferro-Molibdênio (Souza et al., 2019). Reservatórios de grafite são observados na microestrutura da amostra de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite (Figura 4.43(c)). A microestrutura da amostra de Astaloy 85Mo com adição de 4 %p. grafite e 4 %p. de MoS_2 apresenta reservatórios de grafite menores em comparação à amostra só com adição de grafite. As duas fases adicionais das amostras de Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS_2 foram também formadas na amostra com adição dos dois lubrificantes sólidos (MoS_2 + grafite).

Figura 4.43 - (a) Imagem SE do aço Astaloy 85Mo steel (amostra Ast) com ataque químico superficial de 2% Nital durante 5s. Imagens BSE do Astaloy 85Mo com adição de (b) 8 p% MoS₂, (c) 8 p% Grafite e (d) 4 wt% Grafite + 4 p% MoS₂. Onde: 1- grãos ferrita, 2- perlita, 3- sulfeto de ferro, 4- ferro molibdenio, 5- grafite.

Na literatura, existem pesquisas recentes sobre a formação de compósitos de matriz ferrosa com adição de bissulfeto de molibdênio usando o método de sinterização convencional. Nestas pesquisas, foi mencionado o efeito dos parâmetros de sinterização, como por exemplo, da temperatura de sinterização e da fração em volume do lubrificante sólido, na formação de outras fases secundárias na microestrutura pela decomposição de MoS₂ durante a sinterização. Dhanasekaran; Gnanamoorthy (2007) estudaram compósitos de Fe-C-Cu-Ni com adição de 3 e 5 % p. de MoS₂ sinterizados em 1120 °C. A elevada temperatura de sinterização diminuiu a porosidade, passando de 10% de fração de poros no Fe-C-Cu-Ni para

aproximadamente 4,2 % de poros na amostra com adição de 5 % p. MoS₂. A dureza da amostra sem adição foi de HV₅ = 93 ± 1 e aumentou para HV₅ = 159 ± 1 com a adição de 5 % p. de MoS₂. Foi formada uma microestrutura com presença de uma única fase irregular cinza dispersa na microestrutura da matriz, que contribuiu com a diminuição do coeficiente de atrito.

Os trabalhos conduzidos por Furlan et al. (2014) e Liu et al. (2017) indicam que uma reação entre as matrizes de aço ou ferro com o MoS₂ produz a formação de sulfetos de ferro e sulfetos de ferro-molibdênio como os produtos de reação. A quantidade e estequiometria desses produtos dependem da temperatura de sinterização, do teor de MoS₂ inicial e da presença de outros elementos de liga na matriz. Em temperaturas maiores que (~930 °C), a formação do sulfeto de ferro (FeS) é mais estável, pela menor energia de formação ΔG° do composto, quando comparado com a fase MoS₂, de acordo com a reação $\text{Fe} + \text{S}_2 \rightarrow \text{FeS}$ (Figura 4.44). Em temperaturas menores ocorre difusão na matriz, mas a reação é intermediária formando compostos de Fe-Mo-S. Só em temperaturas baixas, por exemplo de 750 °C, foi observado o MoS₂ lamelar sem alterações. De acordo com a análise da microestrutura em MEV dos autores, a fase FeS consiste numa fase cinza escura irregular, e os compostos de Fe-Mo-S numa fase mais clara.

Figura 4.44 - Diagrama de Ellingham dos sulfetos de ferro (FeS) e molibdenio (MoS₂). Temperatura em escala absoluta. (Howard, 2014).

Para determinar a composição das fases desenvolvidas na microestrutura das amostras de Astaloy 85Mo com adição de bissulfeto de molibdênio, análises por WDS são apresentadas na Figura 4.45. A fase cinza escura, nomeada como fase 1, apresenta Fe (50,84 %at.) e S (46,85 %at.) como os maiores constituintes, correspondendo à fase de sulfeto de ferro (FeS). Adicionalmente, a fase com morfologia granular e de cor cinza claro, nomeada como fase 2, apresenta uma composição de Fe (53,64 %at.) e Mo (39,14 %at.), que indicou a formação de uma fase de ferro molibdênio (Fe-Mo). A matriz ferrosa tem uma composição de Fe (96,44 %at.), C (1,51 %at.) e Mo (2,03 %at.). O conteúdo de Molibdênio na matriz de 2,03 %at. (3,48 %p.), foi maior que o valor do pó inicial (0,85 %p.), principalmente nas regiões próximas da fase 1 cinza escura, o que sugere a difusão de molibdênio das partículas de MoS₂ na matriz ferrítica-perlítica durante a sinterização.

Elemento (at. %)	Fe	C	S	Mo
fase 1	50,8 ± 0,9	1,3 ± 0,5	47,9 ± 0,5	0,030 ± 0,020
fase 2	54,6 ± 3,6	1,7 ± 0,6	4,5 ± 1,7	39,1 ± 2,5
Matriz ferrosa	96,4 ± 0,2	1,5 ± 0,5	0,022 ± 0,001	2,0 ± 1,2

Figura 4.45 - Análise quantitativa por WDS das fases constituintes da amostra sinterizada de Astaloy 85Mo com adição de MoS₂.

Figura 4.46 - Padrões de raios x das amostras de Astaloy 85Mo sem adição e com diferentes conteúdos de bissulfeto de molibdênio.

Os padrões de raios x das amostras de Astaloy 85Mo com adição de bissulfeto de molibdênio com diferentes composições (2, 4, e 8)% p. de MoS_2 são apresentados na Figura 4.46. Note-se que as misturas com menor porcentagem de MoS_2 (2 e 4)%p. foram acrescentados nesta análise, para comparação do efeito da adição do MoS_2 nas fases formadas no compósito. As análises do padrão de DRX da matriz indicaram uma fase com estrutura cúbica de corpo centrado que corresponde à ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) (PDF-01-087-0722). A adição de um baixo teor de 2 %p. de MoS_2 envolve a formação de uma fase adicional de Fe-S (PDF-01-080-1027) e uma possível presença da fase Fe_3Mo (PDF-00-009-0297). A maior adição de MoS_2 (4 e 8) %p. aumentou a intensidade das fases de Fe-S e Fe_3Mo , assim como indicou uma ligeira presença de FeMo_3S_4 (01-071-1897).

A composição química das fases secundárias na amostra de Astaloy 85Mo com adição de 4 %p. grafite e 4 %p. de MoS_2 foi determinada por meio de perfis de WDS em diferentes pontos através das interfaces sulfeto de ferro/matriz e grafite/matriz

(Figura 4.47). Na microestrutura deste compósito é observada a presença da fase cinza com morfologia irregular, que corresponde à fase FeS (Figura 4.47(a)), e apresenta uma relação atômica de Fe para S próximo a 1. Este resultado confirma que esse compósito também apresentou a decomposição do pó de MoS₂ para FeS durante a sinterização. Adicionalmente, uma baixa percentagem atômica de Mo elementar indicou que outros sulfetos mistos de Fe-Mo-S podem também ter se formado. Essa relação atômica foi similar na região da interface FeS/matriz. O carbono elementar também foi detectado na região da interface, o que indica possível enriquecimento de carbono na matriz de aço quando comparado com o aço Astaloy 85Mo sem adição. A respeito disso, um carbetto rico em ferro com uma composição atômica aproximada de 3:1 de Fe para C parece ter-se formado nessa região interfacial (medição 5 na Figura 4.47(a) e medição 3 na Figura 4.47(b)). Da análise de composição química através da interface grafite/matriz (Figura 4.47(b)), a composição de carbono e a morfologia observada na imagem MEV confirmam que esses reservatórios estão compostos de aglomerados de partículas de grafite. Compostos de sulfetos de ferro podem ser formados na interface grafite/matriz, pois foi observado uma maior presença de enxofre nessa região. A dispersão das fases através de toda a microestrutura do compósito indica uma elevada heterogeneidade na composição nas diferentes regiões interfaciais e na matriz, pela difusão de elementos como Mo, S e C, o que pode ter um efeito na formação das segundas fases, que aumentam a dureza deste compósito.

Figura 4.47 - Análises de perfil de composição WDS das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo + 4 %p. grafite + 4 %p. MoS₂. (a) linha perfil 1: através da interface matriz aço/partícula sulfeto de ferro, (b) linha perfil 2: através da interface matriz de aço/partícula de grafite. As linhas pontilhadas são para mostrar a tendência.

Algumas características volumétricas e superficiais das amostras sinterizadas estão resumidas na Tabela 4.5. A densidade da amostra de aço Astaloy 85Mo atingiu 99% da densidade teórica (7,85 g.cm⁻³), o que demonstra a eficiência da técnica de SPS em produzir materiais de elevada densidade. Pode-se observar que a adição de grafite e bissulfeto de molibdênio diminui a densidade aparente dos compósitos de Astaloy 85Mo sinterizados. Quando comparados os três compósitos sinterizados, a amostra de Astaloy 85Mo + 4 %p. grafite + 4 %p. MoS₂ apresentou uma densidade intermediária entre os outros dois compósitos de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite e Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂. A adição do lubrificante sólido de grafite, que é de menor densidade (2,25 g.cm⁻³), provavelmente contribui à produção do compósito com a menor densidade, entre as diferentes amostras estudadas. Esse resultado pode ser também relacionado com a baixa sinterabilidade das partículas de grafite como

tem sido relatado em trabalhos anteriores (Su et al., 2017) e suportado pelos resultados de porosidade na Figura 4.48. Uma baixa fração de poros arredondados foram observados na amostra de Astaloy 85Mo (Figura 4.48(a)), o que explica a maior densidade da amostra sinterizada. No entanto, para as duas amostras com a adição de grafite (Astaloy 85Mo + 8% p. grafite e Astaloy 85Mo + 4% p. MoS₂ + 4% p. grafite) as partículas de grafite aparecem aglomeradas dentro dos reservatórios formados entre os grãos da matriz (Figura 4.48(c) e Figura 4.48(d)). Uma observação detalhada por MEV indicou que houve um destacamento parcial do grafite da região interna dos reservatórios, o que foi considerado como evidência da baixa sinterabilidade entre as partículas de grafite (Figura 4.48(d)). Adicionalmente, os baixos valores e as pequenas diferenças entre as porosidades das amostras (Figura 4.48(e)) indicaram que a redução da densidade das amostras que contém grafite pode ser associada com a menor densidade teórica do carbono e presença de poros entre as partículas de grafite contidas dentro dos reservatórios. Por outro lado, como foi descrito previamente, para a amostra de Astaloy 85Mo + 8% MoS₂, a difusão de Mo ou S dentro da matriz durante a sinterização, para formação do sulfeto de ferro, pode ser a causa de uma maior adesão química interfacial com a matriz e, portanto, contribui com a formação de compósitos de maior densidade e menor porosidade, quando comparado com os compósitos que contêm grafite. Algumas partículas de sulfeto com destacamento podem causar uma pequena diminuição da densidade quando comprado com as amostras de Astaloy 85Mo sem adição.

Tabela 4.5 - Medições de densidade, dureza, e rugosidade superficial das amostras sinterizadas. Densidade aparente (ρ_a), dureza Vickers (HV), desvio do plano médio de rugosidade (Sa), e desvio quadrático médio da superfície (Sq).

Amostra	ρ_a (g.cm ⁻³)	H (HV _{0,2})	Sa (μ m)	Sq (μ m)
Astaloy 85Mo	7,64 ± 0,14	139,17 ± 0,54	0,018 ± 0,03	0,023 ± 0,07
Astaloy 85Mo +8 %p. MoS ₂	7,50 ± 0,06	208,74 ± 6,37	0,022 ± 0,02	0,039 ± 0,09
Astaloy 85Mo +8 %p. grafite	7,07 ± 0,19	191,78 ± 6,40	0,162 ± 0,04	0,239 ± 0,06
Astaloy 85Mo +4 %p. MoS ₂ + 4 %p. grafite	7,24 ± 0,25	317,45 ± 7,68	0,105 ± 0,03	0,209 ± 0,01

Figura 4.48 - Porosidade das amostras sinterizadas. Imagens SE mostrando os poros nas amostras de (a) Astaloy 85Mo (Ast), (b) Ast.+ 8 %p. MoS₂ (AstM), (c) Ast.+ 8 %p. grafite (AstG), (d) Ast.+ 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite (AstP) e (e) fração de poros. As setas brancas indicam os poros.

Em relação às propriedades mecânicas das amostras sinterizadas, a Tabela 4.5 indica que a incorporação dos dois lubrificantes sólidos aumentou significativamente a dureza do aço Astaloy 85Mo. A formação dos compostos de FeS e Fe₃Mo durante a sinterização promoveu o endurecimento por segunda fase da amostra de Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂. A adição de grafite produz endurecimento do compósito pelo enriquecimento de carbono na matriz, que aumenta as colônias de perlita e a formação de carbeto de ferro. O efeito sinérgico dos dois lubrificantes sólidos na dureza global do compósito foi observado pelo maior valor de dureza para a amostra de Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite, e associado com o endurecimento por segunda fase da matriz pela formação simultânea das duas diferentes fases (carbeto e sulfeto), quando comparado com os compósitos com adição de cada lubrificante sólido que apresenta a formação de cada fase separadamente.

A adição das partículas de lubrificante sólido produziu superfícies com maiores valores de rugosidade Sa e Sq em comparação com o aço Astaloy 85Mo, em observação após preparação metalográfica. A adição de grafite teve um maior efeito

na rugosidade superficial quando comparado com o bissulfeto de molibdênio, o que pode estar relacionado com a maior capacidade do grafite de ser deformado e expulso da amostra durante o polimento. Maiores valores de rugosidade foram observados para as amostras de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite e para Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite, que também apresentaram os maiores valores de porosidade.

A Figura 4.49 apresenta, por meio de uma imagem SPM, a distribuição das indentações na microestrutura da amostra de Astaloy 85Mo com adição de MoS₂. Os valores de dureza e módulo reduzido dos microconstituintes são apresentados na Tabela 4.6. As indentações feitas na fase de FeS mostram um incremento da dureza com valores próximos com as colônias de perlita distribuídas na matriz (Tabela 4.6). A presença da fase sulfeto de maior dureza, quando comparado com a matriz, pode aumentar a dureza global dos compósitos de Astaloy 85Mo + 8%p. MoS₂ e de Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite, pela dispersão homogênea destas fases secundárias na matriz.

Figura 4.49 - Imagem SPM que mostra a matriz de indentações usando uma carga de 2 mN na microestrutura da amostra de Astaloy 85Mo + MoS₂ (a) partícula sulfeto de ferro e (b) interface ferrita-perlita.

Tabela 4.6 - Dureza e módulo de Young reduzido dos diferentes microconstituintes do compósito Astaloy 85Mo + MoS₂

Região	H (GPa)	E _r (GPa)	Medição número
Ferrita (matriz)	2,46 ± 0,46	185,95 ± 5,98	17, 18, 19, 21, 22, 25
Perlita (matriz)	3,56 ± 0,42	189,89 ± 0,98	1,3,45,8,12,16,20,23,24
Sulfeto de ferro (FeS-fase secundária)	3,94 ± 0,38	193,05 ± 9,38	6, 7, 10, 15

4.4.2 Comportamento tribológico dos materiais consolidados de Astaloy 85Mo com adição de lubrificante sólido

Na Figura 4.50 é observada a evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para cada amostra sinterizada, contra uma esfera de aço AISI 52100 para as diferentes cargas de 5, 10 e 20 N. As curvas das diferentes amostras apresentam um período de *running in* menor que 10 m e a seguir um período estacionário até o final da distância total de deslizamento. A amostra de Astaloy 85Mo com adição de grafite apresentou o menor valor de coeficiente de atrito médio (0,18) e as menores flutuações durante o período estacionário, o que indica provavelmente o desenvolvimento de uma camada de baixo atrito na trilha de desgaste. Esse comportamento foi similar para os três valores de carga normal (Figura 4.50 e Figura 4.51). Valores similares de coeficiente de atrito para materiais baseados em grafite e para revestimentos de grafite têm sido reportados em diferentes pesquisas (Bin et al., 2010; Hai-dou et al., 2005; Kolluri; Ghosh; Bijwe, 2009).

Para a amostra de Astaloy 85Mo com adição de bissulfeto de molibdênio, o valor do coeficiente de atrito aumentou com o aumento da carga normal, assim como observaram-se maiores flutuações do coeficiente de atrito. Estas flutuações podem estar relacionadas à transferência dos produtos de desgaste da superfície composta da matriz ferrosa e sulfetos de ferro. Os valores de coeficiente de atrito médio obtidos foram de 0,39 na menor carga de 5 N, de 0,52 em 10 N e o maior valor, de 0,65, em 20 N. Para este compósito, os sulfetos de ferro mais duros que a matriz, assim como os óxidos, provavelmente incrementaram o componente de abrasão, o que pode

explicar o maior atrito em comparação com a amostra de aço sem adição. Com os maiores valores de carga aplicada de 10 N e 20 N, o coeficiente de atrito médio da amostra de Astaloy 85Mo com adição de MoS₂ foi maior que para o aço Astaloy 85Mo sem adição (Figura 4.51).

O coeficiente de atrito da amostra de Astaloy 85Mo com adição de 4 %p. MoS₂ e 4 %p. grafite na menor carga, de 5 N, exibiu um coeficiente de atrito baixo até uma distância de 40 m, similar à amostra com adição só de grafite. Após essa distância, o coeficiente aumentou até um valor de aproximadamente 0,42. Nas maiores cargas de 10 N e 20 N o incremento do coeficiente de atrito foi gradual ao longo de toda a distância de deslizamento, com valores entre 0,28 e 0,45. Inicialmente (até uma distância aproximada de 20 m), o coeficiente de atrito atingiu valores tão baixos quanto os da amostra com adição só de grafite, e após uma distância de 50 m o coeficiente de atrito aumentou, mas mantendo-se em valores menores que os valores da amostra de Astaloy 85Mo.

A coexistência de diferentes eventos durante o contato para o compósito, envolvidos na formação de um filme superficial de baixo atrito, como também pela maior presença de produtos de desgaste da matriz de ferro e sulfetos de ferro com a maior distância de deslizamento, podem explicar o comportamento do coeficiente de atrito médio durante o ensaio completo. No entanto, o coeficiente de atrito desta amostra se incrementou com a carga aplicada, mas esse efeito não foi tão significativo quanto na amostra de Astaloy 85Mo sem adição, pois a maior transferência de grafite ajuda com o suporte da carga e diminui o efeito de formação de óxidos da matriz.

Figura 4.50 - Curvas de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para as amostras sinterizadas após ensaios de deslizamento usando diferente carga aplicada de 5 N, 10 N e 20 N.

Figura 4.51 - Curvas de coeficiente de atrito médio para as amostras sinterizadas após ensaios de deslizamento nos diferentes valores de carga aplicada.

Na Figura 4.52 são apresentas as topografias e os perfis 3D da seção transversal das superfícies de desgaste obtidas após ensaios de deslizamento usando uma carga normal de 20 N. A superfície desgastada da amostra de Astaloy 85Mo (Figura 4.52(a)) exibiu uma morfologia rugosa, na qual sulcos de abrasão são evidentes. Adicionalmente, foi observada formação de proa nas bordas dos sulcos, associadas com deformação plástica e remoção de material. A amostra de aço Astaloy 85Mo também exibe a trilha de desgaste mais larga e com a maior relação de pico a vale entre as diferentes amostras ensaiadas. Para amostra de Astaloy 85Mo com adição de MoS_2 , diferentes sulcos paralelos na direção de deslizamento foram observados na trilha de desgaste (Figura 4.52(b)). Esses sulcos podem ter se formado pela ação de produtos abrasivos gerados durante o deslizamento. A trilha de desgaste da amostra com adição de grafite é pouco visível (Figura 4.52(c)), o que indica menor desgaste para esta amostra. Adicionalmente, das análises do perfil da seção transversal, a trilha de desgaste parece estar parcialmente coberta por uma camada e, portanto, a distribuição das alturas da rugosidade parece ser assimétrica, com picos de altura significativa quando comparado com os vales. Os resultados na Figura 4.52(c) podem explicar os baixos valores de coeficiente de atrito destas amostras (Figura 4.50). A topografia 3D e o perfil da seção transversal da amostra de Astaloy com adição de 4 %p. grafite +4 %p. MoS_2 na Figura 4.52 (d) apresentam uma morfologia mista entre as amostras que contêm grafite e as amostras que contem MoS_2 . Os sulcos de abrasão, observados na amostra de Astaloy 85Mo com adição de MoS_2 , são também visíveis na Figura 4.52 (d), e a largura da trilha de desgaste foi intermediária entre os valores das amostras de Astaloy 85Mo com adição de grafite e as amostras com adição de MoS_2 .

Figura 4.52 - Topografia 3D e perfis da seção transversal das superfícies desgastadas dos compósitos sinterizados após dos ensaios de deslizamento usando uma carga aplicada de 20 N (a) Astaloy 85Mo, (b) Ast.+ 8 %p. MoS₂, (c) Ast. + 8 %p. grafite e (d) Ast. + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite.

Na Figura 4.53(a) são apresentadas imagens de microscopia ótica das superfícies de desgaste das esferas de aço AISI 52100, obtidas após os ensaios de deslizamento realizados usando uma carga aplicada de 20 N. As análises por EDS sugerem a presença de óxidos e sulfetos sobre a superfície de desgaste da esfera que foi ensaiada contra a amostra de Astaloy 85Mo + MoS₂. Estes materiais foram provavelmente transferidos dos discos para a superfície da esfera (Figura 4.53(b)). Considerando o diâmetro da calota de desgaste, a esfera que foi ensaiada contra os discos de Astaloy 85Mo com adição de grafite parece sofrer a menor perda de material, enquanto as esferas contra as amostras de Astaloy 85Mo e Astaloy 85Mo + MoS₂ apresentaram valores elevados e comparáveis de desgaste.

Figura 4.53 – (a) imagens por microscopia ótica digital das esferas de AISI 52100 após deslizamento com uma carga de 20 N contra as amostras sinterizadas e (b) mapa EDS da superfície da esfera de AISI 52100 contra Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂. “SD” indica direção de deslizamento.

Os coeficientes de desgaste médio das amostras sinterizadas e das esferas são observados na Figura 4.54. Para as amostras de Astaloy 85Mo, os valores calculados de k , e os valores para o contracorpo, incrementaram com a carga aplicada. A menor

dureza do disco de aço Astaloy 85Mo, quando comparado com as esferas de AISI 52100, resultaram em um valor elevado de coeficiente de desgaste destas amostras sinterizadas em todos os valores de carga. Para as amostras de aço Astaloy 85Mo com adição de MoS₂, o coeficiente de desgaste dos discos sinterizados foi similar nas cargas de 5 N e 10 N e incrementou na maior carga, de 20 N. No caso das esferas, o coeficiente de desgaste aumentou com os valores de carga aplicada. O endurecimento pela formação de segundas fases mais duras (sulfetos de ferro) pode ter reduzido os fenômenos de desgaste por deformação plástica superficial, o que resulta em um menor coeficiente de desgaste da amostra sinterizada de Astaloy 85Mo + MoS₂, quando comparada com o Astaloy 85Mo sem adição, em todas as cargas aplicadas. Adicionalmente ao endurecimento da matriz pela difusão de carbono (possível presença de carbeto de ferro), predominou a formação de uma camada de carbono protetiva interfacial que aumentou a resistência ao desgaste dos discos de Astaloy 85Mo + grafite e dos contracorpos correspondentes. Aparentemente, a carga aplicada não influenciou no coeficiente de desgaste das amostras de Astaloy 85Mo + grafite, provavelmente devido à maior transferência de grafite na interface de deslizamento com as maiores pressões de contato (Xu et al., 2016). O coeficiente de desgaste dos discos sinterizados de Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite incrementou em relação aos discos de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite, mas foi significativamente menor que os valores das amostras de Astaloy 85Mo.

Figura 4.54 - (a) coeficiente de desgaste médio das amostras sinterizadas e (b) coeficiente de desgaste médio das esferas de aço AISI 52100 usadas como contracorpos.

Na Figura 4.55 são apresentadas as morfologias das superfícies de desgaste das amostras sinterizadas, após os ensaios de esfera sobre disco no maior valor de carga aplicada (20 N). A superfície da trilha de desgaste da amostra de Astaloy 85Mo (Figura 4.55(a)) exibiu destacamento de material, deformação plástica e sulcos profundos. A presença de grandes regiões de óxidos no interior da trilha foi confirmada por análises EDS, pela distribuição do oxigênio dentro da trilha nos mapas elementares apresentados na Figura 4.56(a). As análises MEV da superfície de desgaste das amostras de Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂ (Figura 4.55(b)) confirmaram a formação de riscos paralelos e, baseado nas análises EDS (Figura 4.56(b)), revelam regiões pequenas de óxidos espalhadas por toda a trilha de desgaste. Para as amostras de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite, é observada a formação de um filme fino

(Figura 4.55(c)). Uma quantidade menor de destacamento de material, a ausência de deformação plástica superficial e a presença de riscos de pouca profundidade sugerem a formação de um tribofilme de carbono com características protetoras. A superfície de desgaste das amostras de Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite parece estar parcialmente coberta por um tribofilme de maior espessura (Figura 4.55(d)). Além disso, sulcos por efeito de abrasão são observados na imagem MEV. Provavelmente, a camada interfacial é uma mistura composta de óxidos, sulfetos e grafite. Evidências adicionais da composição química desta camada são discutidas na seção de análises por espectroscopia Raman.

Figura 4.55 - Imagens MEV da morfologia das superfícies de desgaste das amostras sinterizadas após ensaios de deslizamento usando uma carga aplicada de 20 N. (a) Astaloy 85Mo, (b) Ast.+ 8 %p. grafite, (c) Ast.+ 8 %p. MoS₂ e (d) Ast.+ 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite.

Figura 4.56 - Análises EDS das superfícies de desgaste das amostras sinterizadas (a) Astaloy 85Mo, e (b) Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂.

Na Figura 4.57, as imagens MEV mostram a formação de um tribofilme baseado em carbono durante ensaios de deslizamento das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo com adição de grafite. Baseado nas observações das superfícies de desgaste, as partículas livres de grafite foram extrudadas e expulsas dos reservatórios originais (Figura 4.57(a)) e, subsequentemente, foram espalhadas pelo efeito do deslocamento do contracorpo, para produzir ilhas finas ao redor dos reservatórios iniciais de carbono (lado direito na Figura 4.57(b)). Com a maior distância de deslizamento, essas ilhas finas coalescem para formação de um tribofilme que cobre uma maior área de contato (lado esquerdo na Figura 4.57(b)).

Figura 4.57 - Imagens MEV da formação do tribofilme de grafite sobre a superfície de desgaste de Astaloy 85Mo + grafite usando uma carga de 10 N (a) imagem SE da expulsão do grafite do reservatório para a região de um tribofilme e (b) imagem BSE que mostra a formação de ilhas finas de grafite após 20 m de distância.

Imagens FIB da seção transversal das trilhas de desgaste foram geradas para obter informação dos fenômenos de desgaste por deslizamento das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite e Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂. Para as amostras de Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite (Figura 4.58(a)), as análises por FIB da seção transversal mostraram que a partícula de grafite foi extrudada em direção à superfície, como também foi observada uma mudança da microestrutura subsuperficial na camada transformada tribologicamente (TTS: *tribologically transformed layer*) (Shockley et al., 2014; Zhang; Descartes; Chromik, 2019). Essa camada subsuperficial contém grãos refinados, grãos com elevada deformação e partículas de grafite que são extrudadas próximas à superfície. A deformação mecânica subsuperficial e a extrusão do grafite contribuíram para a formação do tribofilme rico em carbono nas amostras de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite e Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite.

Para as amostras de Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂, a extrusão da partícula de sulfeto de ferro foi também observada pela imagem FIB da seção transversal da trilha de desgaste (Figura 4.58(b)). Observou-se, também, uma região com deformação e grãos com refinamento próximos à superfície. Apesar da transformação do

lubrificante sólido de MoS_2 durante a sinterização, a fase FeS exibe alguma plasticidade, como a matriz, o que explica sua capacidade para ser extrudada durante os ensaios de deslizamento. No entanto, a maior dureza das partículas de FeS , quando comparadas com a matriz de aço, e a forte adesão interfacial FeS /matriz promoveu a fratura da partícula e limitou sua capacidade de ser expulsa e espalhada sobre a interface de contato.

Figura 4.58 - Imagem FIB da seção transversal da trilha de desgaste em uma carga de 10 N que mostra a microestrutura da sub-superfície e a extrusão do lubrificante sólido dos compósitos sinterizados (a) Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS_2 + 4 %p. grafite e (b) Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS_2 .

A Figura 4.59 apresenta os sulcos de riscamento pela ação de um indentador com ponta de diamante sobre as amostras de Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂ e Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite. O indentador atravessou as partículas de sulfeto de ferro (Figura 4.59(a)) e um reservatório de grafite (Figura 4.59(b)). A forte adesão entre a matriz de aço e a fase de sulfeto de ferro foi confirmada, pois as partículas permaneceram aderidas à matriz durante o riscamento (Figura 4.59(a)). A morfologia do sulco indicou que durante o riscamento dominou o modo de microsulcamento, que foi evidenciado pela deformação plástica da matriz e ausência de trincas dentro e nas bordas do sulco. Uma redução do coeficiente de atrito foi também observada quando o indentador atravessou as partículas de sulfeto de ferro e o reservatório de grafite. No entanto, essa redução foi mais significativa para o reservatório de grafite [região 2 na Figura 4.59(b)]. O incremento do coeficiente de atrito quando o indentador saiu da região da partícula de carbono [região 3 na Figura 4.59(b)] pode ser associado com uma maior força requerida para superar as partículas de carbono acumuladas na frente da ponta do indentador. Além disso, a compressão e cisalhamento gerados pelo efeito do indentador sobre as partículas de grafite causaram extrusão e espalhamento visível das partículas de grafite, para fora da direção e na direção do deslocamento do indentador, como indicado na Figura 4.59(b). A capacidade das partículas de grafite de serem extrudadas e espalhadas propiciam o desenvolvimento de um tribofilme de baixo atrito durante os ensaios de deslizamento das amostras sinterizadas de Astaloy 85Mo +4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite e Astaloy 85Mo +8 %p. grafite.

Figura 4.59 - Ensaio de riscamento para avaliação da capacidade de espalhamento dos lubrificantes sólidos nos compósitos sinterizados (a) Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂ e (b) Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite.

Imagens FE-MEV da seção transversal da trilha de desgaste das amostras de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite após os ensaios de desgaste usando diferentes cargas são apresentadas na Figura 4.60. Pode-se observar que a espessura do tribofilme aumentou com a carga aplicada. Xu et al. (2016) verificaram que com maior carga aplicada a deformação equivalente incrementa a fração volumétrica extrudada do lubrificante sólido e desta forma aumenta-se a espessura do filme transferido. Como a espessura do tribofilme não é uniforme, foi calculada uma espessura equivalente δ_{eq} como definida na Equação (22) (Tang et al., 2014):

$$\delta_{eq} = \Sigma S / \Sigma L \quad (22)$$

onde δ_{eq} , S , e L são a espessura equivalente, a área da seção transversal e o comprimento da seção transversal do tribofilme, respectivamente. A espessura δ_{eq} do tribofilme obtidas na carga de 5 N foi de $(1,09 \pm 0,20 \mu\text{m})$, na carga de 10 N foi de $(1,65 \pm 0,37 \mu\text{m})$, e na carga de 20 N de $(1,77 \pm 0,43 \mu\text{m})$. O grafite transferido para o tribofilme influenciou para um baixo valor de coeficiente de atrito em todas as cargas aplicadas para as amostras de Astaloy 85Mo + grafite, como foi apresentado na Figura 4.51. No entanto, não foi observada uma relação entre a maior espessura do tribofilme com a diminuição do coeficiente de atrito. Segundo Rohatgi; Ray e Liu (1992) quando é adicionado um nível de volume crítico de grafite, de aproximadamente 20 %vol. (~10 %p.) em compósitos de matriz metálica, o coeficiente de atrito converge para um valor, de 0,2, que é próximo dos coeficientes de atrito obtidos com grafite puro, em condições de deslizamento, independente da composição da matriz. Esse efeito do volume crítico de adição de grafite foi observado também em ensaios de pino sobre anel usando uma carga de 100 N para compósitos de matriz de cobre com adição de 20 % vol. grafite (Kováčik et al., 2008). Neste trabalho, foi selecionado uma adição de 8 %p. grafite (equivalente a 18 %vol.) próximo ao valor crítico de 20 %vol. grafite reportado na literatura. O coeficiente de atrito de 0,18 foi similar nas cargas selecionadas, o que demonstra que foi formado um tribofilme com uma espessura suficiente para prevalecer o coeficiente de atrito produzido pela presença de grafite.

Figura 4.60 - Imagem FE-MEV da seção transversal do tribofilme dentro da trilha de desgaste nas diferentes cargas de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 20 N.

Na Figura 4.61 é observado um mapa de intensidade por cores, obtido por espectroscopia Raman, e sobreposto a uma imagem de microscopia óptica numa região da superfície de desgaste. Este mapa de Raman foi gerado após os ensaios de deslizamento de uma amostra de Astaloy 85Mo +8 %p. grafite usando uma carga de 10 N. O objetivo da figura é contribuir para uma identificação precisa dos produtos de desgaste que podem ter se formado na interface de contato. A escala de cores no mapa de Raman da Figura 4.61 (a) descreve uma faixa de intensidades, menores intensidades (cor azul) e maiores intensidades (cor vermelho), do pico de carbono normalizado que corresponde à banda D. Portanto, as intensidades são equivalentes à concentração do carbono. Os espectros Raman foram tomados nas regiões 1, 2 e 3 (Figura 4.61(b)), no interior do mapa de intensidade de cores (Figura 4.61(a)) que equivale à concentração de carbono dentro da trilha de desgaste. Essas análises mostram a ocorrência de duas bandas que são típicas de materiais baseados em grafite (Tuinstra; Koenig, 1970). Os espectros Raman das regiões 1 e 2 apresentam a

banda G que foi identificada próximo a 1570 cm^{-1} e representa a hibridação sp^2 do carbono (p. ex., grafite). A banda D, em aproximadamente 1340 cm^{-1} , foi também identificada nas três regiões analisadas e está associada com carbono desordenado (Ferrari et al., 2004). É importante especificar que existem outras características influenciadas pela desordem estrutural. Das análises do espectro Raman na região 3 (maior concentração de carbono), parece que a banda G apresenta um deslocamento para maiores frequências (*blue shift*) de 1570 cm^{-1} a 1595 cm^{-1} , que podem estar associados com uma maior distorção da estrutura cristalina do grafite (Kudin et al., 2008). Adicionalmente, a relação de intensidades dos picos D e G $[I(D)/I(G)]$ da região 3 foi maior que as da região 2. Esse incremento na razão de intensidade pode ser relacionado com a redução do tamanho de cristalito e tendência à amorfização (Ferrari et al., 2004; Tuinstra; Koenig, 1970)

As bandas do grafite e as características da desordem estrutural observadas nos espectros Raman (região 3, Figura 4.61(b)) são associadas possivelmente à deformação plástica das partículas de grafite e com a formação do tribofilme durante o processo de deslizamento. Dessa forma, foi confirmado que o tribofilme formado durante os ensaios de desgaste por deslizamento da amostra de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite foi composto principalmente de grafite policristalino desordenado, confirmado pela presença das bandas D e G. O deslocamento da banda G, assim como um incremento na relação $I(D)/I(G)$ pode ser experimentalmente ligado ao espalhamento das partículas de grafite, que induz a deformação e distorção da estrutura durante o deslizamento. Características do tribofilme podem ser também deduzidas pelas análises por MEV, FIB e riscamento (Figura 4.57, Figura 4.58 e Figura 4.59). A capacidade de espalhamento superficial do tribofilme de grafite pode estar associada com a formação de uma camada interfacial de baixa resistência ao cisalhamento, que evidencia sua importância na redução do coeficiente de atrito, com valores próximos a 0,18.

Figura 4.61 - Composição química do tribofilme de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite após deslizamento usando uma carga de 10 N (a) imagem MO da trilha de desgaste combinada com um mapa de intensidade Raman que mostra a distribuição de carbono e (b) espectros Raman de três diferentes regiões dentro da trilha de desgaste.

A Figura 4.62 mostra os espectros Raman de diferentes regiões dentro da trilha de desgaste das amostras de Astaloy 85Mo + 4 %p. grafite + 4 %p. MoS₂. A imagem de microscopia óptica da trilha de desgaste está amostrada na Figura 4.62(a) e revela a formação de uma camada sobre uma ampla região da trilha de desgaste. Essa camada foi composta de uma mistura de grafite desordenado com óxidos de ferro, conforme ao espectro Raman tomado na região 1 (Figura 4.62(b)). Dentro da trilha de desgaste, regiões livres de tribocamadas parecem ter sofrido tribo-oxidação, pois os respectivos espectros Raman apresentam as bandas características de hematita (α -Fe₂O₃) em 223, 292, 410, 498, 612 e 1304 cm⁻¹, assim como de magnetita (Fe₃O₄) em 313,

540 e 667 cm^{-1} [região 3 na Figura 4.62(b)] (Faria, 1997; Thibeu; Brown; Heidersbach, 1978). A origem destes óxidos pode ser atribuída à reação triboquímica da matriz de aço e partículas de FeS (Guowei et al., 1993; Watanabe et al., 2000) com a atmosfera circundante. A possível reação de oxidação pode ser expressa da seguinte forma (Watanabe et al., 2000):

$$\Delta H_{298}^0 = -574 \text{ kJ/mol}$$

A formação destes óxidos no tribofilme foi predominante no incremento do coeficiente de atrito para valores próximos de 0,37. Quando são comparados com as amostras de Astaloy 85Mo + grafite, a menor capacidade dos sulfetos de serem espalhados sobre uma região ampla da interface de contato é um fator adicional que pode ter contribuído no incremento do atrito das amostras de Astaloy 85Mo + 4 %p. grafite + 4 %p. MoS₂. No entanto, a literatura (Liu et al. (2017)) apresenta relatos de um baixo coeficiente de atrito para aços de maior teor de elementos de liga ensaiados em elevadas temperaturas de deslizamento. Esses resultados foram associados com uma melhoria na capacidade das partículas de FeS para serem deformadas e espalhadas na maior temperatura, para formação de um filme lubrificante sobre a superfície do contato.

Figura 4.62 - Composição química do tribofilme do compósito de Astaloy 85Mo + grafite + MoS₂ após ensaios de deslizamento usando uma carga de 10 N (a) imagem microscopia ótica da trilha de desgaste numa região do tribofilme e fora deste, (b) espectros Raman de duas diferentes regiões dentro da trilha de desgaste.

A Figura 4.63 compara o processo de formação das diferentes tribocamadas durante os ensaios de deslizamento a seco, para as amostras de aço Astaloy 85Mo sem adição e os compósitos com adição dos lubrificantes sólidos, de grafite e bissulfeto de molibdênio. O efeito da deformação plástica na microestrutura, e na formação de um tribofilme de baixo atrito, dependem das partículas adicionadas na matriz metálica. Na primeira fase de deslizamento (estágio I, na Figura 4.63), a deformação plástica na interface de contato é induzida pelos esforços compressivos e de cisalhamento em regiões subsuperficiais próximas à superfície de desgaste. As fases formadas dos lubrificantes sólidos de MoS₂ e grafite adicionadas ao aço Astaloy 85Mo são também deformadas junto com a matriz ferrosa, na direção da superfície, para formação de uma camada superficial deformada ou TTS. No estágio II, as fases secundárias foram extrudadas, mas exibem diferente capacidade para ser espalhadas

na superfície, o que tem um efeito direto na formação ou não de um tribofilme contínuo na superfície. As fases secundárias de FeS, na amostra de aço Astaloy 85Mo com adição de MoS₂, exibem uma capacidade restrita para serem espalhadas na interface do contato, e evoluíram para óxidos de ferro pelo desgaste da matriz com as maiores distâncias de deslizamento. Desta forma, a camada mista superficial para as amostras com adição de MoS₂ foi caracterizada por uma mistura dos óxidos de ferro e sulfetos de ferro, que não oferece boas capacidades lubrificantes para a proteção contra o desgaste. Em contraste, as partículas de grafite nas amostras de Astaloy 85Mo com adição de grafite têm a capacidade de ser facilmente expulsas e espalhadas na superfície, o que permite a formação de um tribofilme com excelentes propriedades lubrificantes. A amostra de Astaloy 85Mo com adição da mistura de lubrificante sólidos, p. ex. de grafite e MoS₂, produz uma microestrutura com combinação das duas fases, com os reservatórios de grafite e os sulfetos de ferro. Para esse compósito existe uma competição entre a capacidade lubrificante do grafite e a abrasão produzida pelos óxidos e sulfetos na superfície produzindo uma camada mista (estágio II).

Figura 4.63 - Representação esquemática das diferenças nas tribocamadas entre o Astaloy 85Mo quando comparado com os compostos com adição dos lubrificantes sólidos de grafite e de bissulfeto de molibdênio. As linhas tracelhadas vermelhas indicam a deformação.

4.5 Ensaios de tribometria com visualização in situ para estudo dos fluxos de partículas e sua influência no coeficiente de atrito

A adição de partículas de diferente natureza usadas neste trabalho, p. ex. lubrificante sólido e partículas duras, podem modificar as características do terceiro corpo no contato durante os ensaios de deslizamento. A transferência de terceiro corpo, para formação de um tribofilme ou como partículas duras abrasivas, pode acontecer em diferentes eventos ao longo de um ensaio de desgaste, e estão relacionadas com as transições no coeficiente de atrito. Ensaios de deslizamento com

observação in situ permitem a observação e comparação entre os diferentes materiais sinterizados.

Na Tabela 4.7 são apresentadas as propriedades dos pinos usados nos ensaios in situ. Conforme os resultados obtidos é possível confirmar a reprodutibilidade do método de sinterização por SPS, na obtenção dos pinos com densidades e durezas próximas aos discos sinterizados usados para os ensaios de esfera sobre disco. Comprovou-se o efeito da adição das partículas de reforço de carbeto e lubrificantes sólidos na formação de segundas fases que aumentaram a dureza dos compósitos, quando comparado com o aço Astaloy 85Mo sem adição. Adicionalmente, a adição de grafite de menor densidade teórica ($2,30 \text{ g.cm}^{-3}$) resultou na amostra sinterizada com a menor densidade aparente.

Tabela 4.7 – Densidade e dureza dos diferentes pinos sinterizados usados nos ensaios in situ.

Material pino	Densidade (g.cm^{-3})	Dureza (HV_{10})
Astaloy85Mo	$7,66 \pm 0,37$	$136,44 \pm 0,24$
Ast. + 5 %p. grafite	$7,15 \pm 0,35$	$189,33 \pm 2,15$
Ast.+ 5 %p. MoS_2	$7,55 \pm 0,29$	$212,04 \pm 2,43$
Ast.+ 10 %p. WC	$8,23 \pm 0,25$	$310,10 \pm 6,14$

Na Figura 4.64 são apresentadas as curvas de coeficiente de atrito dos ensaios de pino sobre disco com visualização in situ, para os diferentes materiais sinterizados. Nas curvas de coeficiente de atrito, quatro distâncias de deslizamento foram indicadas para descrever os eventos mais representativos para cada material. Esses eventos foram selecionados baseado em dois critérios: (1) pelas flutuações das curvas de coeficiente de atrito ou, (2) da identificação dos mecanismos de terceiro corpo durante a distância total de deslizamento. Apesar dos ensaios in situ nesta seção terem sido feitos com mudança do material do contracorpo para vidro, de forma semelhante aos resultados dos ensaios de esfera sobre disco nas seções anteriores as curvas de coeficiente de atrito exibiram de forma geral um curto período de *running in* (nos primeiros 10 m de deslizamento) e transição para um único regime estacionário. Nas Figura 4.65 e Figura 4.66 são apresentadas as imagens

por microscopia óptica dentro do contato correspondentes a cada instante selecionado nas curvas de coeficiente de atrito.

A curva de coeficiente de atrito para o Astaloy 85Mo (Figura 4.64 (a)) apresentou uma variação do coeficiente de atrito entre 0,2 - 0,6 durante todo o ensaio. No primeiro estágio da curva (evento a1 em 1,5 m), o coeficiente de atrito começa aumentar gradualmente pela primeira formação de partículas desgastadas Q_s . Essas partículas começam a se acumular na zona de entrada no sistema (evento a2 em 3 m) e a partir dessa distância o coeficiente de atrito flutua consideravelmente, pela maior magnitude dos fluxos Q_i na interface de contato. A presença de um sulco profundo (no evento a2) é evidência da deformação plástica na superfície da trilha. Após o evento a2, a magnitude dos fluxos que se formam e entram no sistema $Q_{s,i}$ são equivalentes à magnitude dos fluxos de partículas de desgaste que reingressam no sistema $Q_{w,r}$, atingindo o regime estacionário ($Q_{s,i} = Q_{w,r}$). No evento a3 (em 6,2 m), houve acúmulo excessivo de detritos que se espalharam também para a zona lateral do sistema, e a área desgastada da trilha aumentou. Esse processo continua até o final do ensaio, evidenciado por um incremento da área desgastada e partículas acumuladas na zona de entrada, como pode ser observado no último evento a4 (em 10 m). Por fim, para este sistema observou-se durante todo o ensaio deformação plástica e adesão das partículas na superfície da trilha de desgaste.

Na Figura 4.64(b), a amostra de Astaloy 85Mo + WC apresentou a maior flutuação e os maiores valores de coeficiente de atrito (0,18 - 1,0). A maior dureza para esta amostra resulta em um primeiro estágio do ensaio com um menor desgaste da superfície (evento b1 em 1,2 m), e um fluxo de partículas baixo até o evento b2. Após o evento b2, a maior magnitude dos fluxos Q_s , com incorporação das partículas duras de WC, resulta em um aumento súbito no coeficiente de atrito até valores de 0,7. Este processo de transferência de partículas abrasivas continua no evento b3 (em 7,6 m), onde se observa maior acúmulo de partículas nas zonas de entrada e lateral, e considerável desgaste abrasivo do contracorpo de vidro (verificado ex situ). Os

fluxos de partículas de desgaste Q_r são reinseridos no sistema como fluxos Q_i na interface de contato, e o coeficiente de atrito flutuou entre 0,4-0,8 (entre b_3 - b_4). No último evento b_4 , o coeficiente de atrito se estabilizou (em 0,65) e a abrasão do contracorpo foi mais evidente. Para este sistema, mesmo com a elevada formação de detritos do contracorpo e a transferência de partículas abrasivas de WC, a área desgastada do compósito foi menor quando comparada com a amostra de Astaloy 85Mo sem adição.

Para a amostra de Astaloy 85Mo + grafite a adição do lubrificante sólido resultou no menor coeficiente de atrito entre todas as amostras (entre 0,08-0,45). A transferência de partículas de grafite na superfície gerou um fluxo Q_s desde o começo do ensaio (evento c_1 em 1,7 m). A camada transferida do pino no contracorpo produz um coeficiente de atrito muito baixo, de 0,1, até uma distância de 5 m (evento c_2). Note-se que a magnitude dos fluxos de desgaste ejetados Q_w é muito baixa, pelo pouco desgaste da superfície do compósito. No evento c_3 (em 7,6 m), algumas regiões descobertas indicam ausência do filme de carbono transferido e, portanto, contato entre corpo e contracorpo, o que aumentou a área desgastada no último estágio do ensaio. Com a maior distância de deslizamento o coeficiente de atrito aumentou gradualmente até o evento c_4 . Após c_4 (em 10,8 m), o coeficiente de atrito se estabilizou em 0,4 e continuou se observando o filme transferido cobrindo a superfície do contracorpo. O deslizamento entre o filme transferido de baixo atrito e a superfície do primeiro corpo conservou o baixo coeficiente de atrito e desgaste durante todo o ensaio.

A amostra com adição de MoS_2 (Figura 4.64(d)) apresentou um incremento gradual do coeficiente de atrito entre 0,18 - 0,30 até uma distância de 3,5 m (antes do evento d_2). Observe-se na Figura 4.66(d), nos eventos d_1 (em 2 m) e d_2 (em 4,2 m) abrasão superficial da trilha, mas sem um acúmulo considerável de partículas de desgaste. Entre os eventos d_2 e d_3 observa-se um aumento nos fluxos internos Q_i que produzem maior abrasão no contracorpo, e uma maior amplitude na variação no

coeficiente de atrito (entre 0,2 - 0,7). No evento d4 (em 11,2 m), observa-se aumento da área de desgaste como também a magnitude dos fluxos internos Q_i , e dos fluxos $Q_{w,r}$ que são reinseridos no tribosistema. Para esta amostra o aumento gradual dos fluxos de partículas que produzem abrasão superficial do corpo e contracorpo contribuíram para o aumento do coeficiente de atrito. No entanto, a formação e acúmulo de partículas abrasivas foi menor quando comparado com o compósito com adição de partículas de WC e, portanto, houve menor desgaste abrasivo do contracorpo.

As curvas de coeficiente de atrito obtidas dos ensaios in situ permitiram uma melhor análise do estágio de *running in* dos diferentes materiais. No entanto, de forma similar aos ensaios ex situ, os mecanismos de atrito foram governados pelo efeito das propriedades macroscópicas dos compósitos sinterizados e pelo efeito das diferentes partículas de reforço na interface de contato.

Figura 4.64 - Curvas de coeficiente de atrito obtidas dos ensaios de tribometria para os diferentes materiais sinterizados: (a) Astaloy 85Mo, (b) Astaloy 85Mo + WC, (c) Astaloy 85Mo + grafite e (d) Astaloy 85Mo + MoS₂.

Figura 4.65 – Imagens in situ da superfície do pino que mostram a evolução do contato com a distância durante os ensaios de deslizamento a seco para as amostras (a) Astaloy 85Mo sem adição e (b) Astaloy 85Mo + WC. Nas imagens “SD” indica sentido de deslizamento.

Figura 4.66 - Imagens in situ da superfície do pino que mostram a evolução do contato com a distância durante os ensaios de deslizamento a seco para as amostras (c) Astaloy 85Mo + grafite e (d) Astaloy 85Mo + MoS₂. Nas imagens “SD” indica sentido de deslizamento.

Um esquema com a representação dos fluxos de partículas nos diferentes tribosistemas, que inclui as amostras usadas nos ensaios *in situ*, é apresentado na Figura 4.67. Evidenciou-se que a amostra de Astaloy 85Mo (Figura 4.67(a)) apresentou a maior formação de fluxos Q_i e $Q_{w,r}$ quando comparado com as amostras com adição de partículas. A maior deformação plástica subsuperficial do primeiro corpo (s_1) produziu endurecimento e fratura que promovem a maior formação de partículas Q_s . Essas partículas que são formadas depois circulam na interface (Q_i), e são reinseridas no tribosistema continuamente (Q_r). Os compósitos com adição de partículas apresentaram mecanismos mais superficiais, entre a interface (s_2 e s_4) e terceiro corpo (s_3), pelo endurecimento produzido por formação de segundas fases durante a sinterização. Com adição das partículas de WC (Figura 4.67(b)) a deformação plástica superficial é menor, de forma que a superfície se desgasta menos. No entanto, partículas de desgaste de maior dureza, que incluem os carbeto que se acumulam na entrada do sistema, geram maiores flutuações nas curvas de atrito (maiores fluxos $Q_{w,r}$). Para a amostra de Astaloy 85Mo com adição de grafite (Figura 4.67(c)) a formação de um filme transferido reduz o contato direto entre corpo e contracorpo e, portanto, a formação de partículas de desgaste (menor Q_s) durante um tempo considerável do ensaio. Desta forma, nesta amostra os fluxos Q_i e $Q_{w,r}$ foram de baixa magnitude.

A ausência de um filme transferido na amostra Astaloy 85Mo + MoS₂ (Figura 4.67(d)) produz destacamento das segundas fases de FeS e formação de partículas de óxidos pelo desgaste e deformação de partículas da superfície. Esta condição gera maiores fluxos Q_s quando comparado com amostra com adição de grafite. O mecanismo abrasivo por formação de partículas duras teve uma maior influência na flutuação do coeficiente de atrito que no desgaste do primeiro corpo.

Figura 4.67 - Esquema dos fluxos reológicos e o perfil de velocidade no contato durante e após do estágio de running in para os diferentes materiais sinterizados (a) Astaloy 85 Mo, (b) Astaloy 85Mo + WC, (c) Astaloy 85Mo + grafite, e (d) Astaloy 85Mo + MoS₂.

Na Figura 4.68 são apresentadas as superfícies de desgaste dos pinos. Adicionalmente, são incluídos os mecanismos S_iM_j , pelos quais se acomoda a diferença de velocidades entre corpo e contracorpo (VAM). A amostra de Astaloy 85Mo sem adição apresentou a maior área de desgaste (Figura 4.68(a)). Um maior detalhamento da superfície de desgaste mostra elevada deformação plástica na subsuperfície do corpo equivalente ao mecanismo S_1M_1 (verificado por análises FIB da seção transversal, ver ANEXO B). Adicionalmente, na superfície se observa sulcamento profundo, que produz endurecimento e fratura das partículas transferidas como terceiro corpo. As partículas são deformadas superficialmente e o mecanismo S_3M_1 continua durante todo o ensaio. A adição de partículas de reforço que aumentam a dureza da amostra Astaloy 85Mo + WC reduz o volume desgastado (Figura 4.68(b)). No entanto, esta amostra apresentou o maior valor de coeficiente de atrito, que foi associado com acúmulo de partículas e abrasão superficial de acordo com os resultados de observação in situ. Durante o *running in* não foi observada

fratura excessiva das partículas pela elevada dureza do WC. Portanto, foi estabelecido que o terceiro corpo apresentou um comportamento elástico ou de suporte de carga (mecanismo S_3M_0). Porém, como foi analisado previamente nos ensaios de riscamento (item 4.3.3 e Figura 4.40), quando se atinge uma pressão de contato elevada pode acontecer a fratura das partículas e mudança para um mecanismo S_3M_2 . Para a amostra de Astaloy 85Mo + grafite (Figura 4.68(c)), conforme observado nos ensaios in situ, uma rápida transferência de uma camada de grafite gerou o menor desgaste entre todas as amostras. Na superfície de desgaste observam-se partículas de grafite em forma lamelar, que são extrudadas e sofrem cisalhamento para formação do filme (mecanismo S_3M_3). Por fim, a amostra de Astaloy 85Mo + MoS₂ apresentou uma área desgastada comparável com a amostra com adição de WC (Figura 4.68(d)). Observe-se que os sulfetos de ferro são destacados da superfície (mecanismo S_3M_2) e não foram transferidos como um filme de baixo atrito quando comparado com o grafite. Para esta amostra, os sulfetos junto com as partículas de aço desgastado produziram sulcos por abrasão mais finos e um menor acúmulo de detritos quando comparado com a amostra com adição de WC.

Os VAM durante o deslizamento de lubrificantes sólidos na forma de filmes finos podem se apresentar de diferentes formas: (1) deslizamento interfacial entre um tribofilme e um filme transferido, ou (2) entre um tribofilme e o material do contracorpo, ou (3) cisalhamento dentro da estrutura do mesmo tribofilme ou do filme transferido, ou (4) deslizamento interfacial entre o contracorpo com a trilha de desgaste (pela ausência do tribofilme). No caso de MMCs com adição de lubrificantes sólidos, o mecanismo dominante é o (2). No entanto, se o tribofilme que se forma do MMCs é insuficiente e não cobre totalmente a trilha de desgaste pode ocorrer o mecanismo (4)(Zhang; Chromi, 2018).

Figura 4.68 – Imagens MEV ex situ da superfícies dos pinos com representação das zonas do contacto (100x) e uma imagem com descrição dos VAM para: (a) Astaloy 85 Mo, (b) Astaloy 85Mo + WC, (c) Astaloy 85Mo + grafite e (d) Astaloy 85Mo + MoS₂.

Neste trabalho, a transferência de grafite aconteceu desde o começo do ensaio (até o evento c1) na superfície do contracorpo para formação de um filme de

transferência de baixo atrito (Figura 4.66). Pelo vídeo do ensaio in situ na Figura 4.69 foram diferenciados dois diferentes mecanismos: (i) o grafite em forma de partículas livres na superfície da trilha de desgaste apresenta cisalhamento na sequência de imagens (a-d), entre o começo do ensaio e o evento c₁, o que indica mecanismo (S_3M_3), ou de cisalhamento do terceiro corpo, (ii) entre os eventos c₁ e c₂ (e-h) após formação do filme transferido, nota-se o deslocamento do filme ao longo da superfície de desgaste. Assim, o VAM dominante foi de deslizamento interfacial entre o filme e o contracorpo, ou mecanismo (S_2M_3). O deslizamento interfacial tem sido confirmado em diversas pesquisas como o principal responsável da redução de atrito em deslizamento de filmes finos baseados em lubrificantes sólidos como p. ex. MoS₂, ou carbono amorfo (Scharf; Singer, 2009; Wahl; Sawyer, 2008). Observe-se que dentro da trilha de desgaste, nas imagens g e h (Figura 4.69), são observadas regiões claras ou descobertas, o que indica que o filme transferido não cobre totalmente a superfície da trilha. Por essa razão, o coeficiente de atrito aumenta pelo contato parcial entre corpo e contracorpo até atingir o evento c₄ (Figura 4.64(c)). Um resumo dos VAMs e dos resultados obtidos a partir dos ensaios in situ para os diferentes materiais sinterizados é apresentado na Tabela 4.8

Figura 4.69 - Sequência de imagens extraídas do vídeo durante o ensaio in situ para o Astaloy 85Mo + grafite. (a-d): cisalhamento da camada transferida (mecanismo S_3M_3) e, (e-h): deslizamento interfacial entre o primeiro corpo e a camada de grafite (mecanismo S_2M_3). As setas brancas indicam o sentido de deslocamento do grafite na trilha.

Tabela 4.8 - Resumo dos ensaios in situ que inclui os VAMs para os diferentes materiais sinterizados. Para comparação os resultados foram classificados em: (+++): alto; (++) moderado e; (+): baixo.

Material pino	Astaloy 85Mo	Astaloy 85Mo + WC	Astaloy 85Mo + MoS ₂	Astaloy 85Mo + grafite
VAM	SiM ₁ /SiM ₃	S ₃ M ₀	S ₃ M ₂	S ₃ M ₃ / S ₂ M ₃
Descrição do mecanismo	Deformação plástica, sulcamento	Abrasão	Abrasão	Cisalhamento/deslizamento interfacial
Coeficiente de atrito	+++	+++	++	+
Magnitude fluxos, Q_s	+++	+++	++	+
Filme transferido	Não	Não	Não	Sim
Comp. terceiro corpo	óxidos	óxidos + WC	óxidos + sulfetos	grafite

Os resultados dos ensaios in situ permitiram comparar o efeito das partículas de reforço na formação e magnitude dos fluxos, nas diferentes partes que compõem os tribosistemas. Embora os ensaios in situ apresentem diferenças, quando comparado com os ensaios ex situ de esfera disco realizados para cada compósito, como, por exemplo, de geometria e material do contracorpo, as análises dos resultados mostraram ser uma ferramenta importante na identificação dos VAM. Adicionalmente, os ensaios in situ permitiram a comparação entre os fluxos de partículas (Q_s , Q_i , Q_w e Q_r) e, portanto, verificar o efeito das partículas de reforço dos compósitos na modificação do atrito e o desgaste.

Capítulo 5

Considerações finais sobre o efeito dos aditivos no atrito e desgaste dos compósitos de matriz metálica sinterizados

Neste Capítulo, foram sumarizados os resultados das propriedades mecânicas, físicas e comportamento tribológico dos diferentes materiais sinterizados, com o intuito de comparar o efeito da adição de partículas duras e lubrificante sólido nas propriedades finais dos compósitos. A partir dos ensaios tribológicos de esfera sobre disco foi analisado o efeito da carga normal no atrito e desgaste dos compósitos. Adicionalmente, foram comparados os compósitos por meio de um mapa de coeficiente de atrito por desgaste para classificar os compósitos sinterizados de acordo com os níveis de atrito e desgaste.

5.1 Efeito das propriedades de dureza e densidade dos compósitos no atrito e desgaste

Um resumo geral das propriedades dos diferentes materiais sinterizados é apresentado na Tabela 5.1. Como foi analisado no Capítulo 4, a adição dos diferentes reforços produziu um endurecimento do material da matriz, independentemente do tipo de partícula adicionado, partícula dura ou lubrificante sólido. A adição de partículas de carbeto de tungstênio de elevada dureza ($26,1 \pm 2,0$) GPa (determinada por nanoindentação), para formação de compósitos de Astaloy 85Mo com 10 %p. WC, promoveu também a formação de um carbeto $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (carbeto tipo M6C) durante a sinterização. A dureza global do compósito aumentou (~54%), quando comparado com o aço Astaloy 85Mo, de menor resistência à deformação plástica.

Para o compósito de Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS_2 + 4 %p. grafite a mistura dos dois lubrificantes sólidos produziu o compósito sinterizado de maior dureza,

equivalente a um aumento de (~57 %) quando comparado com o aço sem adição. Das análises por WDS e XRD deste compósito verificou-se a formação de carbeto Fe_3C e sulfetos FeS na microestrutura durante a sinterização, que tiveram uma maior influência na dureza global do compósito. Para o compósito de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite a dureza do compósito aumentou (~27%), mas a presença de partículas de grafite livres e poros dentro do reservatório pode ter influenciado em um menor aumento de dureza para este compósito. Por fim, para o compósito de Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS_2 houve a completa transformação de MoS_2 durante a sinterização na fase secundária de Fe-S com uma dureza de $(3,94 \pm 0,38)$ GPa, e que tem ligação interfacial com a matriz, diferente ao compósito com grafite que apresenta partículas aglomeradas e livres. Para este compósito com adição de MoS_2 , a formação das fases secundárias aumentou a dureza global do compósito em (~35%) quando comparado com o aço Astaloy 85Mo sem adição.

Na Figura 5.1 são comparadas as propriedades de dureza e densidade com os resultados dos ensaios tribológicos na maior carga normal, de 20 N. Pode-se observar que apesar da adição de partículas de reforço ter aumentado a dureza do Astaloy 85Mo, a resposta tribológica em relação ao atrito e desgaste, dependeu mais das características das partículas de reforço que influenciou nos mecanismos interfaciais do terceiro corpo para cada tipo de compósito. O efeito destas propriedades no coeficiente de atrito médio é apresentado na Figura 5.1 (a). Observe-se que o aço Astaloy 85Mo sinterizado apresenta a maior densificação (densidade relativa de 99,50%) pela eficiência do método de sinterização por SPS. No entanto, a baixa dureza do aço Astaloy 85Mo produz um coeficiente de atrito intermediário (0,51) influenciado pela deformação plástica e oxidação superficial. A maior densidade teórica das partículas de WC ($15,70 \text{ g.cm}^{-3}$) aumentou a densidade experimental do aço Astaloy 85Mo de ($7,76 \text{ g.cm}^{-3}$) para a densidade de ($8,23 \text{ g.cm}^{-3}$) no caso do compósito com adição de 10 %p. WC. A adição de partículas duras de WC igualmente produziu endurecimento da matriz. Porém, quando a matriz se oxida as

partículas são também transferidas e aumentaram consideravelmente o coeficiente de atrito (0,71). Um comportamento similar foi observado para o compósito de Astaloy 85Mo + 8 %p. MoS₂, em relação ao endurecimento pela presença de uma fase secundária de maior dureza que a matriz. A densidade deste compósito foi ligeiramente menor (7,50 g.cm⁻³) pela presença de fraturas e vazios nas partículas. Como produto do destacamento e oxidação dos sulfetos, o coeficiente de atrito aumentou para (0,65). A adição de partículas de menor densidade teórica do grafite (2,30 g.cm⁻³) reduziu a densidade experimental do compósito com adição de 8 %p. grafite para 7,07 g.cm⁻³. No entanto, neste compósito o comportamento do coeficiente de atrito esteve relacionado mais com a capacidade do lubrificante sólido em formar um tribofilme, de forma que a dureza do material da matriz teve uma menor influência. Das análises de fração de poros (Figura 4.48; Capítulo 4), verificou-se que a matriz apresenta baixa presença de poros e a presença de aglomerados de grafite gera vazios dentro dos reservatórios e, portanto, a menor densidade experimental para este compósito é produzida principalmente pela menor densidade absoluta do carbono adicionado. Quando foi adicionada a mistura dos dois lubrificantes, levando para o compósito de Astaloy 85Mo + 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite, observou-se uma densidade intermediária (7,24 g.cm⁻³) entre os compósitos com a adição individual de cada lubrificante sólido. A presença de grafite em algumas regiões da trilha de desgaste produziu um baixo coeficiente de atrito, que aumentou gradualmente até o final do ensaio, pelo desgaste progressivo de fases secundárias duras (carbetos Fe₃C e sulfetos FeS). Desta forma, para este compósito se obteve um coeficiente de atrito médio de (0,37).

Uma análise similar pode ser feita a partir da Figura 5.1(b), para relacionar as propriedades dos compósitos com o coeficiente de desgaste específico. Pode-se observar que a adição de partículas nos diferentes compósitos teve um efeito positivo na redução do desgaste do aço Astaloy 85Mo sem adição. No entanto, quando se compararam os compósitos, estes apresentam diferenças nos valores de desgaste.

Nos compósitos com adição de WC e MoS₂ a presença de fases secundárias duras aumentaram a resistência à deformação plástica do compósito, mas o destacamento e fratura de partículas aumentaram o desgaste. Por outro lado, a adição de grafite no compósito com 8 %p. grafite, que produz um tribofilme protetivo, resultou no menor coeficiente de desgaste ($5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3.\text{Nm}^{-1}$) quando comparado ao aço Astaloy 85Mo ($1,32 \times 10^{-5} \text{ mm}^3.\text{Nm}^{-1}$). Apesar desse compósito ter apresentado uma menor dureza e densidade, essas propriedades influenciaram na capacidade do compósito de formar o tribofilme. A conservação das características das partículas de grafite, como sua estrutura lamelar e de uma menor ligação com a matriz, permitiram um fácil espalhamento e formação do tribofilme. Por fim, para o compósito com adição de 4 %p. MoS₂ + 4 %p. grafite, de forma similar ao coeficiente de atrito, uma competição entre as características lubrificantes do grafite e a formação dos sulfetos resultou num baixo coeficiente de desgaste ($2,3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3.\text{Nm}^{-1}$), porém, a não formação de um tribofilme espalhado em toda a superfície de desgaste aumentou o desgaste quando comparado ao compósito com adição de 8 %p. grafite.

Tabela 5.1- Resumo da caracterização das amostras sinterizadas por SPS neste trabalho. Para cada material são listadas as condições de sinterização, a densidade aparente (ρ_a), microdureza (HV_{10}), microestrutura (fases), e dos resultados dos ensaios de esfera sobre disco: coeficiente de atrito médio (COF), coeficiente de desgaste específico (k) e, os mecanismos de desgaste.

Material	Pós iniciais	Condições sinterização	Densidade, ρ_a (g. cm ⁻³)	Dureza, HV_{10}	Microestrutura ²	COF	Coeficiente desgaste, k (*10 ⁻⁵ mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹)	Mecanismo de desgaste
Astaloy 85Mo	-Ast. 85Mo (D ₅₀ : 68,8 μ m) (Fe _{0,3} Mo _{0,85})	1000 °C	7,76 $\pm$ 0,21	138,20 $\pm$ 0,94	Aço hipoeutetóide (ferrita primária + perlita)	5 N: 0,50 $\pm$ 0,04 20 N: 0,51 $\pm$ 0,05	5 N: 0,87 $\pm$ 0,12 20 N: 1,32 $\pm$ 0,35	Deformação plástica, sulcamento, adesão
		70 MPa						
		5 min						
Astaloy 85Mo + 5 % p. WC	-Ast. 85Mo (D ₅₀ : 68,8 μ m) -WC (D ₅₀ : 7,9 μ m)	1000 °C	7,96 $\pm$ 0,11	263,36 $\pm$ 3,53	Ferrita+ perlita, WC, Fe ₃ W ₃ C	5 N: 0,45 $\pm$ 0,08 20 N: 0,58 $\pm$ 0,06	5 N: 0,40 $\pm$ 0,08 20 N: 0,78 $\pm$ 0,15	Abrasão, fratura terceiro corpo
		70 MPa						
		5 min						
Astaloy 85Mo + 10 % p. WC	-Ast.85Mo (D ₅₀ : 68,8 μ m) -WC (D ₅₀ : 7,9 μ m)	1000 °C	8,23 $\pm$ 0,30	301,40 $\pm$ 3,64	Ferrita+ perlita, WC, Fe ₃ W ₃ C	5 N: 0,54 $\pm$ 0,05 20 N: 0,71 $\pm$ 0,06	5 N: 0,71 $\pm$ 0,11 20 N: 0,93 $\pm$ 0,20	Abrasão, fratura terceiro corpo
		70 MPa						
		5 min						
Astaloy 85Mo + 8 % p. grafite	-Ast. 85Mo (D ₅₀ : 68,8 μ m) -grafite (D ₅₀ : 15,5 μ m)	950 °C	7,07 $\pm$ 0,19	189,32 $\pm$ 3,72	Ferrita + perlita, Fe ₃ C, grafite	5 N: 0,19 $\pm$ 0,02 20 N: 0,18 $\pm$ 0,02	5 N: 0,04 $\pm$ 0,005 20 N: 0,05 $\pm$ 0,01	Formação tribofilme protetivo
		60 MPa						
		5 min						
Astaloy 85Mo + 8 % p. MoS ₂	-Ast. 85Mo (D ₅₀ : 68,8 μ m) -MoS ₂ (D ₅₀ : 3,8 μ m)	950 °C	7,50 $\pm$ 0,06	211,05 $\pm$ 2,55	Ferrita + perlita, Fe-S, Fe-Mo	5 N: 0,40 $\pm$ 0,03 20 N: 0,65 $\pm$ 0,05	5 N: 0,20 $\pm$ 0,08 20 N: 0,41 $\pm$ 0,04	Destacamento sulfetos, microabrasão
		60 MPa						
		5 min						
Astaloy 85Mo + 4 % p. MoS ₂ + 4 % p. grafite	-Ast. 85Mo (D ₅₀ : 68,8 μ m) -MoS ₂ (D ₅₀ :3,8 μ m) -grafite (D ₅₀ :15,5 μ m)	950 °C	7,24 $\pm$ 0,25	318,16 $\pm$ 5,49	Ferrita + perlita, Fe-S, Fe-Mo, Fe ₃ C, grafite	5 N: 0,28 $\pm$ 0,09 20 N: 0,37 $\pm$ 0,08	5 N: 0,05 $\pm$ 0,005 20 N: 0,23 $\pm$ 0,01	Filme misto, grafite baixo atrito + óxidos e sulfetos abrasivos
		60 MPa						
		5 min						

² As fases descritas foram identificadas dos resultados da caracterização por XRD e WDS no Capítulo 4

Figura 5.1 - Efeito da densidade e microdureza das amostras sinterizadas em relação ao (a) coeficiente de atrito médio e (b) coeficiente de desgaste específico. Após ensaios de esfera sobre disco na maior carga normal de 20 N. As linhas são um guia para os olhos.

5.2 Efeito da carga normal no atrito e desgaste dos compósitos

Na Figura 5.2 é mostrado o efeito da carga normal aplicada, durante os ensaios de esfera sobre disco, no coeficiente de atrito médio e no coeficiente de desgaste específico para os diferentes materiais sinterizados. Os mecanismos de desgaste para o aço Astaloy 85Mo observados na análise tribológica foram adesão e oxidação superficial. Esses mecanismos foram mais severos com a maior carga normal, que induz uma maior deformação plástica na camada superficial do aço durante o deslizamento. Como pode-se observar com relação ao aço Astaloy 85Mo, na Figura 5.2 (a), o coeficiente de atrito não mudou significativamente com a carga normal (entre 0,50-0,53), pois prevaleceram os mecanismos adesivos oxidativos. Entretanto, o coeficiente de desgaste para o aço aumentou com a carga normal, conforme observado na Figura 5.2(b). O menor desgaste foi obtido na carga de 5 N ($0,87 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Com um aumento de carga, o desgaste aumentou significativamente para 10 N ($1,52 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e 15 N ($1,67 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), pelo maior sulcamento e arrancamento de partículas para formação de óxidos na trilha de desgaste. Quando utilizada a maior carga, de 20 N, a elevada formação de óxido cobriu uma maior área da trilha de desgaste e o coeficiente de desgaste foi reduzido para ($1,32 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

O compósito de Astaloy 85Mo com adição de 10 %p. WC apresentou os maiores valores de coeficiente de atrito entre os diferentes materiais, e uma diminuição do coeficiente de desgaste específico nas diferentes cargas, quando comparado com o aço sem adição. A adição de partículas de WC contribuiu com o maior suporte de carga e resistência à deformação plástica da matriz. Nas menores cargas, o compósito apresentou baixa transferência de partículas ocasionada pelo baixo desgaste do compósito e, portanto, os valores de coeficiente de atrito em 5 N (0,54) e 10 N (0,57) foram próximos aos valores para o aço sem adição. Nas maiores cargas, a maior oxidação superficial do aço pelo efeito da carga normal produziu uma maior transferência de partículas de WC, que incrementaram a contribuição da componente

abrasiva no coeficiente de atrito para 15 N (0,69) e 20 N (0,71). De forma geral, a adição de partículas duras de WC reduziu o desgaste do aço nas diferentes cargas (Figura 5.2(b)), sendo que nas menores cargas o coeficiente de desgaste não apresentou uma mudança significativa entre 5 N ($0,40 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e 10 N ($0,36 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Um comportamento similar ao coeficiente de atrito foi observado também nas maiores cargas para o coeficiente de desgaste. O aumento do mecanismo de abrasão, pela maior oxidação e transferência de partículas abrasivas aumentou o coeficiente de desgaste para 15 N ($0,77 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e 20 N ($0,78 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

A carga normal aumentou significativamente o coeficiente de atrito para o compósito com adição de 8 %p. MoS₂. Um maior destacamento dos sulfetos de ferro formados durante a sinterização contribuiu com partículas abrasivas e formação de óxido que são uma fonte de microsulcamento. Desta forma, o coeficiente de atrito na menor carga de 5 N (0,40) foi inferior quando comparado com o aço Astaloy 85Mo, mas aumentou para 10 N (0,52) com o coeficiente de atrito similar ao do aço. Adicionalmente, o maior destacamento e oxidação das partículas de sulfeto aumentaram significativamente o coeficiente atrito para 20 N (0,65), atingindo um atrito próximo ao compósito com adição de partículas de WC. De forma semelhante, a formação dos sulfetos que aumentaram a dureza do aço produziu um menor desgaste em 5 N ($0,20 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e 10 N ($0,18 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). O maior destacamento e fratura dos sulfetos contribuiu para formação de óxidos na superfície e aumentou o desgaste na maior carga de 20 N ($0,41 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

A formação de um tribofilme protetivo de carbono resultou nos menores valores, entre todos os materiais, de coeficiente de atrito e desgaste para o compósito de Astaloy 85Mo + 8 %p. grafite. A maior carga normal aumentou a espessura do tribofilme (Figura 4.60; Capítulo 4) e, especificamente, na menor carga de 5 N a espessura do tribofilme (1,09 μm) já foi suficiente para fornecer um baixo atrito pela predominância do coeficiente de atrito do grafite, independente do material da

matriz. Por conseguinte, o coeficiente de atrito não teve uma variação significativa com a carga normal (0,18-0,19). Em relação ao desgaste, o tribofilme foi protetivo e reduziu consideravelmente o desgaste do compósito, que de forma similar ao coeficiente de atrito teve pouca variação com a carga, para 5 N ($0,04 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 10 N ($0,06 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e 20 N ($0,05 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Por fim, o compósito de Astaloy 85Mo com adição de 4 %p. MoS_2 + 4 %p. grafite teve a influência dos dois tipos de aditivos no coeficiente de atrito e desgaste. Na menor carga de 5 N o coeficiente de atrito médio foi baixo (0,28), pela combinação da menor oxidação superficial e um maior efeito do grafite de baixa resistência ao cisalhamento. Com a maior carga normal, a transferência dos sulfetos e óxidos aumentou o coeficiente de atrito para 10 N (0,33) e 20 N (0,37). Em relação ao coeficiente de desgaste para este compósito, em 5 N ($0,05 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), algumas regiões com presença de grafite de baixo atrito e de fases duras de carbeto e sulfetos que suportam a carga resultaram num baixo desgaste, equivalente ao desgaste do compósito com adição unicamente de grafite. Com a maior carga normal, a formação de uma camada mista de grafite com as partículas desgastadas de aço, além de óxidos e sulfetos, aumentou o desgaste para 10 N ($0,13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e 20 N ($0,23 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Figura 5.2 - Efeito da carga normal nos ensaios de esfera sobre disco para as diferentes amostras sinterizadas em relação ao (a) coeficiente de atrito médio e (b) coeficiente de desgaste específico. As linhas tracejadas são um guia para os olhos.

Na Figura 5.3 é apresentado um mapa que relaciona o coeficiente de atrito e o coeficiente de desgaste específico dos diferentes materiais sinterizados nas diferentes

cargas aplicadas. Note-se que os diferentes materiais podem ser classificados de acordo com a sua posição nas diferentes regiões no mapa. O aço Astaloy 85Mo sem adição apresenta os maiores valores de desgaste e pouca variação no coeficiente de atrito com a carga normal. Os valores de coeficiente de desgaste encontram-se entre os valores reportados por outros autores para um par tribológico de aço contra aço (Autay; Kchaou; Dammak, 2012; Czichos; Becker; Lexow, 1989; Prabu et al., 2014). Os compósitos com adição de partículas duras como WC apresentam alto coeficiente de atrito e menor desgaste quando comparados com o aço sem adição. De forma semelhante, a decomposição de MoS_2 para formação dos sulfetos de ferro teve uma maior redução do coeficiente de desgaste e menor efeito no coeficiente de atrito com a maior carga normal. No caso dos compósitos com adição de grafite foram obtidos os menores valores de coeficiente de atrito e desgaste. Para o compósito de Astaloy 85 Mo + 8 %p. grafite, a formação de um tribofilme protetivo reduziu consideravelmente o coeficiente de atrito e desgaste do aço. Os valores reportados neste trabalho para este compósito são comparáveis com os reportados para compósitos autolubrificantes avançados e para aplicações em alta temperatura (Mandal et al., 2020; Zhu et al., 2019). No entanto, o coeficiente de atrito foi maior para o compósito com 4 %p. MoS_2 + 4 %p. grafite, que apresentou os maiores valores de dureza e uma menor redução da densidade experimental ainda com baixos níveis de atrito e desgaste nas diferentes cargas.

Figura 5.3 - Mapa de comparação entre os níveis de atrito e desgaste dos diferentes materiais sinterizados após os ensaios de esfera sobre disco com diferente carga normal aplicada.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de duas categorias de partículas de reforço: partículas duras e lubrificante sólido, na densidade, dureza e no comportamento tribológico de compósitos sinterizados de matriz metálica. Na primeira parte foram estudadas as propriedades do material Astaloy 85Mo sem reforço e a relação entre o nível de porosidade do corpo sinterizado com a dureza e deformação plástica superficial. A seguir, foi estudado o efeito da adição de partículas duras de WC na maior capacidade de suporte de carga e resistência ao desgaste dos compósitos. Adicionalmente, foi investigado o efeito da adição dos lubrificantes sólidos, MoS₂ e grafite, na redução do coeficiente de atrito e desgaste pela formação de um tribofilme de baixo atrito. Dos resultados obtidos se desenvolveram as seguintes conclusões:

Do efeito das variáveis de sinterização nas propriedades do *Astaloy 85Mo*

- O aço Astaloy 85Mo, nas condições de resfriamento no equipamento SPS, apresentou uma microestrutura hipoeutetóide (ferrita pro eutetóide + perlita) em todas as condições de sinterização usadas.
- Com a maior temperatura de sinterização, não somente a fração de poros diminuiu, como também foi modificada a forma. Amostras sinterizadas em 850 °C apresentaram uma fração de poros de $9,4 \pm 1,4$ % com morfologia irregular e de maior fração de área. Na temperatura de 1000 °C a fração de poros diminuiu para $1,2 \pm 0,07$ %, com poros de menor fração de área e morfologia esférica.
- Dos ensaios de riscamento, foi observado que a amostra com maior porosidade (850 °C) apresentou um perfil com uma maior área de material removido e menor área de *pile-up*. Na amostra de menor porosidade (1000 °C) a maior dureza e densidade diminuiu o material removido e aumentou o *pile-up*, pela maior ductilidade da amostra.
- A microestrutura subsuperficial após ensaios de riscamento para o Aço Astaloy 85Mo foi analisada por EBSD. Os resultados mostraram que a

porosidade tem um efeito direto na deformação subsuperficial. Menor porosidade produz uma camada deformada TTS mais superficial e homogênea, com os maiores valores de dureza próximos da superfície, pela contribuição das zonas de recristalização e deformação plástica dos grãos (zona I e zona II) dentro da camada. A amostra com maior porosidade levou a aumento da heterogeneidade da camada deformada. A presença de macroporos está associada a concentrações de tensões e levou a valores significativos de dureza em maior profundidade que a camada subsuperficial.

Da caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos de *Astaloy 85Mo com adição de WC*

- A microestrutura do Astaloy 85Mo com reforço WC consiste em uma rede de partículas de carbetos ao redor dos grãos ferrítico-perlíticos, a qual contribui com o suporte de carga e a redução do desgaste adesivo.
- Os compósitos com adição de 5 %p. de WC exibiram uma distribuição homogênea dos carbeto de tungstênio ao redor da matriz, fornecendo os menores valores de coeficiente de desgaste específico e coeficiente de atrito. Por tanto, o valor de 5 %p. WC foi considerado a adição ótima de partículas duras de reforço para aumentar as propriedades mecânicas e tribológicas do Astaloy 85Mo.
- Compósitos de Astaloy com adições de WC maiores que 5 %p. resultaram em maiores níveis de atrito e desgaste, o que pode estar relacionado com a maior presença de aglomerados pelo excesso de partículas de WC, como também pelo destacamento destas partículas da matriz de aço.
- Nos ensaios de esfera-sobre-disco nas cargas de 15 N e 20 N foi maior a transferência de partículas de WC para a camada de óxido superficial, uma vez que a espessura da camada de óxido é maior que o tamanho máximo de partícula de WC.
- O incremento da carga normal teve um efeito significativo no destacamento das partículas pela ação de desgaste abrasivo. Houve aumento do coeficiente de atrito e o coeficiente de desgaste, da amostra sinterizada e do contracorpo. Essa tendência é mais significativa para adições maiores que 7 %p WC.

Da caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos de *Astaloy 85Mo com adição de lubrificante sólido (MoS₂, grafite)*

- A adição dos lubrificantes sólidos grafite e MoS₂, e a combinação MoS₂ + grafite, reduz os coeficientes de atrito e desgaste do aço Astaloy 85Mo

sinterizado obtidos em ensaios de esfera sobre disco com cargas aplicadas de 5, 10 e 20 N.

- Após sinterização, o lubrificante sólido de MoS_2 adicionado ao Astaloy85Mo sinterizado se transforma em sulfeto de ferro (FeS) que apresenta uma forte ligação interfacial com a matriz. Essa modificação microestrutural não permite um fácil espalhamento superficial da segunda fase e formação de um tribofilme de baixo atrito, mas o mecanismo de endurecimento reduz a perda de material do compósito.
- Para o aço Astaloy 85Mo com adição de grafite, o deslizamento produz desordem do carbono e, fácil espalhamento sobre a trilha de desgaste, o que favorece a redução do atrito e o desgaste no compósito.
- Quando comparado com o efeito individual do grafite, a combinação com o MoS_2 incrementou o atrito com a maior distância de deslizamento, mas, sem ultrapassar os valores do aço Astaloy 85Mo. No entanto, os dois lubrificantes apresentam um efeito sinérgico no endurecimento do compósito sinterizado pela formação simultânea de fases duras de carbetos e sulfeto de ferro.

Da caracterização tribológica por meio dos *ensaios in situ* dos diferentes materiais sinterizados

- A observação dos ensaios por deslizamento *in situ* permitiram identificar os fluxos de partículas e as diferenças nos VAM nos diferentes materiais sinterizados. O aço Astaloy 85Mo de menor dureza apresentou a maior magnitude nos fluxos internos Q_i e os fluxos de desgaste que reingressam dentro do sistema $Q_{w,r}$, pois a maior deformação da subsuperfície (S_1M_1) produz endurecimento superficial e fratura de partículas de desgaste.
- A adição de partículas duras de WC aumentou a dureza e resistência ao desgaste dos compósitos e, portanto, os fluxos e o coeficiente de atrito são baixos no começo do ensaio. Com maior distância de deslizamento as partículas de WC começam ser transferidas com os detritos e os fluxos Q_s e Q_i aumentam. O acúmulo de partículas duras no sistema que suportam a carga normal (S_3M_0) na entrada do sistema aumenta a instabilidade do sistema e produz o maior coeficiente de atrito, entre as amostras sinterizadas.
- A modificação microestrutural das amostras com adição de MoS_2 para formação de FeS, inibiu a formação de um filme de baixo atrito. A observação *in situ* permitiu confirmar o mecanismo de destacamento e fratura da fase de FeS (S_3M_2) para formação de detritos mistos de sulfetos + óxidos com formação de microssulcos por abrasão na superfície de desgaste.

- Os compósitos com adição de grafite formam um filme lubrificante transferido que apresenta baixo cisalhamento (S_3M_3), e deslizamento interfacial (S_2M_3) que é o mecanismo responsável pelo baixo atrito durante a maior parte do ensaio. A formação do filme reduz o desgaste e resulta numa baixa formação de fluxos de partículas Q_s e de desgaste $Q_{w,r}$.

Conclusão geral dos resultados deste trabalho para os diferentes materiais sinterizados pela técnica de SPS

- Nesta tese foi demonstrada a versatilidade da técnica SPS para consolidação de corpos a partir das misturas de Astaloy 85Mo com as diferentes partículas de reforço, carbetos WC e lubrificantes sólidos de grafite e MoS₂. Os compósitos mostraram elevada densificação (baixa porosidade) e aprimoramento da dureza da matriz metálica. As diferentes partículas de reforço modificaram também os mecanismos de desgaste e o comportamento das curvas de coeficiente de atrito. Essas diferenças entre os compósitos permitiu a obtenção de materiais com diferentes níveis de atrito e desgaste e com capacidade de reunir os maiores requerimentos tribológicos de diferentes componentes mecânicos a nível industrial.
- Os compósitos com presença de partículas duras: de WC ou de FeS (pela decomposição do MoS₂), apresentaram maior dureza e resistência ao desgaste quando comparados com o aço Astaloy 85Mo. Mas os maiores níveis de atrito os classificaram como materiais com possibilidade para aplicações de corte. Em contraste, os compósitos com adição de grafite apresentaram formação de tribofilmes de carbono que reduziram o atrito e protegeram a superfície do desgaste, mas com uma redução da densidade aparente do Astaloy 85Mo. Essa capacidade para reduzir o atrito os classifica para aplicações de componentes mecânicos com exigência de lubrificação com longa permanência em serviço, e em condições de difícil acesso que restringem o uso de lubrificação líquida.

Capítulo 7

Sugestões para trabalhos futuros

Das conclusões realizadas neste trabalho, o autor gostaria de fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros, a partir de algumas questões em aberto que podem ser o foco de novas pesquisas relacionadas com a caracterização tribológica de compósitos sinterizados, de importância em engenharia e com aplicações industriais.

1. Desenvolver compósitos com misturas dos aditivos, das partículas duras e lubrificantes sólidos usadas neste estudo. Por meio de um planejamento de misturas, pode-se conseguir uma composição que reúna a melhor relação de dureza e baixo coeficiente de atrito e desgaste.
2. Realizar ensaios de desgaste por deslizamento em condições de maior temperatura dos compósitos com grafite e MoS_2 , assim como dos compósitos com reforço de WC. O objetivo seria estudar a resistência ao desgaste em condições de maior deformação da matriz, e as diferenças na composição dos tribofilmes formados na maior temperatura.
3. Determinar a dureza e deformação plástica do terceiro corpo em diferentes estágios do ensaio de deslizamento, com o intuito de determinar a estabilidade do tribofilme.
4. Estudar o efeito da dureza da matriz na capacidade de formação do tribofilme. Neste estudo o Astaloy 85Mo foi selecionado como um aço de baixa liga, com baixa dureza e uma ductilidade relativa elevada. Por essa razão, é interessante ver o efeito de uma matriz de maior dureza, como um diferente tipo de aço (por exemplo, aços para ferramenta como H11 ou aço rápido M2), na decomposição do lubrificante sólido, e na capacidade de se espalhar na superfície para formar o tribofilme durante o ensaio.

Referências bibliográficas

- Ambigai, R.; Prabhu, S. Optimization of friction and wear behaviour of Al-Si₃N₄ nano composite and Al-Gr-Si₃N₄ hybrid composite under dry sliding conditions. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, n. 5, p. 986–997, 2017.
- Angerer, P.; Yu, L. G.; Khor, K. A.; Korb, G.; Zalite, I. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 11, p. 1919–1927, 2005.
- Archard, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, p. 981–988, 1953.
- ASM Handbook. ASM Metals Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. **ASM International**, v. 2, p. 1328, 1990.
- ASM Handbook. **ASM Handbook Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**. [s.l.] ASM International, 2013. v. 4
- ASTM B962-13. Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle. **Astm International**, v. i, p. 1–7, 2013.
- ASTM G133. Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear. **ASTM International**, v. 05, n. Reapproved 2010, p. 1–10, 2011.
- Autay, R.; Kchaou, M.; Dammak, F. Friction and Wear Behavior of Steels under Different Reciprocating Sliding Conditions. **Tribology Transactions**, v. 55, n. 5, p. 590–598, 2012.
- Axinte, D.; Butler-Smith, P.; Akgun, C.; Kolluru, K. On the influence of single grit micro-geometry on grinding behavior of ductile and brittle materials. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 74, p. 12–18, 2013.
- Bagheri, G. H.; Bonadonna, C.; Manzella, I.; Vonlanthen, P. On the characterization of size and shape of irregular particles. **Powder Technology**, v. 270, n. Part A, p. 141–153, 2015.
- Barrow, D. A. Developments in powder metallurgy (PM) materials. **Materials & Design**, v. 9, n. 6, p. 345–354, 1988.
- Beiss, P. Structural mass production parts. In: BEISS, P.; RUTHARDT, R.; WARLIMONT, H. (Eds.). . **Group VIII: Advanced Materials and Technologies**. [s.l.] Springer, 2003. v. 2A1p. 172–373.
- Beiss, P.; Dalgic, M. Structure property relationships in porous sintered steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, p. 37–42, 2001.
- Bellemare, S. C.; Dao, M.; Suresh, S. Effects of mechanical properties and surface friction on elasto-plastic sliding contact. **Mechanics of Materials**, v. 40, n. 4–5, p. 206–219, 2008.

- Berthier, Y. Maurice godets third body. **Tribology Series**, v. 31, p. 21–30, 1996.
- Berthier, Y.; Godet, M.; Brendle, M. Velocity accommodation in friction. **Tribology Transactions**, v. 32, n. 4, p. 490–496, 1989.
- Bin, C. A. I.; Ye-fa, T. A. N.; Yi-qiang, T. U.; Xiao-long, W.; Ting, X. U. Effects of graphite content on microstructure and tribological properties of graphite / TiC / Ni-base alloy composite coatings. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, n. 8, p. 1741–1749, 2010.
- Blau, P. J. Lubrication to Control Friction. In: **Friction science and technology : from concepts to applications**. 2nd. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. p. 221–263.
- Blendell, J. E.; Lafayette, W.; States, U. Solid-State Sintering Solid-State Sintering. In: **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2020. p. 1–11.
- Bokhonov, B. B.; Ukhina, A. V.; Dudina, D. V.; Anisimov, A. G.; Mali, V. I.; Batraev, I. S. Carbon uptake during Spark Plasma Sintering: Investigation through the analysis of the carbide “footprint” in a Ni-W alloy. **RSC Advances**, v. 5, n. 98, p. 80228–80237, 2015.
- Bowden, F. P.; Tabor, D.; Freitag, E. H. **The friction and lubrication of solids**. [s.l.: s.n.].
- Braun, A. L. Porous bearings. **Tribology International**, v. 15, n. 5, p. 235–242, 1982.
- Bui, T. T.; Le, X. Q.; To, D. P.; Nguyen, V. T. Investigation of typical properties of nanocrystalline iron powders prepared by ball milling techniques. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 2–8, 2013.
- Chakraborty, R.; Dey, A.; Bhattacharya, M.; Biswas, N.; Sharma, J. K.; Kaushik, D.; Bandyopadhyay, P.; Acharya, S.; Mukhopadhyay, A. K. Pop-in Issues in Nanoindentation. In: Dey, A.; Mukhopadhyay, A. K. (Eds.). **Nanoindentation of Brittle Solids**. [s.l.] CRC Press, 2014. p. 349–358.
- Charitidis, C. A.; Koumoulos, E. P.; Dragatogiannis, D. A. Nanotribological behavior of carbon based thin films: Friction and lubricity mechanisms at the nanoscale. **Lubricants**, v. 1, n. 2, p. 22–47, 2013.
- Chauhan, S.; Verma, V.; Prakash, U.; Tewari, P. C.; Khanduja, D. Analysis of Powder Metallurgy Process Parameters for Mechanical Properties of Sintered Fe-Cr-Mo Alloy Steel. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 32, n. 5, p. 537–541, 2017.
- Chawla, N.; Chawla, K. K. **Metal Matrix Composites**. [s.l.] Springer, 2006.
- Chawla, N.; Deng, X. Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 390, n. 1–2, p. 98–112, 2005.
- Chicot, D.; Mendoza, J.; Zaoui, A.; Louis, G.; Lepingue, V.; Roudet, F.; Lesage, J. Mechanical properties of magnetite (Fe₃O₄), hematite (α -Fe₂O₃) and goethite (α -FeO·OH) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis.

- Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 862–870, 2011.
- Cipolloni, G.; Pellizzari, M.; Molinari, A.; Hebda, M.; Zadra, M. Contamination during the high-energy milling of atomized copper powder and its effects on spark plasma sintering. **Powder Technology**, v. 275, p. 51–59, 2015.
- Clyne, T. W. An introductory overview of metal matrix composites systems, types and developments. In: Zweben, C. H.; Beaumont, P. (Eds.). **Comprehensive Composite Materials II**. 2nd. ed. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 1–26.
- Cohen, L. J.; Ishai, O. Properties of Three-Phase Composites. **J. Composite Materials**, v. 1, p. 390–403, 1967.
- Courtney, T. H. **Mechanical behavior of materials**. 2nd. ed. Long Grove, Illinois: Waveland Press, Inc., 2000.
- Czichos, H.; Becker, S.; Lexow, J. International multilaboratory sliding wear tests with ceramics and steel. **Wear**, v. 135, n. 1, p. 171–191, 1989.
- D’Incau, M.; Leoni, M.; Scardi, P. High-energy grinding of FeMo powders. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 6, p. 1744–1753, 2007.
- Dahmani, N.; Vincent, L.; Vannes, B. Velocity accommodation in polymer fretting. **Wear**, v. 158, p. 15–28, 1992.
- Denape, J.; Berthier, Y.; Vincent, L. Wear particle life in a sliding contact under dry conditions: third body approach. In: BHARAT BHUSHAN (Ed.). **Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between the Macro- and Micro/Nanoscales**. Ohio, U.S.A.: SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, 2001. p. 393–411.
- Descartes, S.; Berthier, Y. Rheology and flows of solid third bodies: Background and application to an MoS_{1.6} coating. **Wear**, v. 252, n. 7–8, p. 546–556, 2002.
- Deschamps, A.; Martin, G.; Dendievel, R.; Van Landeghem, H. P. Allègement des structures dans les transports: le rôle de l’innovation en métallurgie. **Comptes Rendus Physique**, v. 18, n. 7–8, p. 445–452, 2017.
- Dhanasekaran, S.; Gnanamoorthy, R. Microstructure, strength and tribological behavior of Fe-C-Cu-Ni sintered steels prepared with MoS₂ addition. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 12, p. 4659–4666, 2007.
- Dong, P.; Wang, Z.; Wang, W.; Chen, S.; Zhou, J. Understanding the spark plasma sintering from the view of materials joining. **Scripta Materialia**, v. 123, p. 118–121, 2016.
- Eriksson, M.; Radwan, M.; Shen, Z. Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 36, p. 31–37, 2013.
- Faria, D. L. A. DE. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. v. 28, n. February, p. 873–878, 1997.
- Feldshtein, E. E.; Dyachkova, L. N. On the properties and tribological behaviors of

- P/M iron based composites reinforced with ultrafine particulates. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 16–24, 2014.
- Ferrari, A. C.; Robertson, J.; Trans, P.; Lond, R. S. Raman spectroscopy of amorphous , nanostructured , diamond – like carbon , and nanodiamond. p. 2477–2512, 2004.
- Ferreira, T.; Rasband, W. **ImageJ User Guide IJ 1.46rIJ 1.46r**, 2012a.
- Ferreira, T.; Rasband, W. **ImageJ User Guide ImageJ**. [s.l: s.n.].
- Fischer-Cripps, A. C. **Mechanical Engineering Series: Introduction to Contact Mechanics**. 2nd. ed. [s.l.] Springer, 2006.
- Furlan, K. P.; Daniel, J.; Mello, B. DE; Klein, A. N. Self-lubricating composites containing MoS₂: A review. **Tribology International**, v. 120, p. 280–298, 2018.
- Furlan, K. P.; De Assunção, J. Z.; Paz, G.; Binder, C.; Klein, A. N. Sintering studies and microstructural evolution of Fe-MoS₂ mixtures. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 415–420, 2014.
- García, C.; Romero, A.; Herranz, G.; Blanco, Y.; Martin, F. Effect of vanadium carbide on dry sliding wear behavior of powder metallurgy AISI M2 high speed steel processed by concentrated solar energy. **Materials Characterization**, v. 121, p. 175–186, 2016.
- German, R. M. **Sintering from empirical observations to scientific principles**. 1st editio ed. Oxford: Elsevier, 2014.
- Gokce, A.; Findik, F. Mechanical and physical properties of sintered aluminum powders. **Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 30, n. 2, p. 157–164, 2008.
- Gómez, B.; Jiménez-Suarez, A.; Gordo, E. Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with TiCN particles. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 360–366, 2009.
- Groover, M. P. Powder metallurgy. In: **Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Systems**. 3ra. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2016. p. 337–355.
- Guowei, Z.; Jinlin, O.; Xiukun, M.; Li, M.; Shangkui, Q.; Fu, Z. Reactions during preparation wear-resistant materials and sliding of sintered Fe-MO-S. v. 164, p. 450–457, 1993.
- Haghshenas, M. Metal–Matrix Composites. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, v. 03950–3, p. 1–28, 2016.
- Hai-dou, W.; Bin-shi, X.; Jia-jun, L.; Da-ming, Z.; Shi-cheng, W. Microstructures and friction-reduction performances of the graphite coatings. v. 59, p. 1683–1686, 2005.
- Haltner, A. J.; Oliver, C. S. Frictional Properties of Some Solid Lubricant Films under High Load. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 6, n. 1, p. 128–130, 1961.

- Hammes, G.; Schroeder, R.; Binder, C.; Klein, A. N.; De Mello, J. D. B. Effect of double pressing/double sintering on the sliding wear of self-lubricating sintered composites. **Tribology International**, v. 70, p. 119–127, 2014.
- Hardin, R. A.; Beckermann, C. Effect of porosity on deformation, damage, and fracture of cast steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 44, n. 12, p. 5316–5332, 2013.
- Hashin, Z.; Shtrikman, S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 11, n. 2, p. 127–140, 1963.
- Haynes, R. A study of the effect of porosity content on the ductility of sintered metals. **Powder Metallurgy**, v. 20, n. 1, p. 17–20, 1977.
- Hekner, B.; Myalski, J.; Valle, N.; Botor-Probierz, A.; Sopicka-Lizer, M.; Wieczorek, J. Friction and wear behavior of Al-SiC(n) hybrid composites with carbon addition. **Composites Part B: Engineering**, v. 108, p. 291–300, 2017.
- Herranz, G.; Matula, G.; Romero, A. Effects of chromium carbide on the microstructures and wear resistance of high speed steel obtained by powder injection moulding route. **Powder Metallurgy**, v. 60, n. 2, p. 120–130, 2017.
- Hill, R. A self-consistent mechanics of composite materials. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 13, n. 4, p. 213–222, 1965.
- Höganäs AB. **Höganäs Handbook for Sintered Components: Iron and Steel Powders for Sintered Components**. [s.l.: s.n.].
- Holmberg, K.; Matthews, A. **Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2009.
- Hori, M.; Nemat-Nasser, S. Double-inclusion model and overall moduli of multiphase composites. **Mechanics of Materials**, v. 14, n. 3, p. 189–206, 1993.
- Howard, S. **Ellingham Diagram Maker**. Disponível em: <http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/_Directory_EllinghamDiagrams.htm>. Acesso em: 1 jan. 2017.
- Hu, Z. Y.; Zhang, Z. H.; Cheng, X. W.; Wang, F. C.; Zhang, Y. F.; Li, S. L. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. **Materials and Design**, v. 191, p. 1–54, 2020.
- Hutchings, I.; Shipway, P. Friction. In: **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials: Second Edition**. second ed. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 1–388.
- Iordanoff, I.; Berthier, Y.; Descartes, S. A Review of Recent Approaches for Modeling Solid Third Bodies. **Journal of Tribology, ASME**, v. 124, p. 725–735, 2002.
- Islam, M. A.; Farhat, Z. N. Effect of porosity on dry sliding wear of AlSi alloys. **Tribology International**, v. 44, n. 4, p. 498–504, 2011.
- Jahedi, M.; Ardjmand, E.; Knezevic, M. Microstructure metrics for quantitative

- assessment of particle size and dispersion: Application to metal-matrix composites. **Powder Technology**, v. 311, p. 226–238, 2017.
- James, W. B. Powder Metallurgy Methods and Applications. In: Samal, P.; Newkirk, J. (Eds.). . **ASM Handbook**. [s.l.] ASM International, 2015. v. 7p. 922.
- Kainer, K. U. **Basics of Metal Matrix Composites**. [s.l.] Wiley VCH, 2006.
- Kaneko, Y.; Sugimoto, T. EBSD analysis of microstructure evolution of pure iron subjected to sliding wear and related change in vickers microhardness. **Materials Transactions**, v. 55, n. 1, p. 85–92, 2014.
- Kang, S.-J. L. **Sintering. Densification, Grain Growth, and Microstructure**. [s.l.] Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- Katz, J. L. Hard tissue as a composite material-I. Bounds on the elastic behavior. **Journal of Biomechanics**, v. 4, n. 5, p. 455–473, 1971.
- Kim, H. S. On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 289, n. 1–2, p. 30–33, 2000.
- Kim, H. S.; Hong, S. I.; Kim, S. J. On the rule of mixtures for predicting the mechanical properties of composites with homogeneously distributed soft and hard particles. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 112, n. 1, p. 109–113, 2001.
- Kim, S. H.; Kang, J. H.; Euh, K.; Kim, H. W. Grain-structure evolution of brazing-treated A4343/A3003/A4343 aluminum brazing sheets rolled with different reductions. **Metals and Materials International**, v. 21, n. 2, p. 276–285, 2015.
- Kolluri, D.; Ghosh, A. K.; Bijwe, J. Analysis of load-speed sensitivity of friction composites based on various synthetic graphites. v. 266, p. 266–274, 2009.
- Kováčik, J.; Emmer, Š.; Bielek, J.; Keleši, L. Effect of composition on friction coefficient of Cu-graphite composites. **Wear**, v. 265, n. 3–4, p. 417–421, 2008.
- Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. p. 1–6, 2008.
- Kuffner, B. H. B.; Diogo, W. S.; Amancio, D. A.; Rodrigues, G.; Silva, G. Evaluation of the milling efficiency increase of AISI 52100 steel using niobium carbide addition through high energy ball milling. **Revista Escola de Minas**, v. 68, n. 3, p. 295–300, 2015.
- Lancaster, J. K. Solid lubrication. In: BOOSER, E. R. (Ed.). . **CRC Handbook of Lubrication**. New York: CRC Press, 1988. v. IIp. 269–290.
- Lannutti, J. J. Characterization and Control of Compact Microstructure. **MSR Bulletin**, n. DECEMBER, p. 38–44, 1997.
- Lansdown, A. R. **Molybdenum Disulphide Lubrication**. Amsterdam: Elsevier Masson SAS, 1999. v. 53
- Lee, G.; Olevsky, E. A.; Manière, C.; Maximenko, A.; Izhevskiy, O.; Back, C.;

- McKittrick, J. Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering. **Acta Materialia**, v. 144, p. 524–533, 2018.
- Leonard, A. J.; Rainforth, W. M. Wear behaviour of tool steels with added (WTi)C particles. **Wear**, v. 255, n. 1–6, p. 517–526, 2003.
- Leyland, A.; Matthews, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1–2, p. 1–11, 2000.
- Li, H.; Hsu, E.; Szpunar, J.; Utsunomiya, H.; Sakai, T. Deformation mechanism and texture and microstructure evolution during high-speed rolling of AZ31B Mg sheets. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 22, p. 7148–7156, 2008.
- Li, X.; Olofsson, U. A study on friction and wear reduction due to porosity in powder metallurgic gear materials. **Tribology International**, v. 110, n. February, p. 86–95, 2017.
- Lide, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. [s.l.] CRC Press, 1978.
- Lindskog, P. The history of distalloy. **Powder Metallurgy**, v. 56, n. 5, p. 351–361, 2013.
- Liu, G. R. A step-by-step method of rule-of-mixture of fiber- and particle-reinforced composite materials. v. 40, p. 313–322, 1998.
- Liu, X.; Shi, X.; Wu, C.; Yang, K.; Huang, Y.; Deng, X.; Yan, Z.; Xue, B. Tribological behavior of M50-MoS₂self-lubricating composites from 150 to 450 °C. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, p. 145–153, 2017.
- Ma, L.; Huang, C.; Dolman, K.; Tang, X.; Yang, J.; Shi, Z.; Liu, Z. S. A method to calculate the bulk hardness of metal matrix composite using Hadfield steel reinforced with niobium carbide particles as an example. **Mechanics of Materials**, v. 112, p. 154–162, 2017.
- Mahathanabodee, S.; Palathai, T.; Raadnui, S.; Tongsri, R.; Sombatsompop, N. Dry sliding wear behavior of SS316L composites containing h-BN and MoS₂ solid lubricants. **Wear**, v. 316, n. 1–2, p. 37–48, 2014.
- Mandal, A.; Tiwari, J. K.; AlMangour, B.; Sathish, N.; Kumar, S.; Kamaraj, M.; Ashiq, M.; Srivastava, A. K. Tribological behavior of graphene-reinforced 316L stainless-steel composite prepared via selective laser melting. **Tribology International**, v. 151, n. May, p. 106525, 2020.
- Manière, C.; Durand, L.; Brisson, E.; Desplats, H.; Carré, P.; Rogeon, P.; Estournès, C. Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 4, p. 1593–1605, 2017.
- Marder, R.; Estournès, C.; Chevallier, G.; Chaim, R. Plasma in spark plasma sintering of ceramic particle compacts. **Scripta Materialia**, v. 82, p. 57–60, 2014.

- Mcmurtrey, E. L. **Lubrication handbook for the space industry. Part A: Solid lubricants**. Alabama: NASA Technical memorandum, 1985. v. NASA TM-86
- Menezes, P. L.; Rohatgi, P. K.; Lovell, M. R. Self-Lubricating Behavior of Graphite Reinforced Metal Matrix Composites. In: Nosonovsky, M.; Bhushan, B. (Eds.). . **Green Energy and Technology**. [s.l.] Springer, 2012. p. 445–480.
- Meyers, M. A.; Chawla, K. K. Composite materials. In: **Mechanical Behavior of materials**. 2nd. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2009. p. 321–364.
- Moghaddam, K. S.; Ghambari, M.; Farhangi, H.; Solimanjad, N. Effect of Sinter Hardening on Microstructure and Mechanical Properties of Astaloy 85Mo. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 19, n. 10, p. 43–46, 2012.
- Momma, K.; Izumi, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.
- Mori, T.; Tanaka, K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. **Acta Metallurgica**, v. 21, n. 5, p. 571–574, 1973.
- Morris, S.; Wood, R. J. K.; Harvey, T. J.; Powrie, H. E. G. Electrostatic charge monitoring of unlubricated sliding wear of a bearing steel. **Wear**, v. 255, n. 1–6, p. 430–443, 2003.
- Motozuka, S.; Ikeda, T.; Miyagawa, T.; Sato, H.; Morinaga, M. Formation process of the {001} fiber texture on iron particles using simple ball milling. **Powder Technology**, v. 321, p. 9–12, 2017.
- Motozuka, S.; Tagaya, M.; Hayashi, K.; Morinaga, M. Texture formation in iron particles using mechanical milling with graphite as a milling aid. **AIP Advances**, v. 5, n. 9, 2015.
- Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 3, p. 763–777, 2006.
- Munitz, A.; Kimmel, G.; Rawers, J. C.; Fields, R. J. Ball milling induced bct phase formation in iron and iron alloys. **Nanostructured Materials**, v. 8, n. 7, p. 867–877, 1997.
- Nikas, D.; Ahlström, J. Characterization of microstructural changes in near pearlitic steels using orientation imaging microscopy - Influence of predeformation on local sensitivity to thermal degradation. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 89, n. 1, p. 6–12, 2015.
- Oláh, N.; Fogarassy, Z.; Sulyok, A.; Szívós, J.; Csanádi, T.; Balázs, K. Ceramic TiC/a:C protective nanocomposite coatings: Structure and composition versus mechanical properties and tribology. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12215–12220, 2016.

- Öpöz, T. T.; Chen, X. Experimental investigation of material removal mechanism in single grit grinding. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 63, p. 32–40, 2012.
- Öpöz, T. T.; Chen, X. Experimental study on single grit grinding of Inconel 718. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**, v. 229, n. 5, p. 713–726, 2015.
- Pellizzari, M.; Fedrizzi, A.; Zadra, M. Spark Plasma co-Sintering of hot work and high speed steel powders for fabrication of a novel tool steel with composite microstructure. **Powder Technology**, v. 214, n. 3, p. 292–299, 2011.
- Pereira, J. I.; Tressia, G.; Machado, P. C.; Franco, L. A.; Sinatora, A. Scratch test of pearlitic steels: Influence of normal load and number of passes on the sub-superficial layer formation. **Tribology International**, v. 128, n. July, p. 337–348, 2018.
- Petrov, R. H.; Kestens, L. A. I. Advanced High-Strength Steels: Electron Backscatter Diffraction (EBSD). **Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys**, p. 46–69, 2016.
- Pöhl, F.; Harges, C.; Theisen, W. Scratch behavior of soft metallic materials. **AIMS Materials Science**, v. 3, n. 2, p. 390–403, 2016.
- Poniznik, Z.; Salit, V.; Basista, M.; Gross, D. Effective elastic properties of interpenetrating phase composites. **Computational Materials Science**, v. 44, n. 2, p. 813–820, 2008.
- Prabu, S. S.; Choudhary, A.; Jain, A.; Sharma, A. Experimental Study on Dry Sliding Wear Behaviour of Sintered Fe-C-W P/M Low Alloy Steels. **Procedia Materials Science**, v. 5, p. 809–816, 2014.
- Presting, H.; König, U. Future nanotechnology developments for automotive applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, n. 6–8, p. 737–741, 2003.
- Quinn, T. F. J.; Rowson, D. M.; Sullivan, J. L. Application of the oxidational theory of mild wear to the sliding wear of low alloy steel. **Wear**, v. 65, p. 1–20, 1980.
- Ramakrishnan, D. **Automotive applications of powder metallurgy**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2013.
- Ravichandran, K. S. Elastic Properties of Two-Phase Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 5, p. 1178–1184, 1994.
- Rodenburg, C.; Rainforth, W. M. A quantitative analysis of the influence of carbides size distributions on wear behaviour of high-speed steel in dry rolling/sliding contact. **Acta Materialia**, v. 55, n. 7, p. 2443–2454, 2007.
- Rodriguez, J. M.; Johansson, J. M. A.; Edeskär, T. Particle Shape Determination by Two-Dimensional Image Analysis in Geotechnical Engineering. **Proceedings of Nordic Conference on Soil Mechanics and Geotechnical NGM**, p. 207–218, 2008.
- Rohatgi, P. K.; Ray, S.; Liu, Y. Tribological properties of metal matrix-graphite

- particle composites. **International Materials Reviews**, v. 37, n. 3, p. 129–152, 1992.
- Sakai, M.; Bradt, R. C. Fracture toughness testing of brittle materials. **International Materials Reviews**, v. 38, n. 2, p. 53–78, 1993.
- Šalák, A., Selecká, M., & Danninger, H. Powder metallurgy processes and materials. In: **Machinability of Powder Metallurgy Steels**. Cambridge, UK: Cambridge Int Science Publishing, 2005. p. 15–20.
- Saritas, S.; Doherty, R. D.; Lawley, A. Effect of porosity on the hardenability of P/M steels. **International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)**, v. 38, n. 1, p. 31–40, 2002.
- Scharf, T. W.; Prasad, S. V. Solid lubricants: A review. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 2, p. 511–531, 2013.
- Scharf, T. W.; Singer, I. L. Role of the transfer film on the friction and wear of metal carbide reinforced amorphous carbon coatings during run-in. **Tribology Letters**, v. 36, n. 1, p. 43–53, 2009.
- Seetharaman, V.; Semiatin, S. L. Chapter 30 Powder Metallurgy. In: Westbrook, J. H.; Fleischer, R. L. (Eds.). **Intermetallic Compounds, Principles and Practice**, vol. 3 **Progress**. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. v. 3p. 643–662.
- Seriacopi, V. **Evaluation of abrasive mechanisms in metallic alloys during scratch tests: a numerical-experimental study in micro-scale**. [s.l.] University of São Paulo, 2018.
- Shi, X.; Zhai, W.; Xu, Z.; Wang, M.; Yao, J.; Song, S.; Wang, Y. Synergetic lubricating effect of MoS₂ and Ti₃SiC₂ on tribological properties of NiAl matrix self-lubricating composites over a wide temperature range. **Materials and Design**, v. 55, p. 93–103, 2014.
- Shockley, J. M.; Descartes, S.; Irissou, E.; Legoux, J. G.; Chromik, R. R. Third body behavior during dry sliding of cold-sprayed Al-Al₂O₃ composites: In situ tribometry and microanalysis. **Tribology Letters**, v. 54, n. 2, p. 191–206, 2014.
- Silva, A. G.; Diegues, A. L. Um Recorte Sobre a Tecnologia De Sinterização Por Plasma Pulsado (Sps). **Perspectivas online**, v. 5, n. 11, p. 48–59, 2015.
- Singer, I. L.; Dvorak, S. D.; Wahl, K. J.; Scharf, T. W. Role of third bodies in friction and wear of protective coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 21, n. 5, p. S232–S240, 2003.
- Singh, S.; Guo, Y.; Winiarski, B.; Burnett, T. L.; Withers, P. J.; De Graef, M. High resolution low kV EBSD of heavily deformed and nanocrystalline Aluminium by dictionary-based indexing. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018.
- Sinha, A.; Farhat, Z. A Study of Porosity Effect on Tribological Behavior of Cast Al A380M and Sintered Al 6061 Alloys. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 5, n. January, p. 1–16, 2015.

- Slipenyuk, A.; Kuprin, V.; Milman, Y.; Goncharuk, V.; Eckert, J. Properties of P/M processed particle reinforced metal matrix composites specified by reinforcement concentration and matrix-to-reinforcement particle size ratio. **Acta Materialia**, v. 54, n. 1, p. 157–166, 2006.
- Soares, P. B. F.; Nunes, S. A.; Franco, S. D.; Pires, R. R.; Zanetta-Barbosa, D.; Soares, C. J. Measurement of elastic modulus and vickers hardness of surround bone implant using Dynamic Microindentation-parameters definition. **Brazilian Dental Journal**, v. 25, n. 5, p. 385–390, 2014.
- Souza, R. M.; Ordoñez, M. F. C.; Mezghani, S.; Crequy, S.; Fukumasu, N. K.; Machado, I. F.; El Mansori, M. Orthogonal cut of SPS-sintered composites with ferrous matrix and Fe-Mo-S particles: Numerical and experimental analysis. **Tribology International**, n. October 2018, 2019.
- Srivastava, A. K.; Das, K. The abrasive wear resistance of TiC and (Ti,W)C-reinforced Fe-17Mn austenitic steel matrix composites. **Tribology International**, v. 43, n. 5–6, p. 944–950, 2010.
- Stachowiak, G. W.; Batchelor, A. W. Solid lubrication and surface treatments. In: **Engineering Tribology**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 411–442.
- Stachowiak, G. W.; Batchelor, A. W. Solid lubrication and surface treatments. In: **Engineering tribology**. [s.l.: s.n.]. p. 429–468.
- Stoyanov, P.; Chromik, R. R. Scaling effects on materials tribology: From macro to micro scale. **Materials**, v. 10, n. 5, 2017.
- Su, Y.; Zhang, Y.; Song, J.; Hu, L. Tribological behavior and lubrication mechanism of self-lubricating ceramic/metal composites: The effect of matrix type on the friction and wear properties. **Wear**, v. 372–373, p. 130–138, 2017.
- Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001.
- Tang, J. J.; Liu, K.; Yang, Q. Z.; Wang, Y. H.; Zhang, P.; Wang, Y.; Zhao, L.; Fu, Q. Q.; Han, Z. H.; Bai, Y. The influence of size and distribution of graphite on the friction and wear behavior of Ni-graphite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 252, p. 48–55, 2014.
- Thibeau, R. J.; Brown, C. W.; Heidersbach, R. H. Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron. **Applied Spectroscopy**, v. 32, n. 6, p. 532–535, 1978.
- Tokita, M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Chap 11.2.3. In: SOMIYA, S. (Ed.). **Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties**. 2. ed. [s.l.] Academic Press, 2013. v. 1–2p. 1149–1177.
- Trombini, V.; Pallone, E. M. J. A.; Munir, Z. A.; Tomasi, R. Sparkplasma sintering (SPS) of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites. **Ceramica**, v. 53, n. 325, p. 62–67, 2007.

- Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.
- Tumbajoy-Spinel, D.; Descartes, S.; Bergheau, J. M.; Lacaille, V.; Guillonnet, G.; Michler, J.; Kermouche, G. Assessment of mechanical property gradients after impact-based surface treatment: Application to pure α -iron. **Materials Science and Engineering A**, v. 667, p. 189–198, 2016.
- Upadhyaya, G. S. Powder Metallurgy Technology. **Cambridge International Science Publishing**, n. 1, p. 170, 2014.
- Urbonaitė, S.; Hålldahl, L.; Svensson, G. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons. **Carbon**, v. 46, n. 14, p. 1942–1947, 2008.
- Vardavoulias, M. The role of hard second phases in the mild oxidative wear mechanism of high-speed steel-based materials. **Wear**, v. 173, n. 1–2, p. 105–114, 1994.
- Vardavoulias, M.; Jouanny-Tresy, C.; Jeandin, M. Sliding-wear behaviour of ceramic particle-reinforced high-speed steel obtained by powder metallurgy. **Wear**, v. 165, n. 2, p. 141–149, 1993.
- Vives, S.; Gaffet, E.; Meunier, C. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 366, n. 2, p. 229–238, 2004.
- Voitovich, R. F.; Pugach, A. É. High-temperature oxidation characteristics of the carbides of the group VI transition metals. **Poroshkovaya Metallurgiya**, v. 124, n. July, p. 59–64, 1973.
- Wahl, K. J.; Sawyer, W. G. Observing interfacial sliding processes in solid - Solid contacts. **MRS Bulletin**, v. 33, n. 12, p. 1159–1167, 2008.
- Walpole, L. J. On bounds for the overall elastic moduli of inhomogeneous systems-II. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 14, n. 5, p. 289–301, 1966.
- Watanabe, M.; Sakuma, M.; Inaba, T.; Iguchi, Y. Formation and Oxidation of Sulfides on Pure Iron and Iron Oxides. **Materials Transactions, JIM**, v. 41, n. 7, p. 865–872, 2000.
- Xu, Z.; Zhang, Q.; Huang, X.; Liu, R.; Zhai, W.; Yang, K.; Zhu, Q. An approximate model for the migration of solid lubricant on metal matrix self-lubricating composites. **Tribology International**, v. 93, p. 104–114, 2016.
- Yang, J. F.; Parakash, B.; Hardell, J.; Fang, Q. F. Tribological properties of transition metal di-chalcogenide based lubricant coatings. **Frontiers of Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 116–127, 2012.
- Ye, M.; Winslow, D.; Zhang, D.; Pandey, R.; Yap, Y. Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Films. **Photonics**, v. 2, n. 1, p. 288–307, 2015.

- Youseffi, M.; Wright, C. S.; Jeyacheya, F. M. Effects of silicon addition and process conditions upon α -phase sintering, sinter hardening, and mechanical properties of Fe-1.5Mo powder. **Powder Metallurgy**, v. 45, n. 1, p. 53–62, 2002.
- Zabinski, J. S.; Donley, M. S.; McDevitt, N. T. Mechanistic study of the synergism between Sb₂O₃ and MoS₂ lubricant systems using Raman spectroscopy. **Wear**, v. 165, n. 1, p. 103–108, 1993.
- Zalisz, Z.; Watts, A.; Mitchell, S. C.; Wronski, A. S. Friction and wear of lubricated M3 Class 2 sintered high speed steel with and without TiC and MnS additives. **Wear**, v. 258, n. 5–6, p. 701–711, 2005.
- Zhang, X.; Tan, M. J. Selection of particulate reinforcement in P/M metal matrix composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 63, n. 1–3, p. 913–917, 1997.
- Zhang, Y.; Chromi, R. R. Tribology of Self-Lubricating Metal Matrix Composites. In: Pradeep L. Menezes; Rohatgi, P. K.; Omrani, E. (Eds.). . **Self-Lubricating Composites**. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2018. p. 33–74.
- Zhang, Y.; Descartes, S.; Chromik, R. R. Influence of WC on third body behaviour during fretting of cold-sprayed Cu–MoS₂–WC composites. **Tribology International**, v. 134, n. January, p. 15–25, 2019.
- Zhang, Y. F.; Lu, L.; Yap, S. M. Prediction of the amount of PCA for mechanical milling. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 89–90, p. 260–265, 1999.
- Zhang, Z.; Chen, Y.; Zuo, L.; Zhang, Y.; Qi, Y.; Gao, K. The effect of volume fraction of WC particles on wear behavior of in-situ WC/Fe composites by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 69, n. August, p. 196–208, 2017.
- Zhu, S.; Cheng, J.; Qiao, Z.; Yang, J. High temperature solid-lubricating materials: A review. **Tribology International**, v. 133, n. November 2018, p. 206–223, 2019.
- Zum Gahr, K. H. **Microstructure and wear of materials**. [s.l.] Elsevier, 1987.

Publicações Decorrentes do Trabalho

No decorrer deste trabalho foram realizadas diferentes publicações relacionadas com caracterização de materiais sinterizados, como produto dos resultados deste trabalho, assim como pela interação com outras instituições de ensino superior. A seguir serão detalhadas as publicações.

Participação internacional

- ⊗ Apresentação no simpósio Leeds-Lyon de tribologia 2017, Lyon, França.
- ⊗ Apresentação no simpósio Leeds-Lyon de tribologia 2019, Lyon, França.
- ⊗ Doutorado sanduíche CNPq com o LaMCoS do INSA-Lyon no segundo semestre 2019.

Artigos publicado a partir dos resultados deste trabalho

- ⊗ Em decorrência da participação no simpósio Leeds-Lyon de tribologia 2017 foi publicado um artigo na revista Tribology International com título: “Effect of tungsten carbide addition on the tribological behavior of Astaloy 85Mo powder consolidated via spark plasma sintering”. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.06.020>.
- ⊗ Em decorrência da participação no simpósio Leeds-Lyon de tribologia 2019. Artigo publicado um artigo na revista Tribology International com título: “Tribofilm formation during dry sliding of graphite- and MoS₂- based composites obtained by spark plasma sintering”. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107035>.

Outros artigos publicados relacionado com sinterizacao de MMCs

- ⊗ Artigo sobre microestrutura e microdesgaste abrasivo de aço 316L com Ytria nitretado por plasma. Participação como primeiro autor e submetido na revista Surface and Coatings Technology com título: “Microstructure and micro-abrasive wear of sintered yttria-containing 316L stainless steel treated by plasma nitriding”. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.002>
- ⊗ Trabalho apresentado no congresso internacional 26th da SAE. Artigo publicado na revista técnica da SAE com título “Tribological Evaluation of Sintered and Conventional Gear Materials”. <https://doi.org/10.4271/2017-36-0153>.
- ⊗ Artigo sobre oxidação de materiais metálicos sinterizados. Interação com a universidade de Caxias do Sul (UCS). Publicado na revista Corrosion Science com título: “High-temperature oxidation of sintered austenitic stainless-steel

containing boron or yttria" <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.002>.

- ⊗ Artigo sobre desgaste de materiais sinterizados. Interação com a universidade de Caxias do Sul (UCS). Publicado na revista *Wear* com título: "Reciprocating sliding wear of the sintered 316L stainless steel with boron additions". <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.027>.
- ⊗ Em decorrência da participação no simpósio Leeds-Lyon de tribologia 2018. Participação como co-autor e derivado dos resultados do presente projeto doutorado. Interação com um grupo de pesquisa da França, o Mechanics, Surfaces and Materials Processing Laboratory (MSMP). Publicado na revista *Tribology International* com título: "Orthogonal cut of SPS-sintered composites with ferrous matrix and Fe-Mo-S particles: Numerical and experimental analysis". <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.04.034>.
- ⊗ Artigo sobre análises microestrutural de aço 316L sinterizado com adição de boro. Interação com a universidade de Caxias do Sul (UCS). Participação como co-autor e publicado na revista *Materials Characterization* com título: "Microstructure and mechanical behavior of 316L liquid phase sintered stainless steel with boron addition". <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.04.009>.

ANEXO A

Moagem de alta energia das partículas de Astaloy 85Mo

Descrição experimental

Os pós de Astaloy 85Mo foram moídos, numa etapa preliminar ao processo de sinterização, em diferentes tempos (2, 5, 7, 10 e 12) h, para conhecer o efeito do tempo da moagem na redução de tamanho de partícula. O processo foi realizado em um moinho planetário (Fritsch pulverisette 4), que pertence ao Instituto de Física da USP. Foram usadas esferas de aço para rolamento AISI 52100 (62 HRC) de 10 mm de diâmetro, selecionando-se uma relação em peso de esferas para pó de 10:1. A moagem foi feita num recipiente com revestimento de tungstênio, para evitar o desgaste interno do moinho. O moinho apresentou rotação no sentido anti-horário p. ex. com rotação na direção oposta à direção do disco principal, com uma relação de transmissão inversa de 1:-2 (por cada rotação do disco principal o recipiente de moagem faz duas rotações no sentido contrário). Para evitar o aquecimento excessivo dos pós, o tempo total de moagem foi fracionado em etapas. Assim por exemplo, para um tempo total de 10 h fez-se 60 ciclos, sendo que 1 ciclo = 10 min de moagem (ON) + 20 min de pausa (OFF), para esfriamento do pó metálico. Foi usado como agente de controle de processo (PCA), ácido esteárico como 1% em peso para evitar

excessiva aglomeração (Zhang; Lu; Yap, 1999). Para evitar a oxidação a moagem foi realizada em atmosfera controlada de argônio, após um pré-vácuo até 20 Pa, para garantir uma atmosfera sem contaminação no interior do recipiente de moagem.

Efeito do tempo de moagem de alta energia nas características do pó de Astaloy 85Mo

As curvas granulométricas em diferentes tempos de moagem em um moinho planetário. Assim como descrito na literatura (Suryanarayana, 2001), para o tempo de moagem de 5 h, o impacto das esferas sobre as partículas mudou a forma irregular inicial para uma forma achatada ou em flocos, pela elevada deformação plástica das partículas ferrosas. Nesse tempo, a distribuição granulométrica é bimodal, com surgimento de partículas de menor tamanho (segunda moda) e diminuição na frequência das partículas de maior tamanho (primeira moda). No entanto, este tempo permite que ocorra solda entre as partículas de maior tamanho incrementando levemente o tamanho máximo de partícula para maiores valores. Os tamanhos de partícula em diferentes percentagens da distribuição para 5 h foram de $D_{90} = 247,0 \mu\text{m}$, $D_{50} = 55,05 \mu\text{m}$ e $D_{10} = 4,5 \mu\text{m}$. Com o maior tempo de moagem, o maior

encruamento das partículas produz fragmentação e redução de tamanho (Kuffner et al., 2015). Para um tempo de moagem de 10 h, as partículas achatadas de maior tamanho em menores tempos de moagem são fragmentadas, incrementando-se a frequência das menores partículas (segunda moda). Neste caso, os valores de tamanhos obtidos foram de D_{90} = 162,83 μm , D_{50} = 21,15 μm e D_{10} = 1,8 μm .

O efeito do tempo da moagem na estrutura cristalina das amostras de pó de Astaloy 85Mo por meio de análises de raios X. Observe-se as orientações (110), (200) e (211) dos planos que identificam a estrutura cristalina cúbica de corpo centrada do ferro- α . O parâmetro de rede da estrutura cúbica correspondeu a a = 0,287 nm e foi indexado a partir do arquivo PDF no. 00-006-0696 da ICDD. A reflexão (110) é a orientação preferencial e apresentou um incremento na largura a meia altura do pico com o tempo de moagem. Também foi observado um incremento na intensidade

relativa da orientação (200). Diferentes estudos mostraram que o incremento da largura dos picos de raios X com o tempo de moagem está relacionado com a diminuição do tamanho de cristalito e do incremento das microtensões pelo efeito da elevada energia durante a moagem (Bui et al., 2013)(Vives; Gaffet; Meunier, 2004). Segundo Munitz et al. (1997), na moagem de partículas de ferro as orientações (200) e (311) apresentam maior tendência a um incremento da largura dos picos. Esse efeito é induzido pela energia da moagem que possibilita a formação de uma estrutura tetragonal de ferro que alarga o pico pela convolução das duas estruturas cúbica e tetragonal. D’Incau; Leoni e Scardi, (2007) reportaram um incremento da densidade de discordâncias e da dureza com o tempo da moagem. Esse incremento no tempo de moagem produz a formação de textura nas orientações {011} e {111}, pelo efeito de rolamento e compressão uniaxial das esferas sobre as partículas no interior do moinho (Motozuka et al., 2017). No entanto, a formação de textura no plano (200) pode estar relacionada como outro fenômeno que é a maior presença de carbono livre, uma vez que a orientação da estrutura lamelar do grafite coincide com a reflexão (200) do ferro, incrementando-se a intensidade (Motozuka et al., 2015). É conhecida a importância do agente que auxiliam na moagem, como o ácido esteárico na redução de fenômenos de solda a frio e aglomeração. Porém, estes materiais também podem produzir contaminação e formação de carbono livre com o maior tempo de moagem (Cipolloni et al., 2015).

Dos resultados de granulometria e DRX pode-se inferir que os maiores tempos de moagem podem incrementar as microtensões e a fragmentação das partículas, reduzindo o tamanho. No entanto, o maior tempo das partículas em condições de alta energia pode incrementar a contaminação pela decomposição do ácido esteárico e formação de carbono livre, que pode difundir nas partículas de Astaloy. A partir desta etapa foi escolhido o tempo de moagem de 10 h para a moagem das diferentes misturas, devido à eficiência na redução do tamanho de partícula.

ANEXO B

Micrografias da camada subsuperficial dos materiais sinterizados após ensaios de deslizamento

Descrição: Camada deformada amostra sem adição de partículas obtida por FIB e MEV por elétrons retroespalhados

<i>Amostra</i>	<i>Carga normal</i>	<i>Velocidade tangencial</i>	<i>Atmosfera</i>
Astaloy 85Mo	10 N	0,1 m.s ⁻¹	Ar

Descrição: Evidência de transferência de partículas de WC na camada mista obtida por FIB e MEV por elétrons retroespalhados

<i>Amostra</i>	<i>Carga normal</i>	<i>Velocidade tangencial</i>	<i>Atmosfera</i>
Astaloy 85Mo +10 %p. WC	10 N	0,1 m.s ⁻¹	Ar

ANEXO C

Efeito da atmosfera na capacidade lubrificante dos compósitos com adição de lubrificante sólido

<i>Amostra</i>	<i>Carga normal</i>	<i>Velocidade tangencial</i>	<i>Atmosfera</i>
Astalooy 85Mo + 5 %p. grafite	10 N	0,1 m.s ⁻¹	Argônio e Ar
Astalooy 85Mo + 5 %p. MoS ₂	10 N	0,1 m.s ⁻¹	Argônio e Ar

Astalooy 85Mo + 8 %p. grafite

Astalooy 85Mo + 8 %p. MoS₂

Superfície trilha desgaste Astaloy 85Mo + grafite-atmosfera Argônio

Elemento	C K (% p.)	Fe K(% p.)	Mo L (% p.)
Área 1	10,65	89,08	0,26
Área 2	5,47	93,99	0,54
Área 3	100	-	-

Descrição: ausência de umidade na atmosfera durante ensaio, não se forma o tribofilme protetivo, aumento de desgaste e coeficiente de atrito (fenômeno de *dusting* no grafite)(Scharf; Prasad, 2013)

Superfície trilha desgaste Astaloy 85Mo + MoS₂-atmosfera Argônio

Elemento	C K (% p.)	Fe K (% p.)	S K (%p.)	Mo L (% p.)	O K (%p)
Área 1	1,33	93,09	2,09	1,16	1,66†
Área 2	-	97,25	0,42	2,33	-
Área 3	0,67	67,29	2,30	29,75	-

Descrição: diminui o coeficiente de atrito, o que confirma que o óxido misto na presença de umidade é mais abrasivo. A modificação microestrutural pela formação de sulfetos de ferro não forma um tribofilme ainda na presença de uma atmosfera inerte.

† presença de oxidação formada possivelmente após do ensaio