

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

CAIO CESAR CEBALOS DE ALMEIDA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AÇOS
SINTERIZADOS CONTENDO DISPERSÃO DE FASES OBTIDAS
ATRAVÉS DE REAÇÃO *IN SITU*.**

São Paulo

2022

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

CAIO CESAR CEBALOS DE ALMEIDA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AÇOS
SINTERIZADOS CONTENDO DISPERSÃO DE FASES OBTIDAS
ATRAVÉS DE REAÇÃO *IN SITU*.**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada a Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de mestre em
ciências.

Engenharia metalúrgica e de materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein.

São Paulo

2022

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, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

De Almeida, Caio Cesar Cebalos

Processamento e caracterização de aços sinterizados contendo dispersão de fases obtidas através de reação in situ. / C. C. De Almeida -- versão corr. - São Paulo, 2022.

177 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Nucleação in situ; 2.Grafita turbostrática; 3.Grafita amorfa; 4.Nitreto de boro hexagonal; 5.Lubrificantes sólidos; I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Os homens famosos são, em geral, o produto de uma infância infeliz. A dura compressão das circunstâncias, as dores da adversidade, as esporas do desprezo e do escárnio na infância são necessárias para evocar a forte fixidez de propósito e inteligência tenaz, sem as quais as grandes ações raramente são praticadas.

Winston Churchill.

Como pode o navio cortar as ondas se elas são muitas e o navio um só? A razão é que o navio tem um propósito.

Winston Churchill.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof.º Dr. Hélio Goldenstein por me aceitar como seu orientado e aluno, assim como por todo o suporte, ensinamentos e críticas, quando necessárias, e por sua amizade, lealdade e astúcias. Meu muito obrigado.

Nesse mesmo contexto, agradeço também ao Prof.º Dr. Roberto Martins de Souza pelos toques e conselhos na qualificação e por trabalhar em prol de me conseguir autorizações para adentrar ao laboratório durante o cenário pandêmico, tomando os devidos cuidados e quando permitido pela Escola Politécnica. Meu muito obrigado também.

Agradeço a todos os professores do PMT e do LFS que lecionaram para mim, trazendo informações de alta qualidade associada a expertise e *know how* da prática e da experiência profissional. Vocês tiveram papel fundamental no meu crescimento acadêmico e pessoal e eu gostaria de dedicar esse estudo a todos vocês: Hélio Goldestein; Roberto Martins de Souza; Angelo Fernando Padilha; Eduardo Franco de Monlevade; César Roberto Farias Azevedo; Augusto Camara Neiva; Fernando José Gomes Landgraf.

Agradeço também ao técnico e Amigo, Cássio Junqueira da Silva, por me apoiar e orientar na manipulação dos equipamentos do LFS sempre com muita paciência e cuidado. Muito obrigado *brother*.

Agradeço em especial ao Amigo e técnico do PMT, Daniel Luiz Rodrigues Jr. por me ajudar com as análises de microscopia eletrônica de varredura. Suas observações, conhecimento e técnica me renderam fotos incríveis e esclarecedoras.

Agradeço ainda ao técnico Igor Yamamoto Abe por toda a atenção e senso de urgência em me atender para realizar as minhas análises de Raman. Sua ajuda foi fundamental meu caro Amigo. Meu muito obrigado também.

Agradeço aos colegas do departamento e em especial ao MSc. Henrique Boschetti Pereira, por todo apoio e auxílio inicial no que tange as disposições e manipulações dos dados de DRX via os softwares Excel e Oringi.

Agradeço também a Empresa Metalpó Ind. e Com. Ltda., por me abrir as portas e permitir que eu faça parte da história de vocês.

Esta página foi deixada em branco propositalmente.

RESUMO

Na presente dissertação foi estudado a nucleação da grafita *in situ* através da sinterização e consequente decomposição do carboneto de ferro (Fe_3C) de partículas de ferro fundido branco (fofo) adicionadas em pequenas quantidades ao pó de ferro comercialmente puro, A705. Em conjunto, foi estudado também a formação do nitreto de boro hexagonal (h-BN) *in situ*, através da sinterização da mistura do pó de boro elementar/amorfo com o mesmo pó de ferro, A705, sob condições de atmosfera de sinterização específicas e por meio da nitretação a gás subsequente dessa liga, associado a adições crescentes de boro elementar na mistura. Além disso, para o caso do h-BN, também foi avaliado o desempenho dessa estrutura em termos de coeficiente de atrito sob carga e frequência constante e alternada. As composições para a estrutura gráfitica seguiram os seguintes valores em massa: (95,6% de ferro A705 + 1,4% de grafite + 3,0% de ferro fundido branco) e (95,0% de ferro A705 + 2,0% de grafite + 3,0% de ferro fundido branco). Para a obtenção da estrutura h-BN (também em massa), adotou-se: 0,00%, 0,20%, 1,00%, 3,00% e 5,00% de boro elementar. Ambos os materiais apresentam características únicas e intrínsecas que os tornam uma alternativa muito atraente para aplicações que exijam alto desempenho no que tange a redução do coeficiente de atrito no campo dos lubrificantes sólidos. Assim, para o conhecimento da microestrutura e fases nucleadas, fez-se o uso das análises por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman (ER) e difração de raios-x (DRX). Os resultados tribológicos se demonstraram bastante insatisfatórios em termos de coeficiente de atrito, alcançando valores superiores a 2,00. Além disso, à medida que a concentração de boro é aumentada, maior é o grau de porosidade das amostras e da nucleação de Fe_2B na matriz. Também não foi identificado a nucleação do h-BN, mesmo para as amostras nitretadas. Já para a grafita, duas morfologias incomuns foram identificadas: turbostrática (facetada/cuboides) e amorfa. Para as turbostráticas, um aspecto em forma de cubos chama a atenção por apresentar uma geometria bastante delimitada, enquanto para as amorfas, nota-se um emaranhado de grafitas sobrepostas umas às outras com valores de relação ID/IG variando de 0,885 a 1,571. Essas estruturas exibem uma provável e potencial evolução no campo dos lubrificantes sólidos nucleados *in situ* através da decomposição do carbono de compostos ferrosos e não ferrosos, visto a desordem de empilhamento dos planos basais que são facilmente capazes de serem escorregados durante uma aplicação de cisalhamento e desgaste. Além disso, esse aspecto de “cuboide”

incomum e o alto valor da relação ID/IG da grafita amorfa poderá trazer outras descobertas em termos de novos materiais e aplicações.

Palavras-chave: Nucleação *in situ*; Grafita turbostrática; Grafita amorfa; Grafitas em cubos; Ferro fundido branco; Nitreto de boro hexagonal; Lubrificantes sólidos; Coeficiente de atrito; Metalurgia do pó; Sinterização; Nitretação a gás.

ABSTRACT

In the present dissertation, the nucleation of graphite in situ was studied through the sintering and consequent decomposition of iron carbide (Fe_3C) from white cast iron particles (fluff) added in small amounts to the commercially pure iron powder, A705. Together, the formation of hexagonal boron nitride (h-BN) in situ was also studied, through the sintering of the mixture of elemental/amorphous boron powder with the same iron powder, A705, under specific sintering atmosphere conditions and by means of the subsequent gas nitriding of this alloy, associated with increasing additions of elemental boron in the mixture. In addition, for the case of h-BN, the performance of this structure in terms of coefficient of friction under load and constant and alternating frequency was also evaluated. The compositions for the graphitic structure followed the following mass values: (95.6% A705 iron + 1.4% graphite + 3.0% white cast iron) and (95.0% A705 iron + 2.0% graphite + 3.0% white cast iron). To obtain the h-BN structure (also by mass), the following were adopted: 0.00%, 0.20%, 1.00%, 3.00% and 5.00% of elemental boron. Both materials have unique and intrinsic characteristics that make them a very attractive alternative for applications that demand high performance in terms of reducing the coefficient of friction in the field of solid lubricants. Thus, for the knowledge of the microstructure and nucleated phases, analyzes by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Spectroscopy (ER) and X-ray Diffraction (XRD) were used. Tribological results proved to be quite unsatisfactory in terms of friction coefficient, reaching values greater than 2.00. Furthermore, as the boron concentration is increased, the greater the degree of porosity of the samples and the nucleation of Fe_2B in the matrix. The nucleation of h-BN was also not identified, even for the nitrided samples. As for graphite, two unusual morphologies were identified: turbostratic (faceted/cuboid) and amorphous. For turbostratics, an aspect in the form of cubes draws attention for presenting a very delimited geometry, while for amorphous ones, there is a tangle of graphite superimposed on each other with ID/GI ratio values ranging from 0.885 to 1.571. These structures exhibit a probable and potential evolution in the field of nucleated solid lubricants in situ through the decomposition of carbon from ferrous and non-ferrous compounds, given the stacking disorder of the basal planes that are easily capable of slipping during a shear and wear application. Furthermore, this unusual “cuboid” aspect and the high ID/GI value of amorphous graphite could bring further discoveries in terms of new materials and applications.

Keywords: *In situ nucleation; Turbostratic graphite; Amorphous graphite; Cube graphite; White cast iron; Hexagonal boron nitride; Solid lubricants; Coefficient of friction; Powder metallurgy; Sintering; Gas nitriding.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULA, ESCOABILIDADE E DENSIDADE APARENTE DAS CINCO CLASSES DE PÓ DE FERRO (HOGANÃS [1], 2013).....	28
FIGURA 2. COMPRESSIBILIDADE E RESISTÊNCIA À VERDE DAS CINCO CLASSES DE PÓ DE FERRO (HOGANÃS [1], 2013).	28
FIGURA 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MISTURA NA DENSIDADE APARENTE DE DUAS CLASSES DIFERENTES DE PÓS DE FERRO, MISTURADOS COM TRÊS LUBRIFICANTES DISTINTOS (HOGANÃS [1], 2013).	29
FIGURA 4. DENSIDADE RELATIVA VERSUS A TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DA PARTÍCULA.....	33
FIGURA 5. CRESCIMENTO DO PESCOÇO POR MEIO DO TRANSPORTE DE MASSA ATRAVÉS DA MOVIMENTAÇÃO DE DISCORDÂNCIAS (KUCZYNSKI ET AL.,1985) E (FANG, 2010). (ADAPTADA).....	35
FIGURA 6. DENSIDADE DE DISCORDÂNCIAS (N), DEFORMAÇÃO (E) E TAXA DE DEFORMAÇÃO (E) DE PÓ DE COBRE ELETROLÍTICO COMPACTADO EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO; PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO 300 MPa; T = 900°C (KUCZYNSKI ET AL.,1985). (ADAPTADO).....	36
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO ENTRE DUAS PARTÍCULAS (FANG, 2010). (ADAPTADO).	38
FIGURA 8. MODELO IDEALIZADO PARA OS TRÊS ESTÁGIOS DA SINTERIZAÇÃO: [A] ESTÁGIO INICIAL: ESTRUTURA DO MODELO REPRESENTADO POR ESFERAS EM CONTATO TANGENCIAL E ADJACENTE; [B] PRÓXIMO AO FINAL DO ESTÁGIO INICIAL: AS ESFERAS COMEÇAM A COALESCER; [C] ESTÁGIO INTERMEDIÁRIO: OS GRÃOS ADOTAM A FORMA DE UM TETRACAIDECAEDRO, ENVOLVENDO OS CANAIS DE POROS NAS PERIFERIAS DOS GRÃOS; [D] ESTÁGIO FINAL: POROS SÃO INTERSTÍCIOS TETRAÉDRICOS, FRUTOS DA APROXIMAÇÃO/ENCONTRO DE QUATRO TETRACAIDECAEDROS (COBLE, 1961) APUD (FANG, 2010). (ADAPTADO).....	39
FIGURA 9. RELAÇÃO ENTRE O DIGRAMA DE EQUILÍBRIO E A FORMAÇÃO DE FASES DURANTE O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A REGIÃO DE CONTATO DE FORMAÇÃO DO PESCOÇO ENTRE PARTÍCULAS DE IDENTIDADES DIFERENTES (HOGANÃS [2], 2013).....	41
FIGURA 10. COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO CARBONO, MOLIBDÊNIO, COBRE E NÍQUEL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ABSOLUTA (HOGANÃS [2], 2013).....	42
FIGURA 11. SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA TRANSIENTE (HOGANÃS [2], 2013) E (FANG, 2010) (ADAPTADA).	44
FIGURA 12. RELAÇÃO DO EFEITO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE PROMOVIDO PELO DÉFICIT DE LIGAÇÕES DO DESENHO À ESQUERDA EQUIPARADO AO DESENHO DA DIREITA (FANG, 2010).	45
FIGURA 13 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE E GRAFITE NO AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E NO DECRÉSCIMO DA VARIAÇÃO DIMENSIONAL PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DE SINTERIZAÇÃO (HOGANÃS [2], 2013). (ADAPTADO).	47
FIGURA 14 – ESPECTROS RAMAN DAS DIFERENTES FORMAS DE GRAFITA, [A] PÓ DE GRAFITE UF4, [B] NÓDULO DE CARBONO (C) DE FERRO FUNDIDO (FOFO) NODULAR E, [C] NÓDULO DE CARBONO RESULTANTE DA DISSOCIAÇÃO DO SiC (BINDER, 2009). ADAPTADO.	50
FIGURA 15 - COEFICIENTE DE ATRITO E POTENCIAL DE CONTATO PARA AS LIGAS Fe-0,6%C+1,0%SiC E Fe-0,6%C+5,0%SiC, SINTERIZADAS A 1150° POR 1 HORA (BINDER, 2009).	53
FIGURA 16 – VALORES DO COEFICIENTE DE ATRITO REFERENTE AS TRÊS CONFIGURAÇÕES DE GRAFITA INCORPORADAS EM MATRIZES FERROSAS (CAMPOS ET AL., 2015).....	54
FIGURA 17 – ESPECTROS RAMAN FEITOS NO FILME DE CARBONO DEPOSITADO SOBRE O SUBSTRATO DE AÇO INOX A UMA TENSÃO DE 50 V E 185 V.....	55
FIGURA 18 - CURVA TÍPICA DO TRATAMENTO DE MALEABILIZAÇÃO DE UM FERRO FUNDIDO BRANCO.	57
FIGURA 19 - MICROESTRUTURAS APÓS O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO (60 MIN.) DA AMOSTRA DE AÇO INOXIDÁVEL 316L CONTENDO 0,4% DE BORO EM MASSA SOB DUAS ATMOSFERAS DE SINTERIZAÇÃO: [A] 50H ₂ – 50N ₂ ; [B] H ₂ (MOLINARI ET AL., 1994). ADAPTADA.	59
FIGURA 20 - MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS APÓS A SINTERIZAÇÃO A 1473 K SOB ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO: [A] 0,2%B (MASSA), [B] 0,4%B (MASSA) E, [C] 0,6%B (MASSA) (BACZEWSKA E ROSSO, 2001).	60
FIGURA 21 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO FERRO-NITROGÊNIO. A FASE Δ NÃO MOSTRADA NESTE DIAGRAMA, EXISTIRÁ, APROXIMADAMENTE, PARA AS CONCENTRAÇÕES DE 11,00% A 11,35% DE NITROGÊNIO EM PESO EM TEMPERATURAS ABAIXO DE 500°C. (ADAPTADO).....	63

FIGURA 22 - DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIOS Fe-C-N NAS TEMPERATURAS DE 500°C E 700°C, MOSTRANDO QUE A SOLUBILIDADE DO CARBONO NA FASE ϵ AUMENTA COM O DECRÉSCIMO DA TEMPERATURA DO PROCESSO (JACK E JACK, 1973).....	64
FIGURA 23 - DETERMINAÇÃO DOS NITRETOS DE FERRO NO SISTEMA Fe-N EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA (NH ₃) PRESENTE NA ATMOSFERA (JACK E JACK, 1973).....	65
FIGURA 24 . GRAU DE SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO NO SISTEMA Fe-N NAS FASES α , γ E δ SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA DE 1 ATM (ROTHERY, 1968).....	65
FIGURA 25 . ESQUEMATIZAÇÃO DA DIFUSÃO INTERSTICIAL DURANTE O PROCESSO DE NITRETAÇÃO. A CÂMERA DE NITRETAÇÃO É AQUECIDA ATÉ A TEMPERATURA DE DISSOCIAÇÃO DA AMÔNIA EM GÁS NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO. ESSAS MOLÉCULAS DE NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO SÃO PRECIPITADAS NA SUPERFÍCIE DO COMPONENTE. AMBOS MIGRAM PARA O INTERIOR DO MATERIAL NA FORMA DE ÁTOMOS, PORÉM O HIDROGÊNIO TAMBÉM COMEÇA A COMPOR A ATMOSFERA DA CÂMERA DE REAÇÃO (PYE, 2003). (ADAPTADO).	68
FIGURA 26 . EFEITO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO NA FORMAÇÃO DA FASE ϵ EM RELAÇÃO A DENSIDADE APARENTE PARA FERRO-ESPONJA SINTERIZADO (RUDNAYOVA ET AL., 1975 APUD TOTTEN, 2006).	70
FIGURA 27 . EFEITO DA DUREZA EM RELAÇÃO A DENSIDADE APARENTE DE PEÇAS NITRETADAS A GÁS DE FERRO-ESPONJA SINTERIZADO (RUDNAYOVA ET AL., 1975 APUD TOTTEN, 2006).	71
FIGURA 28 . DIAGRAMA DE FASES DO Fe-N (JACK, 1952). (ADAPTADO).....	72
FIGURA 29 . ESTRUTURA DO NITRETO DE FERRO γ' -Fe ₄ N (JACK E JACK, 1973).	73
FIGURA 30 . ESTRUTURA DO NITRETO DE FERRO ϵ -Fe ₃ N [A] E POSIÇÕES RELATIVAS DOS ÁTOMOS DE NITROGÊNIO NAS CAMADAS A E B [B] (ROTHERY, 1968). (ADAPTADO).....	74
FIGURA 31 . MUDANÇA DE FASE DA ESTRUTURA [A] ϵ -Fe ₂ N PARA [B] γ -Fe ₂ N (ROTHERY, 1968).....	75
FIGURA 32 . ESTRUTURA DO NITRETO DE FERRO α'' -Fe ₁₆ N ₂ (ROTHERY, 1968).....	76
FIGURA 33 – NÚCLEO DA AMOSTRA NO ESTADO DE RECEBIMENTO (A); NÚCLEO DA AMOSTRA NÃO JATEADA (SHOT PEENING) E NITRETADA A GÁS A 570°C (B) E; NÚCLEO DA AMOSTRA JATEADA (DUAS FACES, APENAS) E NITRETADAS A GÁS A 570°C (C) (CALICCHIO, 2009).	78
FIGURA 34 - ESTRUTURAS NUCLEADAS APÓS NITRETAÇÃO A 645 K POR 24 HORAS. IMAGENS FEITAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (A) E A ANÁLISE DE DRX (B) (WARNER E FRAY, 2000). ADAPTADA.....	80
FIGURA 35 - ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS OS SEGUINTE PROCESSOS: NITRETAÇÃO A GÁS SOB ATMOSFERA DE AMÔNIA A 773 K POR 24 HORAS, SEGUIDO DE REVENIMENTO A 1273 K POR 1 HORA TAMBÉM SOB ATMOSFERA DE AMÔNIA (WARNER E FRAY, 2000).....	81
FIGURA 36 . VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO DO AÇO INOX AUSTENÍTICO COM NÍQUEL PURO (A) E, A VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO EM RELAÇÃO A TEMPERATURA DE TRÊS METAIS PUROS COM ESTRUTURAS CRISTALINAS DISTINTAS CISALHADAS EM ALTO VÁCUO CONTRA SI MESMAS (B) (HUTCHINGS, 2017). (ADAPTADA).	84
FIGURA 37 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO EM RELAÇÃO AO AUMENTO DA CARGA NORMAL (A) E DA VELOCIDADE DE CISALHAMENTO (B) CISALHADOS AO AR (BHUSHAN, 2013).....	85
FIGURA 38 . TENSÕES DE CONTATO ENTRE AS ASPEREZAS (STACHOWIAK E BATCHELOR, 2013).	88
FIGURA 39 . DOIS SÓLIDOS CONVEXOS EM CONTATO ESTÁTICO APÓS A DEFORMAÇÃO, CARREGADOS UNIAXIALMENTE.	89
FIGURA 40 - EVOLUÇÃO DO DESGASTE EM ATMOSFERA DE AR E DE NITROGÊNIO (AMSALLEM, GAUCHER E GUILHOT, 1973).	92
FIGURA 41 – RELAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO E A CARGA APLICADA SOB DUAS ATMOSFERAS DISTINTAS, AR E NITROGÊNIO, DE AMOSTRA SINTERIZADA (LINHA TRACEJADA) E AÇO CONVENCIONAL (LINHA CONTÍNUA) (AMSALLEM, GAUCHER E GUILHOT, 1973).	93
FIGURA 42 . MECANISMO DE LUBRIFICAÇÃO DE LUBRIFICANTES SÓLIDOS (SÓLIDOS LAMELARES) (STACHOWIAK E BATCHELOR, 2013).	98
FIGURA 43 . MECANISMOS DE FRICÇÃO E REDUÇÃO DO ATRITO POR FILMES MOLES EM SUBSTRATOS DUROS (STACHOWIAK E BATCHELOR, 2013).	98
FIGURA 44 - ESTRUTURAS DE CARBONO FORMADAS A PARTIR DOS PLANOS/CAMADA DE GRAFENO (A) E, A ESTRUTURA DO GRAFITE 3D – HEXAGONAL (B) (KNOX, KAUR E MILLWARD, 1986; GEIM E NOVOSELOV, 2007). ADAPTADO.....	100

FIGURA 45 - DIFERENÇA DAS ESTRUTURAS NO QUE TANGE A ALEATORIEDADE E EQUIDADE DAS DISTÂNCIAS INTERPLANARES DO GRAFITE 3D – HEXAGONAL (A) E DO GRAFITE TURBOSTRÁTICO (B) (KNOX, KAUR, MILLWARD, 1986; INAGAKI, 2000). ADAPTADO.	102
FIGURA 46 - FLUXOGRAMA REFERENTE AOS PROCEDIMENTOS E CAMINHOS ADOTADOS PARA A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS, ASSIM COMO A EXPLORAÇÃO ATRAVÉS DOS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS ESTRATIFICADOS, MICROSCOPIA, ESPECTROSCOPIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.	106
FIGURA 47 - DIAGRAMA DE FASES, Fe-B, EM PORCENTAGEM ATÔMICA, SEGUNDO (ROTHERY, 1968). .	109
FIGURA 48 . DIMENSÕES E GEOMETRIA DAS AMOSTRAS (MM).	110
FIGURA 49 . CURVA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO (MPa) VERSUS DENSIDADE APARENTE À VERDE (G/CM ³) SOB A AÇÃO DE LUBRIFICANTES NO PÓ ASC 100.29 COMERCIALMENTE PURO (HOGANÃS [3], 2017).	111
FIGURA 50 . CURVA/PERFIL DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO A GÁS. ADAPTADA.	114
FIGURA 51 . PERFIL DE ENSAIO DOS PARÂMETROS ALTERNADOS PARA CONHECIMENTO DA VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO.	116
FIGURA 52 - POSIÇÃO DA AMOSTRA E CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA/APARATO PARA A EFETUAÇÃO DO ENSAIO TRIBOLÓGICO (RECIPROCATING - ESFERA/PLANO)	117
FIGURA 53 - CRIAÇÃO DE SULCOS E DEBRIS APÓS O TÉRMINO DOS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS (RECIPROCATING - ESFERA/PLANO)	118
FIGURA 54 – FORMA E DIMENSÃO DOS PÓS DE BORO ELEMENTAR E DE FERRO COMERCIALMENTE PURO UTILIZADOS PARA A CONFECCÃO DOS CORPOS DE PROVA.	121
FIGURA 55 – MICROGRAFIAS FEITAS POR MO COM ATAQUE NITAL 3% POR 3 A 5 SEGUNDOS, ASSOCIADAS AOS RESPECTIVOS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS POR DRX COM RADIAÇÃO CuK α NA FAIXA DE 2 θ ENTRE 10 E 100°. NAS AMOSTRAS COM 3,0%B E 5,0%B OS ÍNDICES DE MILLER NÃO FORAM COLOCADOS, DADA A POLUIÇÃO VISUAL CAUSADA PELA QUANTIDADE E PROXIMIDADE DOS PICOS ENCONTRADOS.	122
FIGURA 56 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS CONTENDO BORO NÃO NITRETADAS, PLOTADOS NUM ÚNICO GRÁFICO.	129
FIGURA 57 . TESTE DE NORMALIDADE: 0,00%B, 0,20%B, 1,00%B, 3,00%B E 5,00%B.	131
FIGURA 58 - MICROGRAFIAS FEITAS POR MO COM ATAQUE NITAL 3% POR 3 A 5 SEGUNDOS, ASSOCIADAS AOS RESPECTIVOS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS POR DRX COM RADIAÇÃO CuK α NA FAIXA DE 2 θ ENTRE 10 E 100°. IMAGENS FEITAS COM AUMENTO NO MICROSCÓPIO DE 200x.	135
FIGURA 59 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS CONTENDO BORO NITRETADAS, PLOTADOS NUM ÚNICO GRÁFICO.	141
FIGURA 60 - FORMA E DIMENSÃO DOS PÓS DE FERRO (A705) [A] E DE FOFO BRANCO [B] UTILIZADOS PARA A CONFECCÃO DOS CORPOS DE PROVA.	141
FIGURA 61 – IMAGENS FEITAS POR (MO) SEM ATAQUE QUÍMICO DAS AMOSTRAS SEM E COM FOFO BRANCO: (A) 1,4% C (50x); (B) 1,4% C + 3,0% Fofo (50x); (C) 1,4% C + 3,0% Fofo (100x) E; (D) 1,4% C + 3,0% Fofo (500x).	142
FIGURA 62 - IMAGENS FEITAS POR (MO) SEM ATAQUE QUÍMICO DAS AMOSTRAS SEM E COM FOFO BRANCO: (A) 2,0% C (50x); (B) 2,0% C + 3,0% Fofo (50x); (C) 2,0% C + 3,0% Fofo (100x); (D) 2,0% C + 3,0% Fofo (100x); (E) 2,0% C + 3,0% Fofo (200x); (F) 2,0% C + 3,0% Fofo (200x); (G) 2,0% C + 3,0% Fofo (500x) E; (H) 2,0% C + 3,0% Fofo (1000x).	144
FIGURA 63 - IMAGENS FEITAS POR (MO) COM ATAQUE QUÍMICO DAS AMOSTRAS SEM E COM FOFO BRANCO: (A) 1,4% C (50x); (B) 1,4% C + 3,0% Fofo (50x); (C) 1,4% C (100x); (D) 1,4% C + 3,0% Fofo (100x); (E) 1,4% C (200x); (F) 1,4% C + 3,0% Fofo (200x).	146
FIGURA 64 - IMAGENS FEITAS POR (MO) COM ATAQUE QUÍMICO DAS AMOSTRAS SEM E COM FOFO BRANCO: (A) 2,0% C (100x); (B) 2,0% C + 3,0% Fofo (100x); (C) 2,0% C (200x); (D) 2,0% C + 3,0% Fofo (200x); (E) 2,0% C (500x); (F) 2,0% C + 3,0% Fofo (500x).	147
FIGURA 65 - IMAGENS FEITAS POR (MEV) SEM ATAQUE QUÍMICO DAS AMOSTRAS SOMENTE COM FOFO BRANCO: (A) 1,4% C (EBS - 200x); (B) 1,4% C + 3,0% Fofo (SE - 150x); (C) 1,4% C + 3,0% Fofo (EBS - 1.500x); (D) 1,4% C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000x); (E) 1,4% C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000x); (F) 1,4% C + 3,0% Fofo (EBS - 10.000x); (G) 1,4% C + 3,0% Fofo (EBS - 1.500x); (H) 1,4% C + 3,0% Fofo (EBS - 1.000x); (I) 1,4% C + 3,0% Fofo (EBS - 2.000) E; (J) 1,4% C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000).	149
FIGURA 66 – ANÁLISE DE EDS FEITAS NOS NÓDULOS DE GRAFITA NUCLEADOS IN SITU, DENTRO DAS PARTÍCULAS DE FOFO BRANCO.	152

FIGURA 67 - IMAGENS FEITAS POR (MEV) COM ATAQUE QUÍMICO DAS AMOSTRAS SOMENTE COM FOFO BRANCO: (A) 1,4% C + 3,0% FoFo (EBS - 500x); (B) 1,4% C + 3,0% FoFo (EBS - 1.500x); (C) 1,4% C (EBS - 500x); (D) 1,4% C (EBS - 1.500x);.....	155
FIGURA 68 - IMAGENS FEITAS POR (MEV) SEM ATAQUE QUÍMICO DAS AMOSTRAS SOMENTE COM FOFO BRANCO: (A) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 600x); (B) 2,0% C + 3,0% FoFo (SE - 600x); (C) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 1.500x); (D) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 2.500x); (E) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 1.500x); (F) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 5.000x); (G) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 5.000x); (H) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 10.000x); (I) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 1.500x) E; (J) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 10.000x);.....	156
FIGURA 69 - ANÁLISE DE EDS FEITAS NOS NÓDULOS DE GRAFITA NUCLEADAS IN SITU, DENTRO DAS PARTÍCULAS DE FOFO BRANCO.	159
FIGURA 70 - IMAGENS FEITAS POR (MEV) COM ATAQUE QUÍMICO DAS AMOSTRAS SOMENTE COM FOFO BRANCO: (A) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 500x); (B) 2,0% C + 3,0% FoFo (EBS - 5.000x); (C) 2,0% C (EBS - 500x); (D) 2,0% C (EBS - 5.000x);.....	160
FIGURA 71 - ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS COM 1,4% C SEGUIDO DOS SEUS RESPECTIVOS ESPECTROS.	162
FIGURA 72 - ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS COM 2,0% C SEGUIDO DOS SEUS RESPECTIVOS ESPECTROS.	165

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PRINCIPAIS BANDAS ASSOCIADAS AOS ESPECTROS RAMAN DE MATERIAIS A BASE DE CARBONO (HAACK, 2017).	49
QUADRO 2 - CLASSIFICAÇÃO DOS LUBRIFICANTES SÓLIDOS (DONNET E ERDEMIR, 2004). ADAPTADA. 97	
QUADRO 3 - RESULTADOS DO COEFICIENTE DE ATRITO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO NAS CONCENTRAÇÕES DE 0,00%B, 0,20%B, 1,00%B, 3,00%B E 5,00%B.....	130
QUADRO 4 - RESULTADOS DO COEFICIENTE DE ATRITO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO NAS CONCENTRAÇÕES DE 0,00%B, 0,20%B, 1,00%B, 3,00%B E 5,00%B.....	134

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PROPRIEDADES DOS PÓS DE FERRO HOGANÁS [1] (2013). ADAPTADO.	27
TABELA 2. PROPRIEDADES DOS PÓS PRÉ LIGADOS (ASTALOY) E PRÉ DIFUNDIDOS (DISTALOY) DA HOGANÁS [1] (2013) (ADAPTADO).	30
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DAS BANDAS D E G DOS ESPECTROS ANTERIORES REFERENTES AOS RESULTADOS DOS ESTUDOS DA TESE DE BINDER (2009). ADAPTADA.	51
TABELA 4 - FASES PRESENTES NO SISTEMA FE-N (JACK E JACK, 1973). (ADAPTADA).	76
TABELA 5. DEDUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE HERTZ POR BHUSHAN (2013) E HUTCHINGS (2017) NO QUE TANGE AO CONTATO DE DUAS ESFERAS SOB A APLICAÇÃO DE UMA CARGA W.	90
TABELA 6 – RELAÇÃO DA QUANTIDADE DE AMOSTRAS, CONCENTRAÇÃO E TRATAMENTO ESTUDADO.	107
TABELA 7. CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE FERRO COMERCIALMENTE PURO A705, DE ACORDO COM O CERTIFICADO DO FORNECEDOR.	108
TABELA 8 - RELAÇÃO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE BORO POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE FERRO NAS CINCO CONCENTRAÇÕES.	109
TABELA 9. CARACTERÍSTICAS DOS PÓS DE FERRO COMERCIALMENTE PURO A705 E ASC 100.29.	112
TABELA 10. PERFIL TÉRMICO, ZONAS DE AQUECIMENTO E DIMENSÃO DE CADA ZONA DO FORNO, APROXIMADAMENTE.	113
TABELA 11. PARÂMETROS CONSTANTES ESTABELECIDOS PARA CONHECIMENTO DA VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO.	115
TABELA 12. PARÂMETROS ALTERNADOS ESTABELECIDOS PARA CONHECIMENTO DA VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO.	116
TABELA 13. PERFIL TÉRMICO, ZONAS DE AQUECIMENTO E DIMENSÃO DE CADA ZONA DO FORNO, APROXIMADAMENTE.	120
TABELA 14 - VALORES DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) DOS RESULTADOS EM TERMOS DE COEFICIENTE DE ATRITO DAS CINCO CONCENTRAÇÕES DE BORO ESTUDADAS.	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

h-BN	Nitreto de boro hexagonal;
Fofo	Ferro fundido;
MO	Microscopia Óptica;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
ER	Espectroscopia Raman;
DRX	Difração de Raio-X
Atm	Atmosfera;
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry;
EDE	Energia de Defeito de Empilhamento;
MIM	Metal Injection Molding;
PEG	Primeiro Estágio de Grafitização;
SEG	Segundo Estágio de Grafitização;
CCC	Cúbica de Corpo Centrado;
CFC	Cúbica de Face Centrada;
HC	Hexagonal Compacto;
W	Força normal;
F	Força;
μ	Coefficiente de atrito;
μ_d	Coefficiente de atrito dinâmico;
α	Ferrita
γ	Austenita

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVO DA PESQUISA	24
2.1 OBJETIVOS PRIMÁRIOS.....	24
2.2 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 PÓS METÁLICOS	25
3.1.1 <i>Características dos pós de ferro e aço</i>	25
3.1.2 <i>Propriedades dos pós de ferro</i>	26
3.2 SINTERIZAÇÃO	31
3.2.1 <i>Aspectos gerais</i>	31
3.2.2 <i>Mecanismos básicos da sinterização</i>	37
3.2.2.1 Sinterização no estado sólido de materiais homogêneos	37
3.2.2.2 Sinterização no estado sólido de materiais heterogêneos	40
3.2.2.3 Sinterização na presença de fase líquida transiente	42
3.2.3 <i>Formação de estruturas in situ via processo de sinterização</i>	47
3.2.4 <i>Mecanismos de grafütização do ferro fundido branco</i>	55
3.2.5 <i>Sinterização de ligas ferrosas contendo boro</i>	57
3.3 NITRETAÇÃO.....	62
3.3.1 <i>Aspectos gerais</i>	62
3.3.2 <i>Mecanismos do processo</i>	66
3.3.3 <i>Nitretos (sistema Fe-N)</i>	71
3.3.4 <i>Nitretação de aços sinterizados</i>	76
3.3.5 <i>Nitretação de ligas ferrosas contendo boro</i>	79
3.4 TRIBOLOGIA.....	82
3.4.1 <i>Aspectos gerais</i>	82
3.4.2 <i>Contato entre superfícies (Teoria de Heinrich Hertz)</i>	87
3.4.3 <i>Tribologia de materiais sinterizados</i>	91
3.5 LUBRIFICANTES SÓLIDOS.....	94
3.5.1 <i>Aspectos gerais</i>	94
3.5.2 <i>Grafite</i>	99
3.5.3 <i>Nitreto de boro hexagonal (h-BN)</i>	102
4. METODOLOGIA	104
4.1 MATERIAIS.....	107
4.2 MÉTODOS	108
4.2.1 <i>Fase 1 - Amostras contendo boro</i>	108
4.2.2 <i>Fase 2 - Amostras contendo ferro fundido branco</i>	118
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	121
5.1 AMOSTRAS CONTENDO BORO	121
5.1.1 <i>Amostras Não Nitretadas</i>	122
5.1.1.1 Análise de microscopia óptica (MO).....	122
5.1.1.2 Análises de DRX.....	128
5.1.1.3 Ensaio tribológicos	129
5.1.1.3.1 <i>Carga e frequência constante</i>	129
5.1.1.3.1.1 Teste de normalidade	131

5.1.1.3.1.2 Teste de correlação.....	132
5.1.1.3.2 Carga e frequência alternadas.....	133
5.1.2 Amostras Nitretadas.....	134
5.1.2.1 Análises de microscopia óptica (MO)	134
5.1.2.2 Análises de DRX.....	140
5.2 AMOSTRAS CONTENDO FERRO FUNDIDO BRANCO.....	141
5.2.1 Análises de microscopia óptica (MO).....	142
5.2.1.1 Amostras 1,4%C SEM ataque químico	142
5.2.1.2 Amostras 2,0%C SEM ataque químico	143
5.2.1.3 Amostras 1,4%C COM ataque químico	145
5.2.1.4 Amostras 2,0%C COM ataque químico	147
5.2.2 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	148
5.2.2.1 Amostras 1,4%C SEM ataque químico	148
5.2.2.2 Amostras 1,4%C COM ataque químico	154
5.2.2.3 Amostras 2,0%C SEM ataque químico	156
5.2.2.4 Amostras 2,0%C COM ataque químico	160
5.2.3 Análises de espectroscopia Raman (ER).....	161
5.2.3.1 Amostras 1,4%C.....	162
5.2.3.2 Amostras 2,0%C.....	164
6 CONCLUSÃO	167
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	170
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a crescente demanda por materiais de alto desempenho e resistência são cenários cada vez mais exigidos por indústrias de manufatura de diversos segmentos. Assim, materiais com propriedades particulares designados para dado trabalho em específico são requeridos.

Referente ao mercado de pós-metálicos e peças sinterizadas, a metalurgia do pó merece destaque em termos de fabricação de componentes parcialmente complexos associado a faixas de tolerâncias bastante estreitas, regida por processos de transformação de alta eficiência no que tange a produtividade (relação produto acabado/matéria prima) quando comparado aos processos de fundição, extrusão à quente/frio, forjamento a quente e usinagem (IERVOLINO, 2009). Além disso, a metalurgia do pó permite uma gama bastante ampla no que diz respeito a misturas e preparação de inúmeras ligas associada a distribuição granulométrica dos pós para o atendimento de mercados e aplicações de diversos produtos e solicitações, dispondo de pós de ferro puro a pós de aço inox super ligados e também a pós com fins magnéticos, associados a formatos e modelos específicos (pós puro, pré-ligados e pré-difundidos) para cada item, densidade aparente e aplicação (esforços), necessário para a fabricação das peças sinterizadas.

Características como o teor de oxigênio presente nos pós, geometria e distribuição desses pós, compressibilidade (associado a interação química e a energia de defeito de empilhamento (EDE) desses materiais – questões intrínsecas – e lubrificantes, densidade de discordâncias das partículas, tamanho dos grãos, relação área/volume das partículas, escoabilidade (grau de fricção entre as partículas e as forças coesivas presentes, como as forças de Van Der Waals, eletrostática e capilar) e densidade aparente (relação de Hausner) – questões extrínsecas, são premissas fundamentais da indústria da metalurgia do pó que caracterizam esse nicho de mercado estritamente exigente, produtivo e único.

Com base na gama de possibilidades de misturas e pós ofertados para essa área, assim como a necessidade de materiais cada vez mais fortes e resistentes ao desgaste, existe um campo da engenharia que merece bastante atenção e que tem estado em evidência nessa última década. Trata-se dos lubrificantes sólidos nucleados em *in situ*.

Esses lubrificantes sólidos são usados para a fabricação de materiais compósitos autolubrificantes incorporados como partículas (solutos) em uma matriz (solvente) (ROHATGI, RAY e LIU, 1992). Esses materiais compósitos podem ser fabricados por meio de rotas da metalurgia do pó, dado o baixo custo quando processados em grandes

volumes acrescido da vasta versatilidade do processo (MUCELIN *et al.*, 2014), devido a ampla gama de possibilidades em termos de fabricação da matriz e recursos das prensas de compressão atuais.

Sob certas condições de aplicações, a lubrificação sólida pode ser o único sistema viável, como é o caso de algumas máquinas de processamento de alimentos e equipamentos de saúde, em que a contaminação por um lubrificante líquido deve ser terminantemente evitada. Ainda nesse espectro, há os ambientes de alto vácuo, como é o caso do espaço, onde a utilização de lubrificantes líquidos causaria a evaporação (HUTCHINGS e SHIPWAY, 2017).

Outro cenário interessante para os lubrificantes sólidos seria a aplicação em altas temperaturas ($\geq 1000^{\circ}\text{C}$) mantendo coeficientes de atrito relativamente baixos e eficientes, visto que os lubrificantes líquidos poderiam se decompor ou oxidar. (HUTCHINGS e SHIPWAY, 2017).

Assim, no que diz respeito a interface de contato de duas superfícies sólidas, segundo Stachowiak e Batchelor (2013), a forte adesão entre elas quase sempre implica num altíssimo coeficiente de atrito, visto que a maioria dos materiais são capazes de resistir ao cisalhamento paralelo à superfície de contato com a mesma eficácia que resistem à compressão normal da face de contato. Dessa forma, o resultado dessa alta adesão pode provocar desgastes prematuros e muito intensos.

No âmbito dos lubrificantes sólidos, existem materiais capazes de retardar com mais eficácia esse desgaste oriundo da forte adesão desses sistemas colocados por Stachowiak e Batchelor (2013). Essa classe de materiais são os que exibem anisotropia de propriedades mecânicas, isto é, em algumas direções a falha ocorre com baixas tensões de cisalhamento, resultando em um baixo coeficiente de atrito na interface. Essa anisotropia das propriedades mecânicas são características intrínsecas dos sólidos lamelares e, se essas lamelas (planos basais) são capazes de deslizar umas sobre as outras quando cisalhados por tensões de cisalhamento relativamente baixas, o sólido lamelar se torna autolubrificante ou um lubrificante sólido (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013). Dissulfeto de molibdênio, grafite, nitreto de boro hexagonal, iodeto de cádmio e bórax são alguns exemplos de lubrificantes sólidos (GEGNER, 2016).

Um desses lubrificantes sólidos proposto nesse trabalho é o grafite. Em síntese, a estrutura gráfica hexagonal apresenta propriedades intrínsecas interessantes, o que confere baixo coeficiente de atrito e excelente estabilidade térmica até 2273 K. (MIYOSHI, 2007).

No que diz respeito ao segundo sólido lubrificante proposto nesse estudo e que também é formado por uma estrutura cristalina lamelar, é o nitreto de boro hexagonal (h-BN). Esse material tem conquistado bastante espaço como uma alternativa limpa em relação ao grafite e ao dissulfeto de molibdênio (KIMURA et al., 1999).

Em ambos os casos, essa atribuição a estrutura cristalina de fácil cisalhamento confere excelentes propriedades de lubrificação e tribológica.

Segundo Cao *et al.*, (2011), a tradução dessa *performance* está nos valores de coeficiente de atrito que, sob condições normais de pressão e temperatura, situam-se entre 0,20 a 0,25. Já em ambientes com a umidade relativa do ar elevada, esses valores são ainda mais promissores, alcançando patamares da ordem de 0,1, continuando a declinar quando imerso em água ou vaselina (CAO *et al.*, 2011).

Mapeando esse espectro, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas no âmbito dos lubrificantes sólidos, destacando-se com êxito a tese de doutorado de Cristiano Binder, defendida em 2009. Binder (2009) conseguiu nódulos de grafita turbostrática nucleados *in situ* por intermédio da decomposição do carbetto de silício (SiC) sinterizado. No entanto, ainda não se tem pleno conhecimento sobre as respostas desses materiais quando submetidos a solicitações mais severas, visto que para cada situação, processo e composição, o comportamento desses materiais diverge significativamente (HUTCHINGS, 2017). Mas, segundo os estudos de Consoni (2014) em relação a grafita, as estruturas obtidas *in situ* são mais adequadas e propícias para a redução do coeficiente de atrito, dado as irregularidades de nucleação e crescimento e a textura das transformações no estado sólido.

Assim, o foco principal dessa dissertação de mestrado está na formação do h-BN *in situ* através da sinterização da mistura de pó de ferro (matriz) mais pó de boro elementar (soluto) sob os processos de sinterização em atmosfera de nitrogênio puro seguido da nitretação a gás e da verificação da nucleação da grafita *in situ*, através da decomposição da cementita do ferro fundido branco adicionado ao pó de ferro puro também sinterizado. Basicamente, a grafita será obtida por meio da maleabilização do ferro fundido branco. Todavia, o tratamento térmico convencional de maleabilização será usado como referência e não como regra, uma vez que as temperaturas, estágios/rampas e tempo são diferentes para o processo de sinterização. Como parte secundária e complementar do estudo, fez-se ensaios tribológicos (*reciprocating* - esfera/plano) a fim de verificar e associar os valores do coeficiente de atrito apenas para as amostras contendo boro.

A condução e a contribuição desse estudo estão na obtenção e caracterização desses dois lubrificantes sólidos por rotas e meios não convencionais, aos quais tornam esse estudo interessante e notável.

Dessa forma, com base nessas informações, este trabalho foi estruturado em 6 seções, a saber:

A seção 1 é formada pela introdução, onde foi exposto o cenário de estudo, bem como as razões que precederam a escolha por esse tema e a estruturação conseguinte do trabalho. A seção 2 apresentará o objetivo da pesquisa e a seção 3 o levantamento teórico, ao qual será compreendido dos principais assuntos: pós-metálicos, sinterização, nitretação a gás, sistemas tribológicos e lubrificantes sólidos. Na seção 4 são apresentadas as metodologias adotadas para a realização deste estudo híbrido quantitativo e qualitativo.

A seção 5 apresenta os resultados dos estudos e discussões iniciais da pesquisa, bem como as limitações encontradas e as soluções para a perfeita aplicação e aprimoramento do desempenho de ambos os lubrificantes. E por fim, a seção 6 traz as conclusões mais as recomendações de pesquisa.

2. OBJETIVO DA PESQUISA

2.1 OBJETIVO

Na presente dissertação tem-se como objetivo estudar a nucleação da grafita *in situ* por meio da adição de partículas de ferro fundido branco ao pó de ferro comercialmente puro – A705 – sob duas condições de temperatura e concentração de fofo branco na matriz. Em concomitância, também será estudado a nucleação do h-BN *in situ* sob condições de processos distintos, associado a adições crescentes de boro elementar na mistura (mesmo pó de ferro - A705), assim como será avaliado o desempenho desse composto em termos de coeficiente de atrito sob carga e frequência constante e alternada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PÓS-METÁLICOS

3.1.1 Características dos pós de ferro e aço

Atualmente existe no mercado uma variedade bastante ampla no que diz respeito aos pós-metálicos ofertados para a indústria da metalurgia do pó.

Pós de ferro e aço, assim como qualquer outro pó metálico usado para a produção de peças sinterizadas, podem ser caracterizados com base em três fatores, segundo (HOGANÃS [1], 2013):

- I. Propriedades metalúrgicas - composição química e impurezas – microestrutura – micro dureza;
- II. Propriedades geométricas – distribuição do tamanho da partícula – formato externo da partícula – estrutura interna da partícula;
- III. Propriedades mecânicas e físicas – fluidez – densidade aparente – compressibilidade, resistência a verde e *spring back*.

Ainda, segundo a Hoganãs [1] (2013), todas essas propriedades são inerentes e específicas do processo pelo qual os pós são fabricados. Algumas delas estão inter-relacionadas, a saber:

- Microestrutura e micro dureza são dependentes da composição química (HOGANÃS [1], 2013) e dos tratamentos térmicos de recuperação e recristalização (PADILHA e JUNIOR, 2005);
- Compressibilidade decresce com o aumento da micro dureza (HOGANÃS [1], 2013). Os efeitos da Energia de Defeito de Empilhamento – EDE, densidade de discordâncias, tamanho de grão e geometria das partículas, grau de deformação e temperatura (PADILHA e JUNIOR, 2005), assim como a lubrificação da mistura, são partes críticas necessárias a considerar nesse contexto.

- Pós mais espessos e pós formados por partículas mais regulares fluem melhor que pós mais finos e de formatos irregulares (HOGANÃS [1], 2013). A depender do tamanho da partícula, forças eletrostáticas via mecanismo de adesão começam a inibir o escorregamento/fluxo, dada a potencialização das interações partícula/partícula quando considerados na esfera abaixo de 15 microns (μm).
- Pós com formatos de partícula mais irregulares apresentam melhor resistência a verde que pós de formato regulares após a compactação (HOGANÃS [1], 2013), dado a área específica de contato mais abrangente disponível entre as partículas.

3.1.2 Propriedades dos pós de ferro

Conforme já mencionado anteriormente, o portfólio de pós ofertados para a indústria da metalurgia do pó apresenta uma infinidade de atributos as quais são destinados para um dado nicho de mercado e aplicação.

Basicamente, há duas classes de pós puros:

- Pó de ferro esponja;
- Pós de ferro atomizados em água (não ligados e de baixa liga);

Segundo a Hoganãs [1] (2013), as geometrias externas de ambas as partículas dos pós estratificados acima são irregulares, porém bastante semelhantes entre si. Todavia, a partícula de ferro de formato esponja apresenta, assim como o próprio nome sugere, estrutura interna de caráter esponjoso. Já para os pós atomizados a água, sua estrutura interna é perfeitamente compacta. Logo, para peças com média a alta densidade ($\geq 6,20 \text{ g/cm}^3$), pós de alta compressibilidade são preferíveis e necessários para alcançar esses valores, de modo que a alta pureza e a estrutura compacta interna das partículas são qualidades fundamentais para o alcance desses atributos.

Já para as peças com densidades inferiores a $6,20 \text{ g/cm}^3$, a resistência à verde é uma das variáveis mais importantes a ser atendida. Segundo a Hoganãs [1] (2013), as características predominantes desses pós são a superfície irregular e a estrutura esponjosa interna das partículas que somadas, alcançam patamares altíssimos de resistência a verde, além de auxiliar e beneficiar também na estruturação de peças com geometrias complexas ou até mesmo de uma simples bucha com flange com corpo de altura total superior a 20

Figura 1. Distribuição de partícula, escoabilidade e densidade aparente das cinco classes de pó de ferro (HOGANÃS [1], 2013).

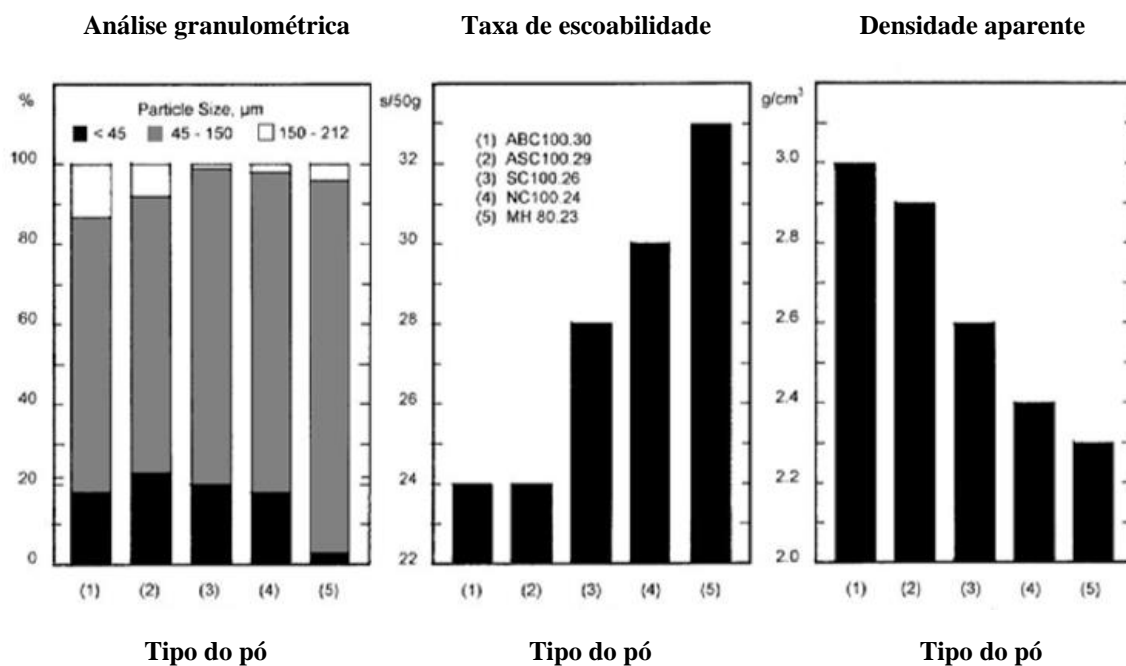
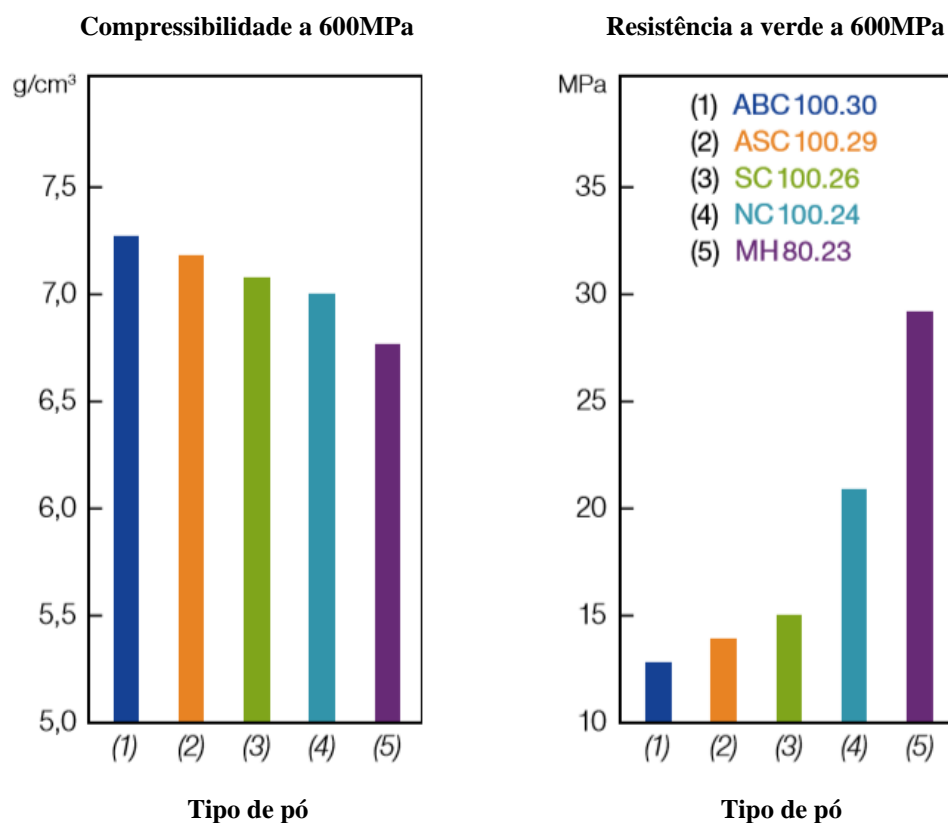
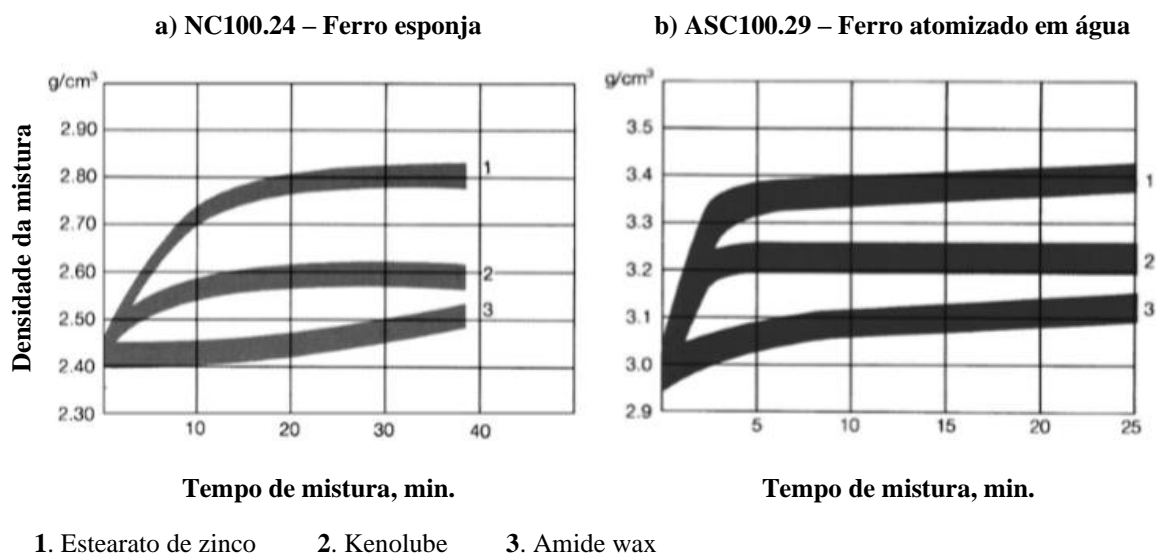


Figura 2. Compressibilidade e resistência à verde das cinco classes de pó de ferro (HOGANÃS [1], 2013).



Na sequência, a Figura 3 apresenta a variação da densidade aparente em relação ao tempo de mistura e ao tipo de lubrificante de ambas as classes de pós; esponja e atomizado.

Figura 3. Influência do tempo de mistura na densidade aparente de duas classes diferentes de pós de ferro, misturados com três lubrificantes distintos (HOGANÁS [1], 2013).



Além dos pós de ferro puro, também há as variedades de pós de baixa liga pré ligados e pré difundidos. Os pré ligados são pós que, antecessor ao início do processo de atomização, adiciona-se elementos de ligas ao metal fundido (ferro), como carbono, cobre, cromo, níquel e molibdênio. Como consequência dessa adição, as misturas tornam-se mais homogêneas, além de inibir a segregação de elementos mais densos na etapa de compactação. Em contrapartida, pós pré ligados são pouco menos compressíveis que os pós não ligados ou pré difundidos, pois alterações microestruturais e na EDE da estrutura ocorrem quando átomos não pertencentes a rede da matriz são adicionados ou precipitados nos contornos de grãos e nas discordâncias.

Para os pós pré difundidos, os elementos de liga e a matriz (ferro) são fundidos e atomizados separadamente. A adesão/difusão das partículas do soluto na superfície da partícula de ferro é feita por meio dos mecanismos de difusão no estado sólido através de tratamentos térmicos rigorosamente controlados. Apresenta grau de compressibilidade maior que os pré ligados e é uma alternativa bastante interessante para a fabricação dos pós de aço inoxidáveis.

3.2 SINTERIZAÇÃO

3.2.1 Aspectos gerais

No que tange a indústria da metalurgia do pó, define-se sinterização como o processo pelo qual agregados de pós compactados ou não, são transformados em corpos rígidos por mecanismos de transporte de massa a temperaturas inferiores a temperatura de fusão do constituinte principal da liga (LOBERTO, GENOVA e SILVA, 2009).

O potencial termodinâmico para a ocorrência do fenômeno está na diminuição da energia livre do sistema através da área específica das partículas que, mesmo se deixadas por um dado período abaixo da temperatura de fusão do elemento principal da liga, ocorrerá o contato/ligação entre as partículas por intermédio dos movimentos atômicos seguidos do transporte de massa (KUCZYNSKI, 1949) e (GERMAN, 1985).

Em outras palavras, durante o processo as partículas de pós são interligadas por mecanismos de difusão através do transporte de massa, ao qual mudanças dimensionais, transferência de calor, reações químicas e transformação de fases são inerentes ao fenômeno que resultam na formação de um corpo mais rígido e resistente mecanicamente (HOGANÃS, [2] 2013).

Basicamente o processo de sinterização é compreendido por 3 estágios [(GERMAN, 1985), (KANG, 2005), (FANG, 2010) e (HOGANÃS, [2] 2013)]. Segundo Fang, (2010), o estágio inicial corresponde ao crescimento do pescoço entre as partículas adjacentes em contato, onde os gradientes de curvatura normalmente ditam o comportamento da sinterização. Já o estágio intermediário correlaciona ao arredondamento dos poros e ao início do crescimento dos grãos. A sinterização do estágio final ocorre quando os poros colapsam em esferas fechadas, dando um impedimento reduzido ao crescimento de grãos.

Durante os estágios do processo, o corpo compactado (estado à verde) produzido por uma mistura de pós de partículas de fases distintas ou não, são passivos de reações severas enquanto o sistema tenta alcançar seu estado final de equilíbrio termodinâmico.

As reações que ocorrem nesses corpos dependem dos sistemas e ligas, bem como das condições e parâmetros dos processos aplicados. Entre as possíveis reações, as mais comuns são as seguintes, segundo (KLEIN *et al.*, 2015):

- Dissolução de elementos de liga na matriz formando soluções sólidas;

- Dissolução dos compostos e dissolução de elementos químicos liberados pela dissociação;
- Formação de fases novas ou compostos promovidas pela reação entre as partículas de pós de diferentes elementos;
- Reações entre o compactado e espécies químicas presentes na atmosfera do forno, modificando a composição química e corroborando para a formação de novas fases indesejáveis;
- Sublimação e evaporação/condensação, resultando na contaminação das amostras e do forno de sinterização.

Segundo Kang (2005), há duas variáveis responsáveis diretamente por afetar o grau de sinterização e a microestrutura do componente, a saber: matéria-prima propriamente dita e as condições do processo.

As variáveis relacionadas as matérias-primas incluem a composição química do pó (puro, pré ligado, pré difundido, teor de oxigênio e carbono [...]), tamanho e geometria das partículas (qual a tendência das formas e o grau de esfericidade das partículas, área específica [...]), distribuição granulométrica (mais estreita, mais abrangente), grau de aglomeração (escoabilidade, tipo e teor de lubrificante [...]) (KANG, 2005).

Já no que tange as condições de processo, a sinterização é regida pelos seguintes parâmetros abaixo (HOGANÃS [2], 2013):

➤ **Tempo e temperatura;**

Quanto mais alta for a temperatura de sinterização, menor será o tempo necessário para o término do processo, visto que quanto mais energia é fornecido para o sistema, maior será o grau de mobilidade dos átomos para a ocorrência do processo de difusão e interações química entre as partículas (HOGANÃS, [2] 2013). Mas isso constitui um dilema no mercado da metalurgia do pó: Do ponto de vista de eficiência do processo produtivo, menores tempos de sinterização são preferíveis, todavia os custos para a manutenção da temperatura nesses patamares correspondentes a esses tempos são altíssimos (HOGANÃS, [2] 2013), logo torna-se inviável trabalhar sob essas condições.

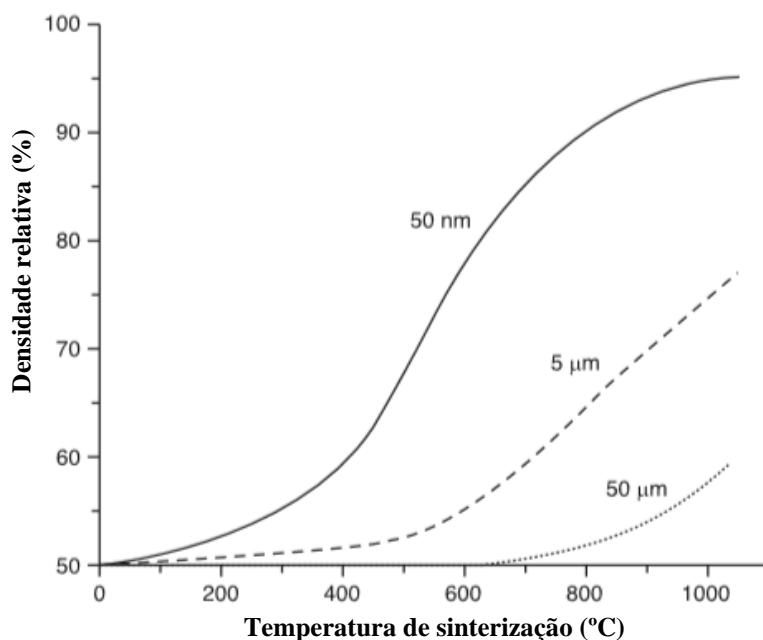
As condições de sinterização normalmente utilizadas nas indústrias são de 15 – 60 min sob temperaturas de 1120°C a 1150°C (HOGANÃS, [2] 2013), salvo para os aços inoxidáveis, que são da ordem de 1170°C a 1240°C.

➤ Geometria estrutural das partículas de pós;

Para uma dada condição de sinterização, pós de partículas mais finas ou pós de partículas mais porosas, sinterizam mais rápido que pós de aspectos mais grosseiros (baixa área específica) (HOGANÃS, [2] 2013), pois a energia total da superfície aumenta à medida que o tamanho das partículas decresce (FANG, 2010). Todavia, pós mais finos geralmente são mais difíceis de compactar que pós mais grosseiros. Em contrapartida, pós em nano escalas, menores que $0,1\ \mu\text{m}$, apresentam potencial termodinâmico elevadíssimo, corroborando para intervalos mais curtos e temperaturas mais baixas de processo (FANG, 2010). Geralmente, para as peças fabricadas por pós mais finos, a contração do compactado durante o processo de sinterização também é maior que para peças compactadas por pós mais grosseiros.

Pós na escala nanométrica são dotados de alta energia superficial, dado a relação área/volume exponencialmente superior aos pós de escalas micrométricas. A Figura 4 apresenta a densidade relativa alcançada versus a temperatura de sinterização para três tamanhos diferentes de partículas de pó (FANG, 2010).

Figura 4. Densidade relativa versus a temperatura de sinterização em relação ao tamanho da partícula.



➤ Composição química das misturas de pós;

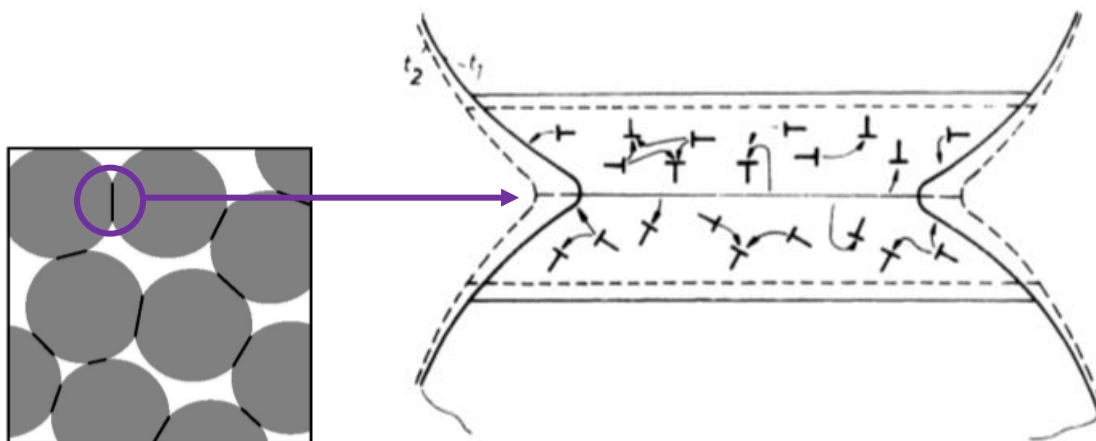
Os componentes das misturas de pós são cuidadosamente selecionados e dosados com o propósito de alcançar e atender as propriedades físicas e dimensionais no que diz respeito ao controle dessas variáveis durante o processo de sinterização. Quando as misturas são compostas por dois ou mais componentes (ferro, níquel e/ou molibdênio, por exemplo) a ligação entre esses elementos é dada na própria etapa de sinterização (HOGANÃS, [2] 2013). Além disso, caso a mistura seja compreendida por elementos que formam fase líquida na temperatura de sinterização, como a mistura de ferro e cobre, a ligação entre as partículas e a difusão dos elementos de liga será acelerada.

➤ **Densidade da peça compactada;**

Quanto maior a densidade da peça, maior é a área total de contato entre as partículas de pó e mais eficiente são as ligações durante o processo de sinterização (HOGANÃS, [2] 2013). Esses processos são aprimorados pelas deformações e perturbações causadas na estrutura cristalina do material, fruto da deformação plástica (KELLY e KNOWLES, 2012) do processo de compactação. Essa deformação acentuada promove a criação de discordâncias no interior das partículas (KELLY e KNOWLES, 2012) que ao migrar para a etapa de sinterização, poderá auxiliar no transporte/difusão dos átomos nessas regiões, uma vez que esse defeito começa a atuar como fonte de lacunas (KUCZYNSKI *et al.*, 1985) e até mesmo, à medida que o gradiente de temperatura decresce entre a temperatura da peça e a temperatura da câmara de sinterização do forno, escorregamentos e movimentos de planos compactos prevalecem, carregando os átomos para outros sítios e posições (KELLY e KNOWLES, 2012). No entanto, para os mecanismos de difusão que ocorrem na etapa de sinterização, a formação de discordâncias entre duas partículas (Figura 5) também pode ser estabelecida pela migração e movimentação dos átomos entre uma partícula e outra (KUCZYNSKI *et al.*, 1985).

A Figura 5 apresenta o início do crescimento do pescoço através do fluxo de difusão por intermédio da movimentação de discordâncias representadas nos contornos de ambas as partículas.

Figura 5. Crescimento do pescoço por meio do transporte de massa através da movimentação de discordâncias (KUCZYNSKI et al.,1985) e (FANG, 2010). (Adaptada).

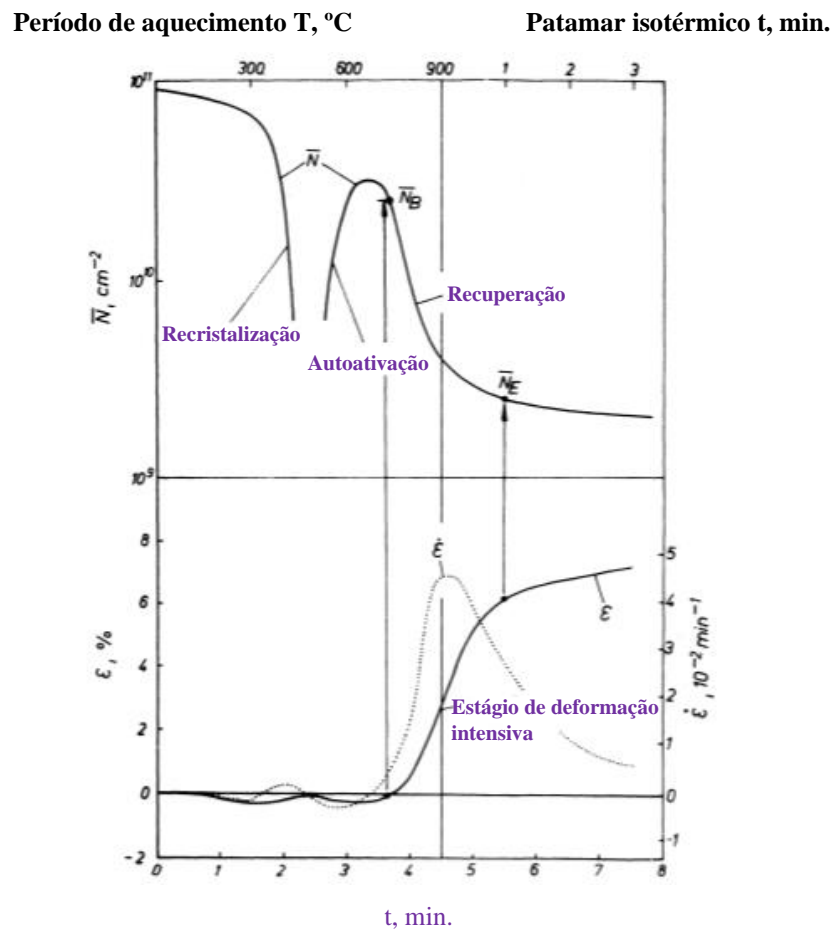


Ainda segundo Kuczynski *et al.*, (1985), a densidade de discordâncias (N) varia bastante para pós de cobre eletrolítico durante as três etapas do processo de sinterização, conforme apresentado na Figura 6 abaixo. No decorrer da rampa de aquecimento, as discordâncias formadas durante a etapa de compactação são totalmente recrystalizadas em torno de 500°C , decrescendo a densidade de discordâncias (N) para 10^8 cm^{-2} . No transcorrer do processo (crescimento do pescoço), porém ainda com alta concentração de poros, (N) ascende consideravelmente por intermédio do fluxo viscoso ou plástico, chegando ao máximo na temperatura de 700°C aproximadamente, onde (N) passa a alcançar patamares da ordem de $3 \text{ a } 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. A partir daí, prevalece o fenômeno de recuperação por movimento não conservativo (escalada) (KUCZYNSKI *et al.*,1985).

Outros fenômenos responsáveis pela ascensão da densidade de discordâncias também podem ocorrer para o sistema ferro carbono durante a sinterização. Após alcançar a temperatura de recrystalização, há ainda a temperatura de transformação de fase que, para um dado aço hipoeutetóide está entre 727°C a 912°C . Assim, para temperaturas de sinterização em torno de 1120°C , supondo que ao alcançar 727°C , a microestrutura ferrítica (CCC) se transformará em austenita (CFC) (patamar entre $727 - 912^{\circ}\text{C}$, a depender do teor de carbono). Essa transformação pode resultar num aumento da densidade de discordâncias momentaneamente, visto que as dimensões dos interstícios (CALLISTER, 2001), parâmetro de rede e a EDE são significativamente diferentes de ambas as estruturas (ROTHERY, 1968). Logo, essa reconfiguração dos átomos dá

margem para a formação espontânea de discordâncias na janela entre a transformação/mudança de fase (ROTHERY, 1968) e (PADILHA, 2000), seguida de recristalização e de crescimento de grão complementar.

Figura 6. Densidade de discordâncias (N), deformação (ϵ) e taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) de pó de cobre eletrolítico compactado em função do tempo e temperatura de sinterização; Pressão de compactação 300 MPa; $T = 900^\circ\text{C}$ (KUCZYNSKI et al., 1985). (Adaptado).



➤ Composição da atmosfera de sinterização.

Do ponto de vista termodinâmico, controlar a atmosfera de sinterização significa inibir gradientes químicos potenciais entre os gases presentes na atmosfera do forno e as peças em tratamento (KLEIN *et al.*, 2015). Assim, a atmosfera de proteção deve atender uma série de funções durante a sinterização, cujo em alguns aspectos são bastante contraditórios. Uma das funções da atmosfera compreende em proteger as peças da oxidação e reduzir os óxidos residuais possivelmente presentes nas peças compactadas

(HOGANÃS, [2] 2013). Outra função bastante interessante é a prevenção da descarbonetação e vice-versa, isto é, do enriquecimento de peças isentas de carbono por intermédio de carbono presente na atmosfera (HOGANÃS, [2] 2013). Esses aspectos demonstram o cuidado e preocupação em escolher os gases ideais para cada caso em específico. Para o mercado de sinterizados as seguintes atmosferas são as mais comuns, segundo Hoganãs, [2] (2013):

- I. Atmosfera de redução – Descarbonetação: Hidrogênio (H_2), Amônia craqueada (75% H_2 , 25% N_2);
- II. Atmosfera de redução – Carbonetação: Endogás (32% H_2 , 23% CO, 0-0.2% CO_2 , 0-0.5% CH_4 , bal. N_2);
- III. Atmosfera neutra: Nitrogênio (N_2), se desejável com pequenas adições de H_2 , (para cuidar dos óxidos residuais) ou metano ou propano (para restaurar o carbono perdido para atmosfera);

3.2.2 Mecanismos básicos da sinterização.

3.2.2.1 Sinterização no estado sólido de materiais homogêneos

Na ausência de fase líquida, cinco diferentes meios de transporte de massa são possíveis para os materiais cristalinos (KUCZYNSKI, 1949) e (FANG, 2010):

- Difusão por volume (migração de lacunas);
- Difusão de contornos de grãos;
- Difusão superficial;
- Fluxo viscoso ou plástico (causado pela tensão superficial ou tensão residual interna);
- Evaporação/condensação de átomos na superfície.

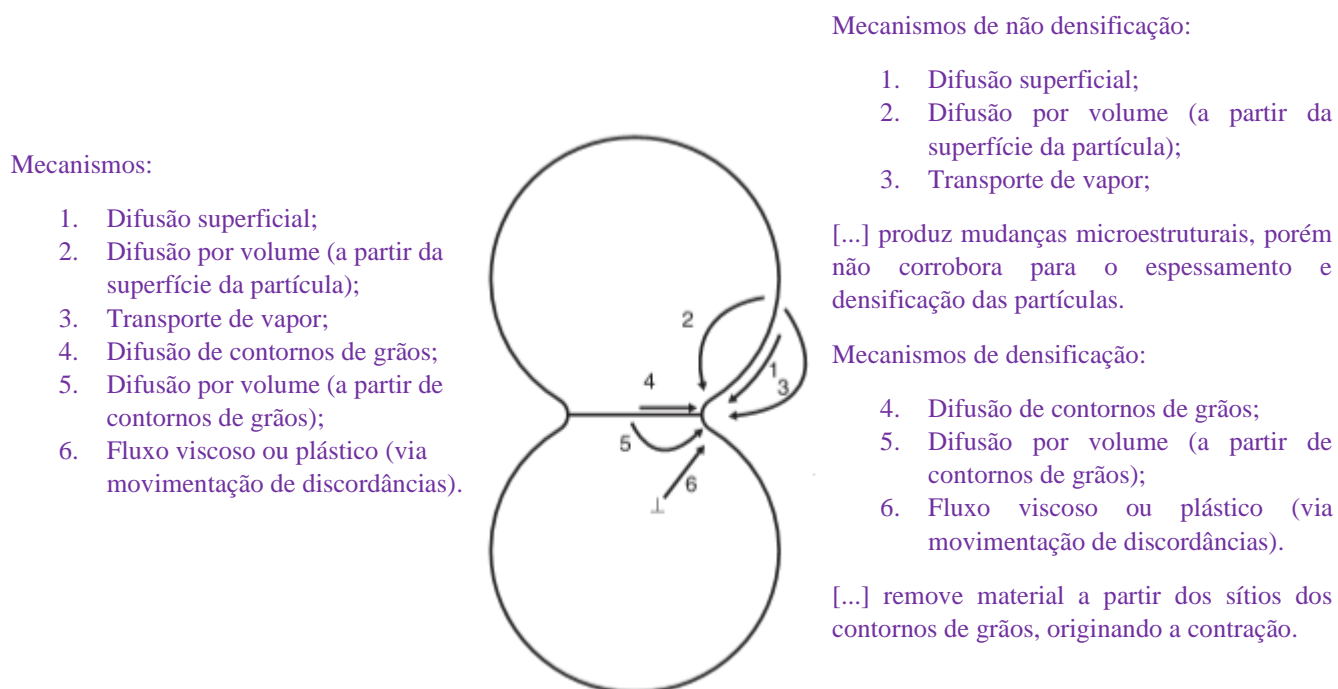
As distinções entre os mecanismos são comumente atribuídas aos mecanismos que atuam na densificação e aos mecanismos que atuam na não densificação (FANG, 2010).

Os mecanismos de evaporação/condensação dos átomos da superfície por intermédio do transporte de vapor, da difusão superficial e da difusão por volume

(migração de lacunas) a partir da superfície das partículas para o pescoço, leva ao crescimento do pescoço e consequentemente ao engrossamento das partículas, porém ainda sob a atuação dos mecanismos de não densificação. Já para os mecanismos de difusão de contornos de grãos, difusão por volume (migração de lacunas) via contornos de grãos e fluxo (causado pela tensão superficial ou tensão residual interna), causam o crescimento do pescoço, bem como a densificação (HOGANÃS, [2] 2013) e (FANG, 2010).

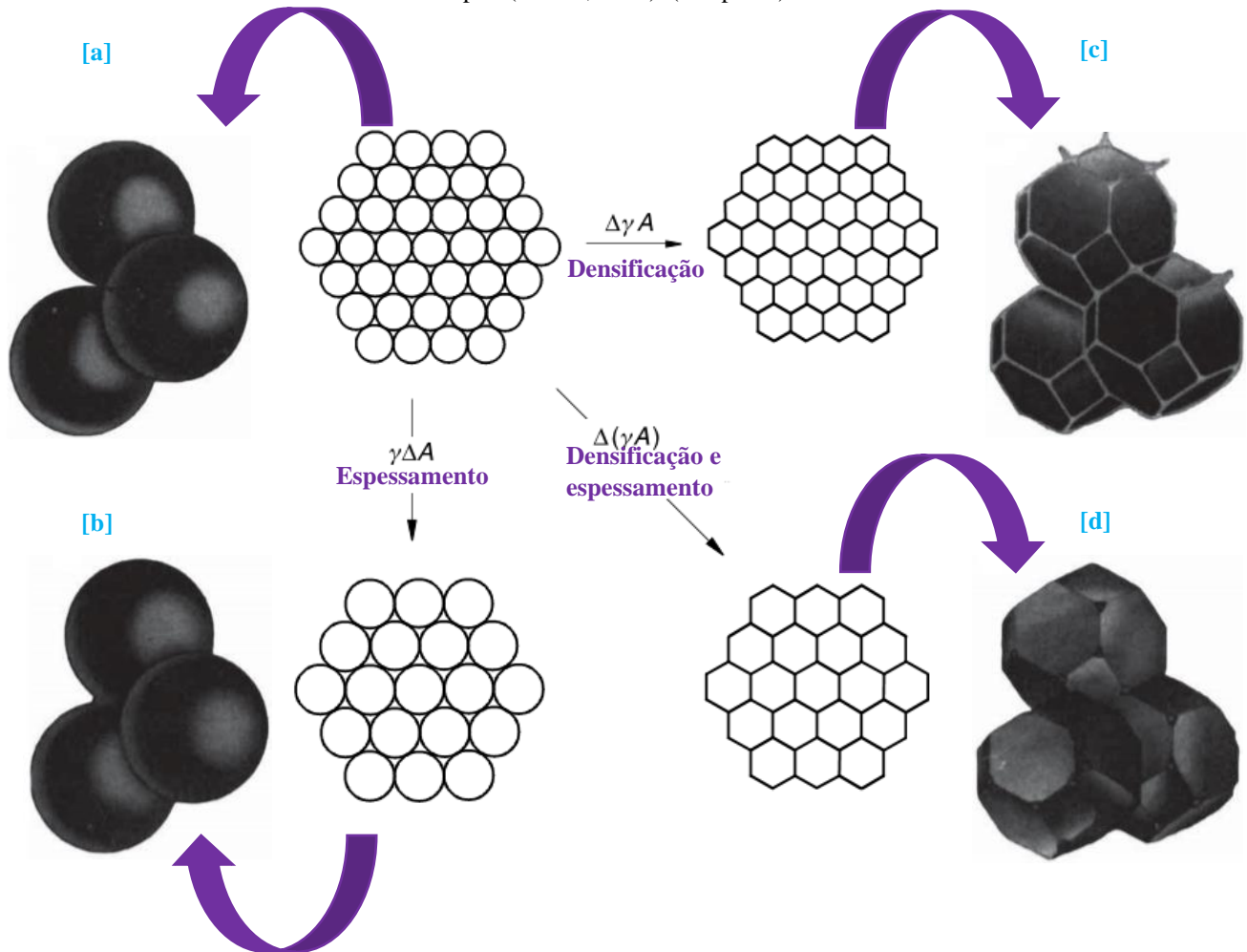
A Figura 7 mostra uma representação esquemática entre duas partículas referente aos mecanismos atuantes durante a sinterização.

Figura 7. Representação esquemática dos mecanismos de sinterização entre duas partículas (FANG, 2010). (Adaptado).



De modo a proporcionar mais clareza dos mecanismos de sinterização por meio do modelo de esferas rígidas, a Figura 8 traz os fenômenos de densificação e espessamento que ocorrem durante os três estágios do processo de sinterização (KANG, 2005) e (COBLE, 1961) *apud* (FANG, 2010).

Figura 8. Modelo idealizado para os três estágios da sinterização: [a] estágio inicial: estrutura do modelo representado por esferas em contato tangencial e adjacente; [b] próximo ao final do estágio inicial: as esferas começam a coalescer; [c] estágio intermediário: as esferas adotam a forma de um tetracaidecaedro, envolvendo os canais de poros nas periferias das partículas; [d] estágio final: poros são interstícios tetraédricos, frutos da aproximação/encontro de quatro tetracaidecaedros (COBLE, 1961) apud (FANG, 2010). (Adaptado).



A energia interfacial total dos pós compactados é expressa em termos de γA , onde γ é a energia específica de superfície (interface) e A é área total da superfície (interface) do compactado. A equação que rege o decaimento da energia total do sistema pode ser escrita, segundo Kang (2005), por:

Equação 1.

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A$$

A mudança da energia interfacial ($\Delta\gamma$) corresponde a densificação do sistema e a mudança da área interfacial total corresponde ao coalescimento/engrossamento dos grãos.

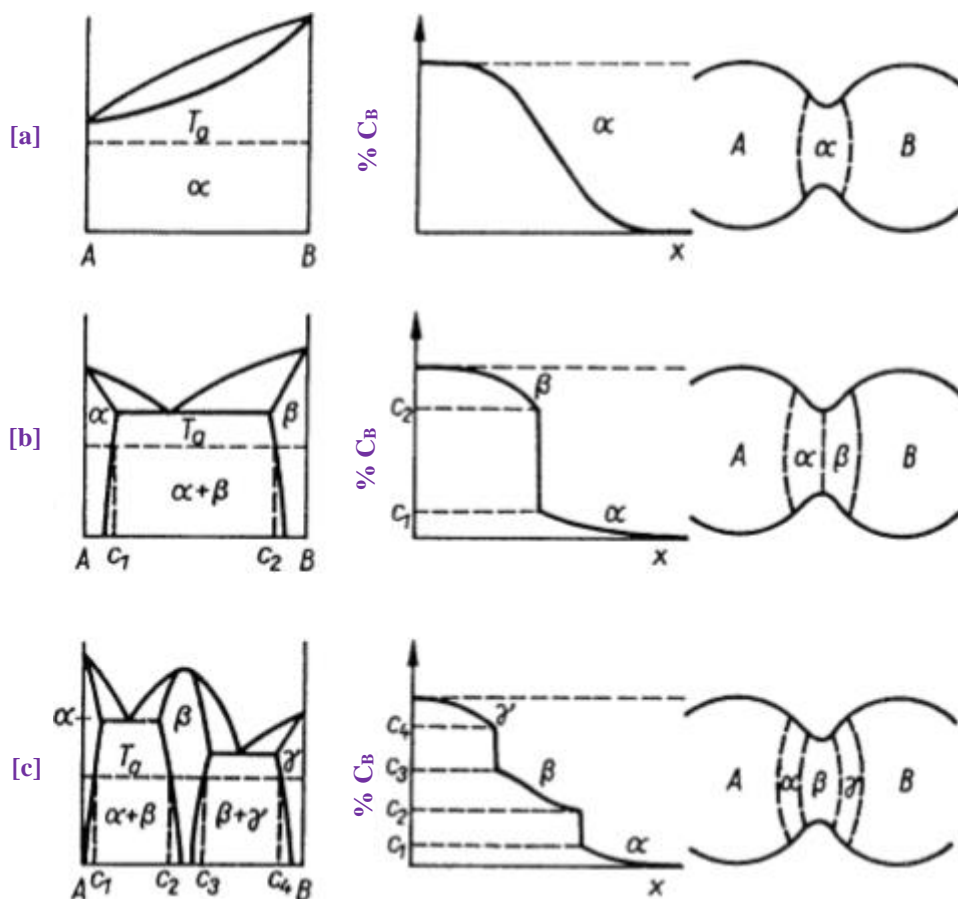
3.2.2.2 Sinterização no estado sólido de materiais heterogêneos

Quando uma mistura de partículas de dois materiais diferentes é sinterizada, a ligação ocorre em locais onde são formados os pescoços entre partículas de diferentes identidades. Há dois processos interagindo entre si. Um deles é a taxa de crescimento do pescoço, ao qual depende não somente da taxa de difusão de cada metal, mas também das diferentes taxas de difusão oriunda de cada fase formada por essa mistura de átomos na região do pescoço durante a difusão (HOGANÃS [2], 2013) e (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006). Assim, para cada Δx percorrido corroborando para o aumento do pescoço (partição dos átomos de uma partícula para outra), o gradiente de concentração é alterado a cada instante em relação ao início da formação do pescoço, logo haverá a formação de novas fases nesse meio de contato, e, portanto, haverá taxas de difusão diferentes (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006).

O segundo processo tangencia o controle da formação da largura do pescoço. O resultado dessa interação varia de acordo com a identidade química dos metais, isto é, a taxa de crescimento pode ter um efeito acelerador, retardador ou ainda, nenhum efeito sobre o crescimento do pescoço (HOGANÃS [2], 2013).

Na Figura 9, o diagrama representado abaixo mostra a relação entre o diagrama de fases e a formação do pescoço entre duas partículas diferentes.

Figura 9. Relação entre o digrama de equilíbrio e a formação de fases durante o processo de sinterização a região de contato de formação do pescoço entre partículas de identidades diferentes (HOGANÃS [2], 2013).



Em misturas comerciais de pó de ferro, as partículas inseridas como elementos de ligas são geralmente muito menores que as partículas do solvente (pó base). Enquanto o tamanho médio de partícula do pó de ferro puro é de aproximadamente 100 μm , as partículas dos elementos de ligas são geralmente menores que 20 μm . Nas peças compactadas por essas misturas, a distribuição dos elementos de liga geralmente é bastante heterogênea no início do processo de sinterização.

Durante o processo, os átomos ligantes difundem da superfície para o centro das partículas do pó base (HOGANÃS [2], 2013), obedecendo a relação das energias de ativação, segundo Padilha (2000):

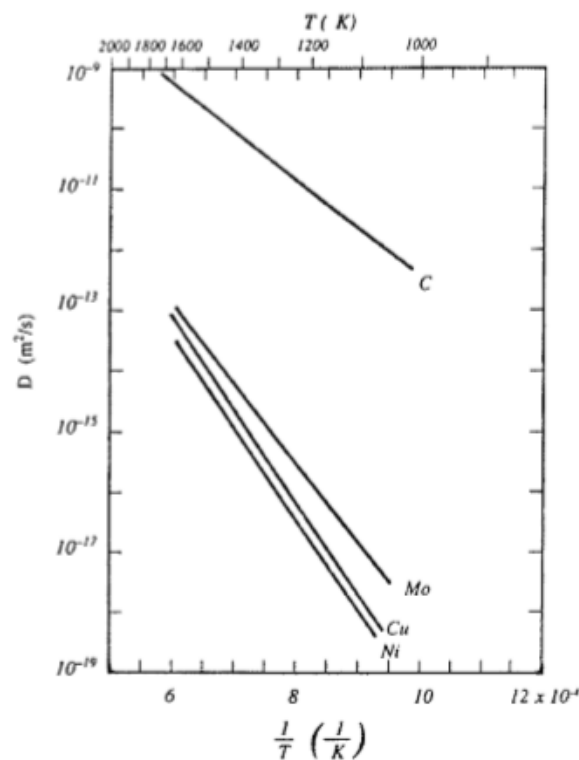
[...] coeficiente de difusão na superfície externa do cristal > coeficiente de difusão nos contornos de grãos > coeficiente de difusão no volume (reticulado).

—————→
Proporção das energias de ativação [1:2:4]

A taxa de homogeneização depende dos coeficientes de difusão de cada espécie, bem como do tamanho do raio atômico (átomos substitucionais ou intersticiais) que, por sua vez, é dependente da temperatura de tratamento (HOGANÃS [2], 2013), (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006) e (PADILHA, 2000).

A Figura 10 apresenta a correlação entre o coeficiente de difusão e a temperatura absoluta do carbono, molibdênio, cobre e níquel.

Figura 10. Coeficiente de difusão do carbono, molibdênio, cobre e níquel em função da temperatura absoluta (HOGANÃS [2], 2013).



3.2.2.3 Sinterização na presença de fase líquida transiente

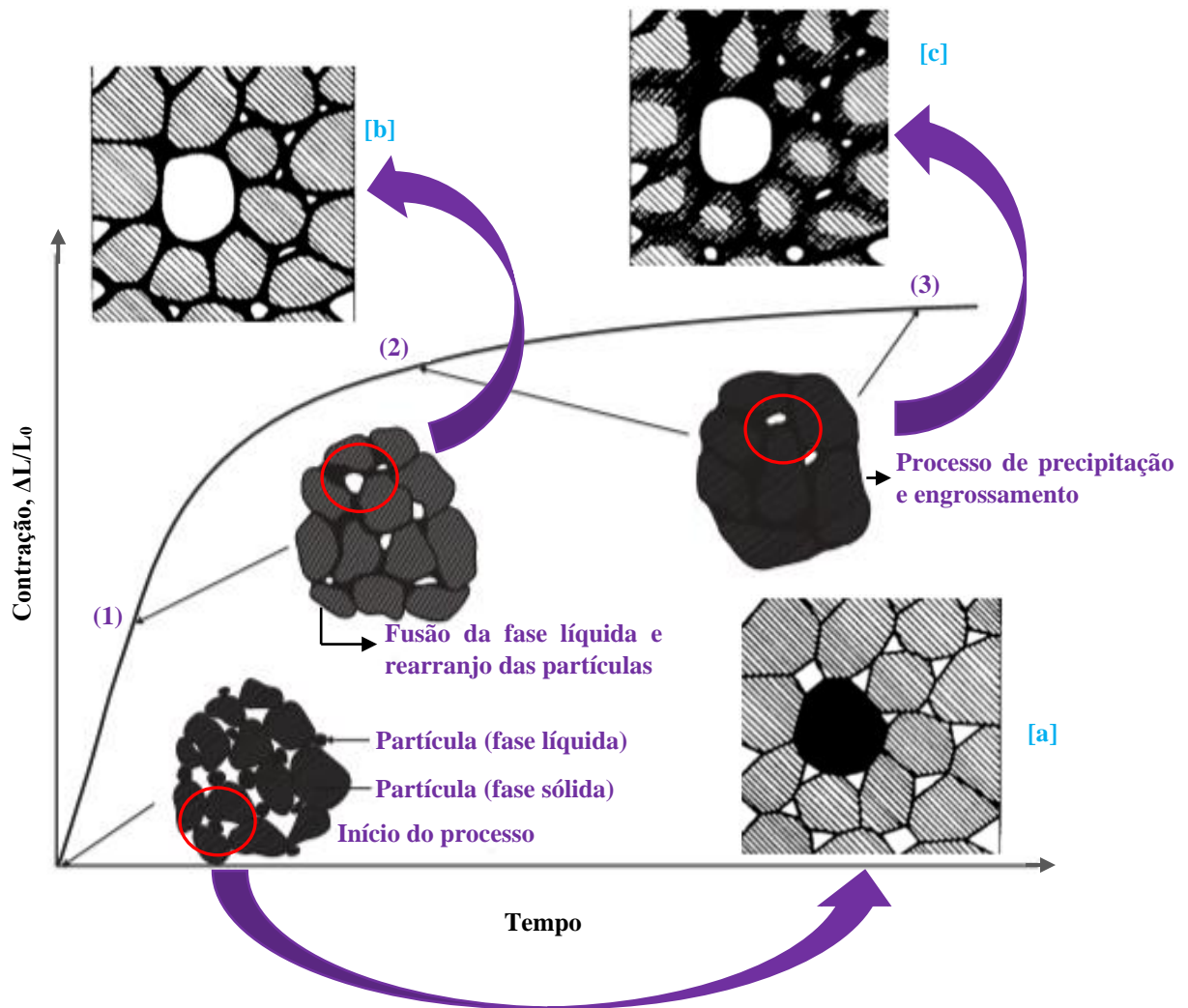
Supondo um compactado feito da mistura de dois elementos metálicos diferentes; se um deles fundir durante o processo de sinterização, a fase líquida resultante é atraída

pelas forças capilares por estreitos orifícios entre as partículas do componente sólido, criando a maior área de contato possível entre o líquido e o sólido (HOGANÃS [2], 2013).

Assim, a ligação assume seu papel e se a proporção inicial da fase líquida for menor que a solubilidade da fase sólida, a fase líquida eventualmente desaparecerá. O volume aparente do compactado aumenta, porque as partículas/elementos passivos de formação da fase líquida deixa para trás como resultado grandes vazios (poros), enquanto as estruturas das partículas sólidas incham na proporção correspondente da quantidade dissolvida de fase líquida, vide a Figura 11 (HOGANÃS [2], 2013).

No entanto, a sinterização por fase líquida não é tão simples assim quanto parece ser. Variáveis como a solubilidade do sólido no líquido afeta muito a taxa de sinterização e a evolução da microestrutura, bem como a energia interfacial entre as fases (grau de molhabilidade do líquido no sólido) e a taxa de penetração relativa do líquido nos contornos de grãos (GERMAN, 1985). Essas variáveis somadas as opções de fabricação e processamento (tamanho da partícula, temperatura de sinterização, tempo, atmosfera e densidade a verde) têm efeitos ainda maiores no modelo de material formado pela sinterização em fase líquida (GERMAN, 1985). A Figura 11 a seguir mostra o processo de sinterização por fase líquida transiente durante os três estágios do processo.

Figura 11. Sinterização com fase líquida transiente (HOGANÃS [2], 2013) e (FANG, 2010) (Adaptada).



[a] compactado no estado inicial (heterogêneo);

[b] um dos elementos (partícula preta) funde e infiltra nos vazios/poros estreitos das partículas do sólido, deixando para trás um grande poro formado;

[c] a ligação é feita entre a fase sólida e líquida e gradativamente o líquido tende a desaparecer novamente.

Ainda de acordo com a Figura 11, os três estágios da sinterização por fase líquida, segundo Kang (2005) e Loberto, Genova e Silva (2009), são descritos a seguir:

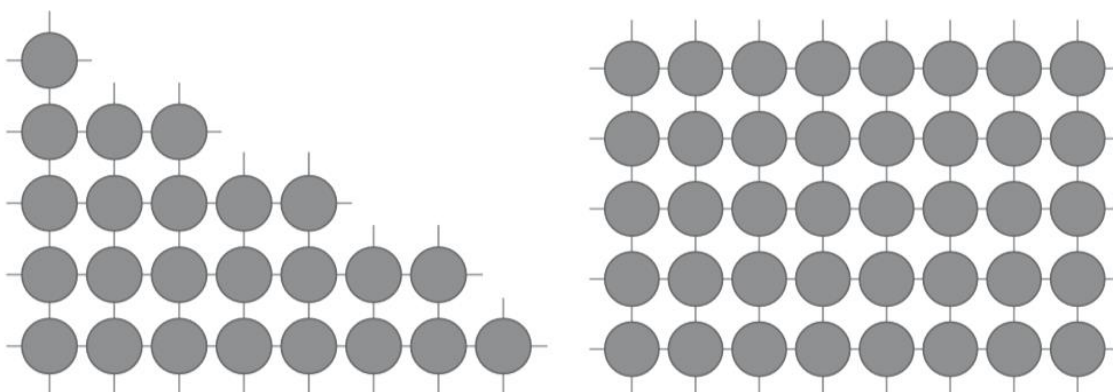
(1) Primeiro estágio do processo, subsequente a formação da fase líquida. Neste cenário ocorre o rearranjo das partículas sólidas pelo efeito de capilaridade exercida sobre o líquido. Neste estágio, o compactado apresenta comportamento de um sólido viscoso,

onde o grau de densificação está correlacionada diretamente pela quantidade de fase líquida, dimensão da partícula (partículas menores tem melhor desempenho no que tange ao rearranjo) e a solubilidade/molhabilidade do sólido no líquido.

(2) A principal atração desse estágio é o engrossamento microestrutural, também comumente denominado de *Ostwald ripening*. Esse engrossamento advém da absorção/agregação das partículas menores (termodinamicamente menos estáveis) de modo a formar partículas mais espessas e arredondadas (termodinamicamente mais estáveis) (RATKE e VOORHEES, 2002). A solubilidade no líquido de um grão é inversamente proporcional ao tamanho da partícula e a relação área/volume que esse grão apresenta, ou seja, quanto menor for a partícula e mais alto for o resultado desse quociente, mais solubilidade o grão terá no líquido, uma vez que mais ligações estarão incompletas, potencializando o efeito da energia livre de superfície.

A título de exemplo, a Figura 12 mostra a relação átomos/ligações para duas situações contrárias. À direita, os átomos se encontram perfeitamente alocados e ordenados, contemplando para os átomos das bordas apenas uma ligação faltante por átomo, salvo os 4 átomos das pontas. Já à esquerda, há átomos com duas ligações (região central) e três ligações (região das pontas) incompletas. Logo a quantidade de energia disponível por átomo no desenho à esquerda é superior ao desenho da direita.

Figura 12. Relação do efeito da energia de superfície promovido pelo déficit de ligações do desenho à esquerda equiparado ao desenho da direita (FANG, 2010).



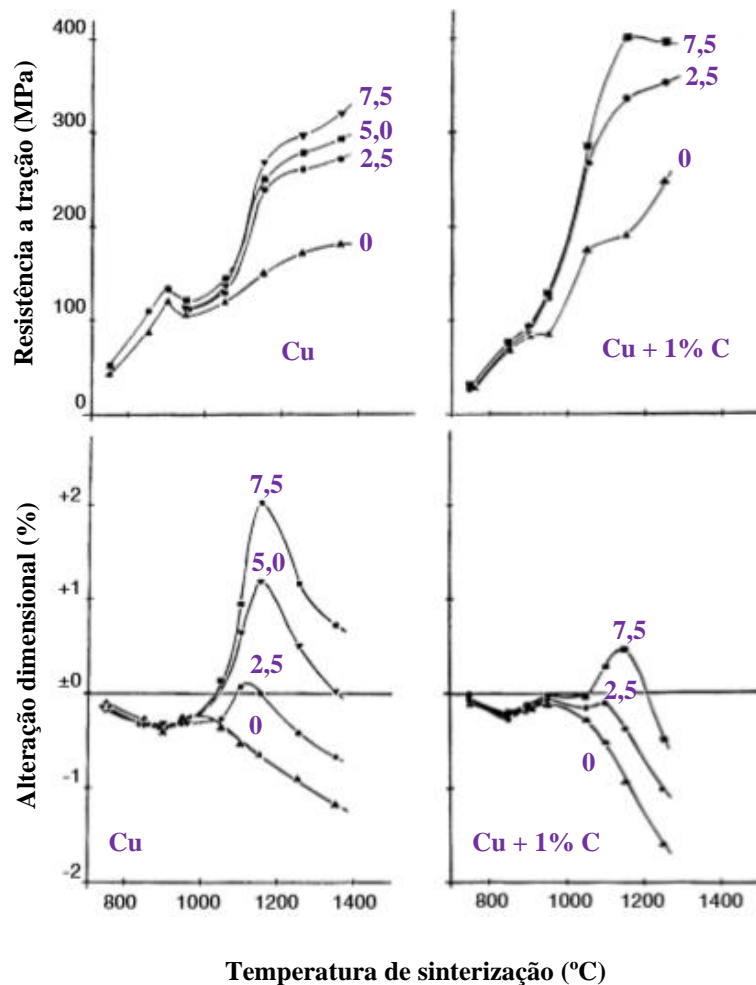
(3) Este estágio é regido pelos mecanismos de sinterização sólida. Neste processo ocorre a ligação das partículas sólidas, crescimento do pescoço e formação dos contornos de grãos. Lembrando que a fase líquida já foi toda consumida. A rigidez do corpo inibi

rearranjos adicionais, porém o engrossamento microestrutural continua através do processo de difusão entre os elementos presentes no material. Se no término desse processo ainda existir poros residuais com gases aprisionados, ocorrerá a expansão do sinterizado.

Ainda no que tange a sinterização por fase líquida, um elemento bastante utilizado na indústria da metalurgia do pó para conferir alta resistência mecânica é o cobre. No entanto, quando adicionado, seu efeito colateral se traduz numa expansão exagerada da peça durante a sinterização. Assim, a fim de contrabalancear esse efeito, a adição de grafite se faz bastante eficaz no controle dimensional dessas peças (HOGANÃS [2], 2013). Além disso, a adição de carbono na mistura corrobora para o acréscimo na resistência mecânica das ligas, promovendo deslocamentos do limite de escoamento em até 40% para mais, dado as energias de deformações heterogêneas promovidas nos interstícios e nos defeitos cristalinos (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006) [puntiiformes, lineares, bidimensionais e volumétricos (PADILHA, 2000)].

A influência da concentração de cobre e grafite no aumento da resistência mecânica da liga e na variação dimensional para patamares diferentes de temperatura pode ser verificado na Figura 13 a seguir, conforme (HOGANÃS [2], 2013).

Figura 13 - Influência da concentração de cobre e grafite no aumento da resistência mecânica e no decréscimo da variação dimensional para diferentes temperaturas de sinterização (HOGANÃS [2], 2013). (Adaptado).



3.2.3 Formação de estruturas *in situ* via processo de sinterização

Em seu doutorado, Binder (2009) obteve de forma inédita nódulos de grafita *in situ* por intermédio da decomposição do carbetto de silício (SiC) sinterizado. Em sua brilhante tese, o autor traz as questões de lubrificação a seco através da nucleação *in situ* de lubrificantes sólidos por meio do processo fabril de moldagem de pós por injeção (Metal Injection Moulding – MIM).

O autor expõe claramente a dependência e a importância da concentração e dimensão das partículas de SiC, assim como a distribuição granulométrica do SiC e a relação que deve ser obedecida do livre caminho médio entre as partículas autolubrificantes e as partículas da matriz ferrosa para que ocorra uma perfeita

lubrificação. O autor também chama a atenção para as estruturas adjacentes das grafitas nucleadas *in situ* por meio da decomposição das partículas de SiC.

No caso dessas grafitas, a estrutura predominante que encapsula/tangencia o nódulo é a ferrita. Esse fenômeno é muito importante, pois caso contrário, a grafita dissociada poderia se dissolver na austenita durante o processo de sinterização.

Assim, a escolha por esse composto não foi por acaso. Dado o processo de partição substitucional dos átomos de silício (termodinamicamente favorecido para tal temperatura de sinterização), o crescente enriquecimento da matriz com silício em torno da partícula de SiC ainda em decomposição, leva a estabilização da estrutura ferrítica adjacente a ela com limite de solubilidade de carbono extremamente baixo. Assim, à medida que o silício segue particionando, anéis de ferrita delimitam a estrutura gráfitica, que conseqüentemente, é retida no lugar de origem onde se encontra a partícula de carboneto em dissociação (BINDER, 2009).

No que diz respeito a essa estrutura, o autor observa também que, através de resultados da técnica por espectroscopia Raman (ER), que os nódulos de grafita nucleadas *in situ* por meio da decomposição das partículas de (SiC) apresentam propriedades tribológicas superiores aos nódulos de grafita dos ferros fundidos nodulares, assim como das próprias partículas de grafite puro. As justificativas e argumentos são respaldados pelo alargamento da banda G e a presença da banda D [identificadas por (ER)], ambas indicando heterogeneidades e/ou crescimento desordenado das estruturas gráficas.

Por sua vez, a (ER) é uma forma de espectroscopia vibracional e é extremamente sensível à simetria e a vibração da estrutura molecular.

As moléculas e redes cristalinas apresentam constantes movimentos vibracionais e rotacionais entre as ligações dos íons ou átomos (CONSONI, 2014). Assim, a depender da massa e do caráter da ligação química, as oscilações vibracionais e rotacionais da molécula corresponderão a um determinado valor de energia molecular.

A característica principal em espectros Raman de materiais à base de grafite ou grafeno são as bandas G, D, D' e 2D/G' (HAACK, 2017). A fim de explorar as bandas e suas atribuições em termos de qualidade e significado, o Quadro 1 abaixo traz as principais bandas associadas aos espectros Raman de materiais a base de carbono.

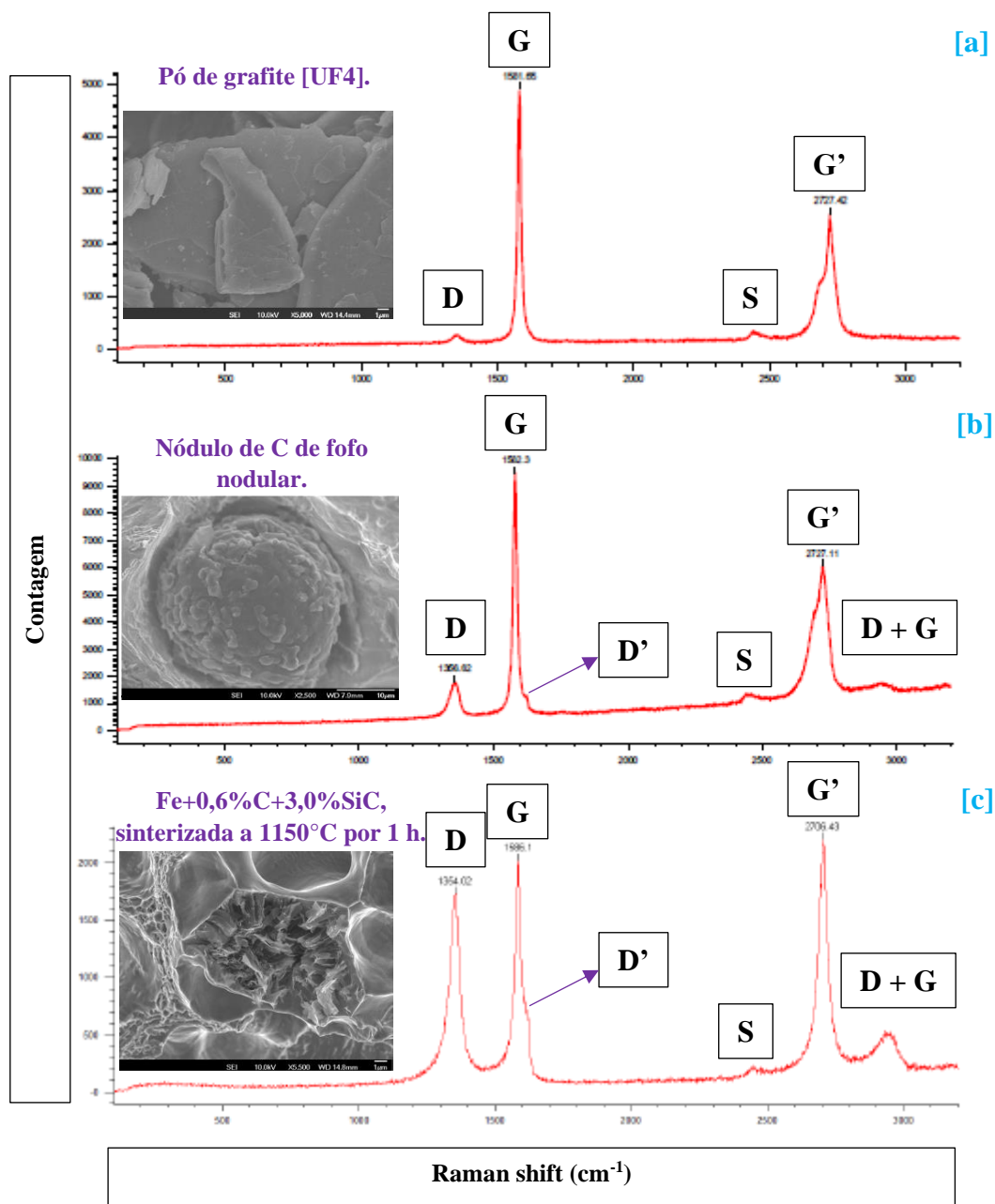
Quadro 1 – Principais bandas associadas aos espectros Raman de materiais a base de carbono (HAACK, 2017).

Banda	Deslocamento Raman (cm^{-1})	Observações
D	1330 – 1340	Banda de desordem, defeito ou ainda, banda do diamante podendo representar ligações sp^3 (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de hibridização sp^2 (configurações de borda para o grafeno);
G	1580	Banda do grafite ou banda tangencial, refere-se às ligações sp^2 entre carbonos na configuração planar;
D'	1620	Desordem ou defeitos na estrutura;
2D	2700	Utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno. É o pico mais intenso para os espectros Raman de grafeno;

Ainda, segundo Consoni (2014), em materiais carbonosos as bandas D e D' têm sido frequentemente atribuídas à desordem induzida.

O aparecimento das bandas D e D' é perfeitamente notado nos estudos de Binder (2009), referente a nucleação da grafita *in situ*, através da decomposição das partículas de (SiC) em matriz ferrosa. Conforme mostrado na Figura 14 abaixo, à medida que a banda G alarga e a banda D surge, mais irregular a grafita nucleada é, e, portanto, mais fácil se torna o cisalhamento dessas estruturas.

Figura 14 – Espectros Raman das diferentes formas de grafita, [a] pó de grafite UF4, [b] nódulo de carbono (C) de ferro fundido (fofo) nodular e, [c] nódulo de carbono resultante da dissociação do SiC (BINDER, 2009). Adaptado.



A Tabela 3 abaixo mostra as características das bandas D e G apresentadas nos espectros trazidos acima referente aos resultados dos estudos da tese de Binder (2009).

Tabela 3 – Características das bandas D e G dos espectros anteriores referentes aos resultados dos estudos da tese de Binder (2009). Adaptada.

Material/Espectro	Posição da Banda D (cm^{-1})	Posição da Banda G (cm^{-1})	Largura da Banda D (cm^{-1})	Largura da Banda G (cm^{-1})	ID/IG	La (\AA)
Grafita	1354,34	1581,65	8,00	14,71	0,050	880,0
Fofo Nodular	1356,62	1582,30	16,50	27,96	0,189	232,80
Fe+0,6%C+3,0%SiC	1351,55	1586,60	58,97	42,22	1,183	37,19

Conforme os dados da tabela 3 e os espectros da Figura 14, nota-se que uma grande diferença em termos de estrutura através da análise da largura da banda D predomina sob a estrutura gráfica resultante da dissociação do SiC. Os valores expressos são encontrados pelo autor com base na definição da largura na meia altura que é a medida da largura do pico correspondente à metade da intensidade do próprio pico. Esse alargamento das bandas indica a presença de grafita 2D (grafite turbostrático ou grafita com planos de grafeno não alinhados), enquanto a grafita perfeitamente alinhada refere-se a grafita 3D.

No caso da relação (ID/IG), essa razão simboliza o quão acentuado são os defeitos cristalinos à medida que os valores ascendem. Assim, para a razão ID/IG tendendo a zero refere-se a um material a base de carbono altamente alinhado formado apenas pela banda G (FERRARI, 2007). Já para valores da razão ID/IG próximos a 2, este material é classificado como desordenado e denominado grafite microcristalino (também chamado de 2D ou turbostrático) (FERRARI, 2007). Outros autores também usam essa nomenclatura, porém com faixas de amplitude mais estreitas de 0,1 a 0,3, altamente cristalino e, de 1,0 a 2,6, com baixo grau de cristalinidade (WALTER, 2013 *apud* INAM, BRYDSON e EDMONDS, 2020).

Nos estudos de Binder (2009), a relação (ID/IG) dos nódulos de grafita dissociados da estrutura SiC é de 1,183, ou seja, representa uma porcentagem considerável no que tange a classificação de materiais de estrutura desordenada (ID/IG = 2) e, bastante superior aos materiais altamente alinhados, como é o caso do pó de grafite (ID/IG = 0,050) e dos nódulos de grafita dos fofos nodulares (ID/IG = 0,189). Todavia, de acordo com os espectros apresentados pelo autor (Figura 14 – c), a relação (ID/IG) da

liga Fe+0,6%C+3,0%SiC seria certamente inferior a 1 e não 1,183 como colocado, visto que a intensidade da banda D é perceptivelmente menor que a intensidade da banda G.

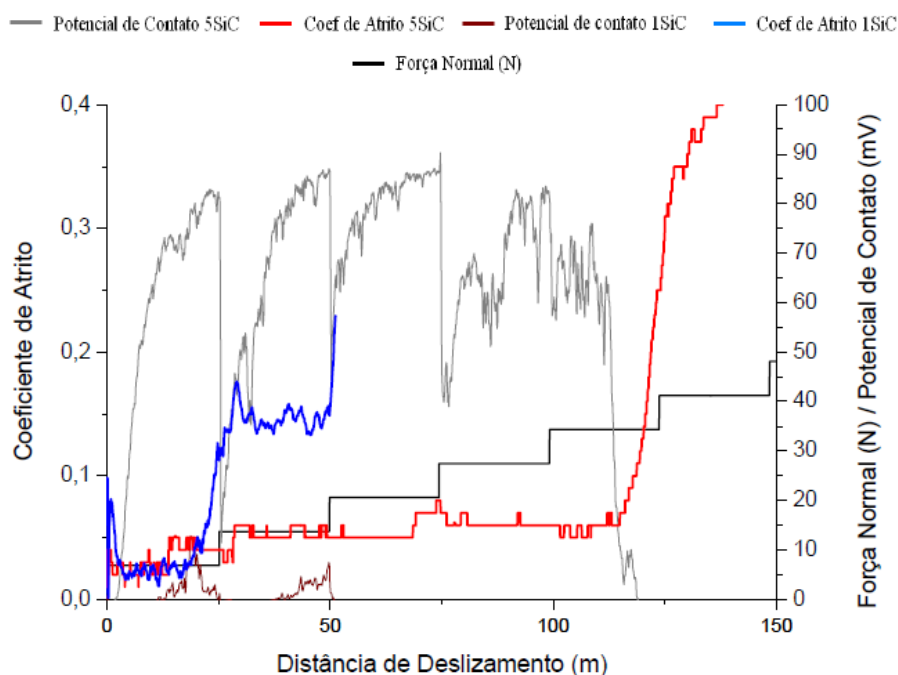
Outro ponto importante é que dá para correlacionar a razão (ID/IG) com o tamanho dos cristalitos ao longo do plano basal (La) através da Equação 2 para espectros Raman obtidos com laser de 488 ou 514,5 nm.

Equação 2

$$La = 44.(ID/IG)^{-1}$$

A fim de validar os resultados da estrutura gráfica obtida por meio da decomposição das partículas de SiC em termos de coeficiente de atrito, Binder (2009) apresenta duas propostas interessantes em sua tese. Numa das propostas, o autor estabelece incrementos de carga de 7 N a cada 10 min como condições de contorno para avaliação da durabilidade da superfície e do coeficiente de atrito (interesse desse estudo). Já na outra proposta, o autor procura avaliar a taxa de desgaste em condições constantes de três ligas distintas. A Figura 15 abaixo apresenta os valores do coeficiente de atrito e potencial de contato obtidos por Binder (2009), para as ligas Fe-0,6%C+1,0%SiC e Fe-0,6%C+5,0%SiC, sinterizadas a 1150° por 1 hora.

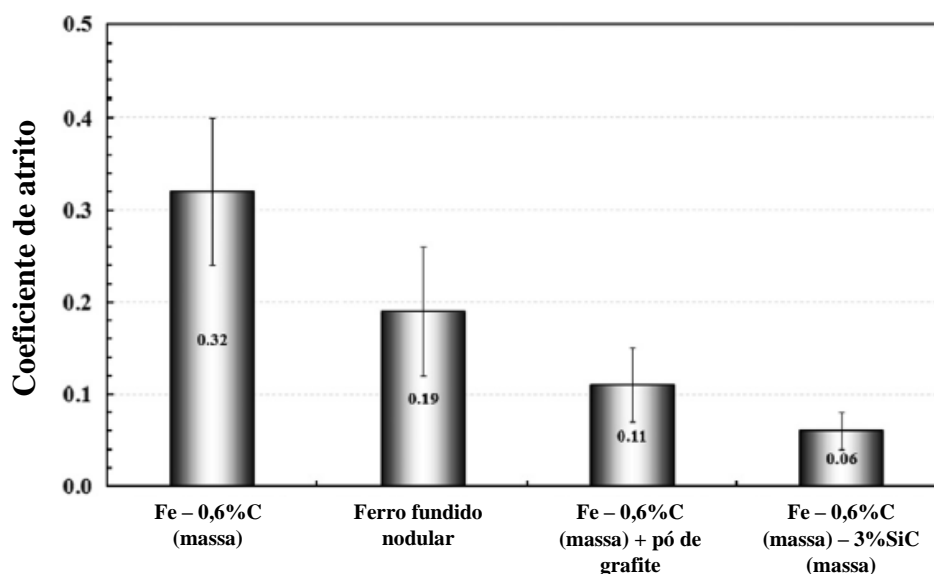
Figura 15 - Coeficiente de atrito e potencial de contato para as ligas Fe-0,6%C+1,0%SiC e Fe-0,6%C+5,0%SiC, sinterizadas a 1150° por 1 hora (BINDER, 2009).



A depender da concentração, dimensão e dispersão da partícula/lubrificante sólido na matriz (livre caminho médio entre a partícula de lubrificante e a partícula da matriz), assim como da resistência do lubrificante sólido a compressão e ao cisalhamento, a tribo camada do sistema poderá se romper (diminuindo o potencial de contato) e se reintegrar consecutivamente (aumentando o potencial de contato), estabilizando-se no patamar esperado. Todavia, existe um certo limite em que o filme ou a tribo camada formada pode se romper e não se recuperar mais (35 N). Nesse caso, a carga aplicada supera essa relação de rompimento e reestruturação, comprometendo assim a aplicação de tal lubrificante sólido para as condições de atrito considerada ideal ($\leq 0,2$).

A fim de apresentar as diferenças em termos de respostas tribológicas sob um sistema linear de cisalhamento com carga de 7 N por um intervalo de 1h (condição constante), Campos *et al.*, (2015), traz na Figura 16 os valores do coeficiente de atrito obtidos referente as três configurações da grafita presentes em matrizes ferrosas.

Figura 16 – Valores do coeficiente de atrito referente as três configurações de grafita incorporadas em matrizes ferrosas (CAMPOS *et al.*, 2015)



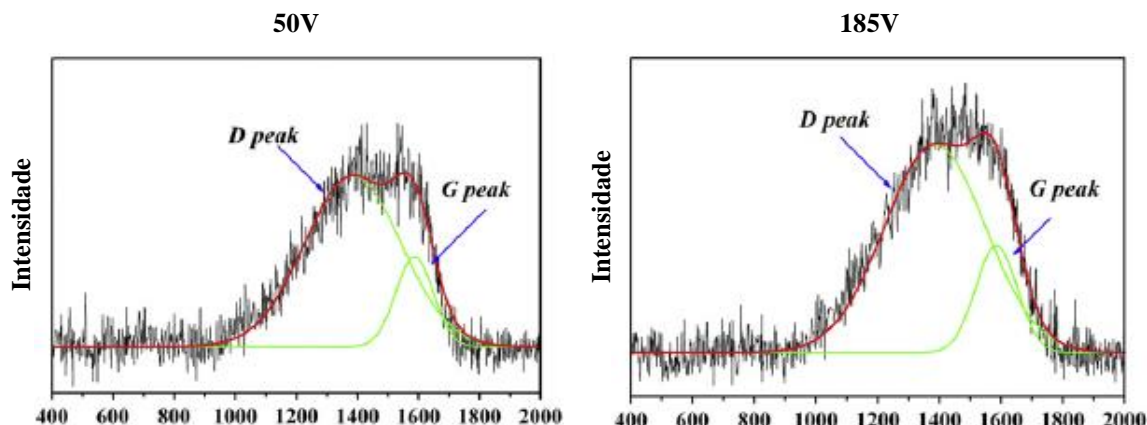
Além disso, há também a influência direta da matriz metálica associada a decomposição do SiC trazida por De Mello *et al.*, (2017). Os autores conseguiram uma redução para 0,04 no coeficiente de atrito em relação aos 0,06 encontrados por Campos *et al.*, (2015) com a liga Fe-C-Ni-Mo-Si.

Em contrapartida, porém seguindo a mesma linha de raciocínio no que tange aos defeitos da grafita nucleada (estrutura turbostrática), a estrutura amorfa parece ser a escolha ideal para esse cenário de estudo.

Dessa forma, Wang *et al.*, (2011), estudando deposição de filmes de carbono amorfo em substrato de aço inoxidável, alcançou valores relativamente distintos em termos de coeficiente de atrito encontrado por Campos *et al.*, (2015). Por outro lado, a relação ID/IG da estrutura amorfa trouxe resultados impressionantes, da ordem de 4,0 a 4,9 contra 1,183 de Binder (2009). Todavia, de forma análoga ao valor de 1,183 encontrado por Binder (2009), Wang *et al.*, (2011) também não deixa claro os picos das intensidades que os levaram a alcançar resultados tão expressivos. Além disso, em seus espectros (Figura 17), a relação de altura feita pelo método de deconvolução Gaussiana das bandas D e G, demonstram aparentemente uma razão de aspecto de apenas 2,0 e não 4,0 a 4,9.

Abaixo na Figura 17, segue o espectro Raman feito no filme de carbono depositado sobre o substrato de aço inox a uma tensão de 50 e 185 V (WANG *et al.*, 2011).

Figura 17 – Espectros Raman feitos no filme de carbono depositado sobre o substrato de aço inox a uma tensão de 50 V e 185 V.



Contudo, o pobre desempenho em termos de coeficiente de atrito (0,10 - 0,17) quando comparado ao coeficiente de atrito (0,06) encontrado por Campos *et al.*, (2015), pode estar ligado a diversos fatores:

- Deficiência da adesão e flutuação/heterogeneidade do filme depositado de carbono amorfo com o substrato de aço inox;
- Da composição química e microestrutural do próprio substrato (DE MELLO, *et al.*, 2017);
- Da espessura do filme de carbono (0,7 μm);
- Da frequência estudada: 2 Hz de Campos *et al.*, (2015) contra 9 Hz de Wang *et al.*, (2011);
- Da carga: 7 N de Campos *et al.*, (2015) contra 30 N de Wang *et al.*, (2011).

3.2.4 Mecanismos de grafitização do ferro fundido branco

Conforme já foi tratado nos tópicos anteriores, a grafita nucleada *in situ* demonstrou resultados bastante satisfatórios e enxutos no que diz respeito a redução do coeficiente de atrito em aplicações tribológicas à seco. Assim, considerando outros meios adjacentes de obtenção dessa estrutura de empilhamento turbostrático (2D), os ferros fundidos brancos maleáveis de núcleo preto compactados e sinterizados em proporções adequadas com pós de ferro puro, parecem ser uma ótima e segunda opção.

A origem dos ferros fundidos maleáveis advém do tratamento térmico do ferro fundido branco (todo o carbono presente está na forma de cementita ou outros carbonetos

metálicos) (ROTHERY, 1968). Para os ferros fundidos maleáveis de núcleo preto, toda a cementita é transformada em grafita.

Nesses materiais, o teor de silício é da ordem de 1% e o carbono de 2 a 3% em massa. Inicialmente, na solidificação obtém-se ferro fundido branco que é recozido em atmosfera inerte. Aquece-se lentamente até 850-930°C por 20-24 horas. Durante esse processo a maior parte da cementita se decompõe e as peças são consecutivamente mantidas em temperaturas elevadas até que toda a cementita do eutético tenha se transformado em grafita e ferro γ (ROTHERY, 1968). No entanto, essa transformação é dependente da composição e da temperatura de tratamento (20 a 60 horas).

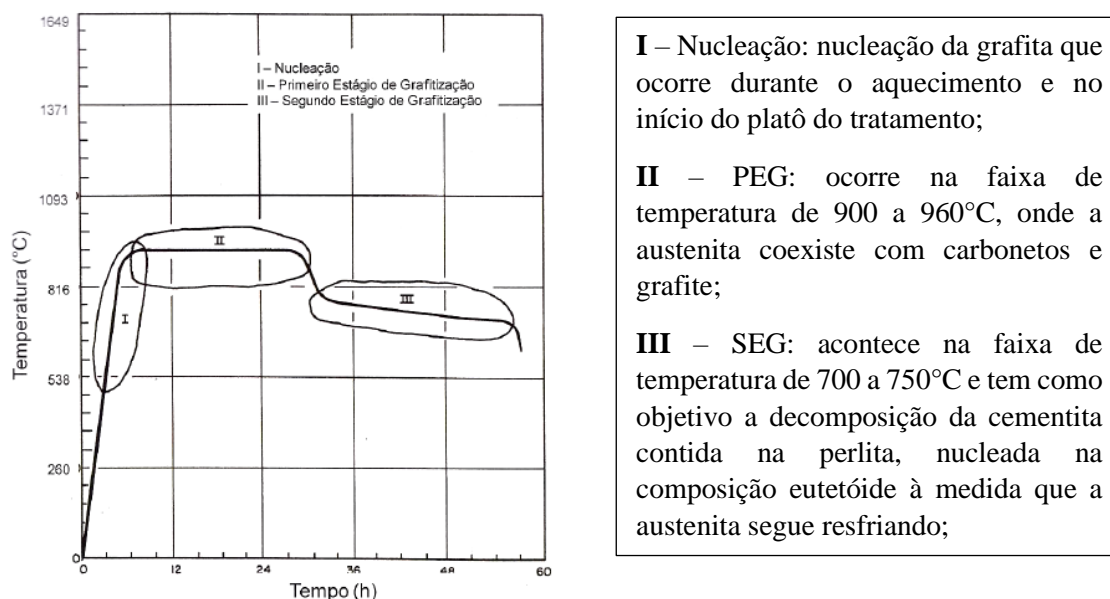
As peças são em seguida resfriada lentamente de modo que todo carbono excedente da austenita, à medida que a temperatura decresce, precipita nos nódulos de grafita já nucleados (ROTHERY, 1968). Se a velocidade de resfriamento através da transformação eutetóide é suficientemente lenta, há uma precipitação adicional de grafita secundária (decomposição da cementita contida na perlita) resultando numa estrutura de ferrita + grafita; agora, se a velocidade não for lenta o suficiente, a ocorrência de perlita é bastante provável (ROTHERY, 1968).

Conforme já exposto nos trechos anteriores, o tratamento térmico de ferro fundido maleável de núcleo preto envolve a decomposição da cementita eutética e o condicionamento da matriz (GUESSER e KUHL, 1984). A etapa de decomposição da cementita é denominada de Primeiro Estágio de Grafitização – PEG e, no caso de obtenção da matriz ferrítica, a etapa que se segue é chamada de Segundo Estágio de Grafitização – SEG (GUESSER e KUHL, 1984).

Por ser a cementita um composto metaestável, o teor de carbono dissolvido na austenita, em equilíbrio com a cementita, é maior do que o teor de carbono na austenita em equilíbrio com a grafita. Deste modo, uma vez nucleada a grafita, cria-se um gradiente de carbono na austenita, o que provoca um fluxo de átomos de carbono em direção à grafita e, os teores de equilíbrio junto as interfaces γ/G e γ/Fe_3C são mantidos por crescimento da grafita e dissolução da cementita, respectivamente (GUESSER e KUHL, 1984).

A Figura 18 mostra uma curva típica do processo/tratamento de maleabilização de um ferro fundido branco estratificado nas três etapas: nucleação, PEG e SEG (WIESER, BATES e WALLACE, 1967 *apud* OGATA, 2015).

Figura 18 - Curva típica do tratamento de maleabilização de um ferro fundido branco.



3.2.5 Sinterização de ligas ferrosas contendo boro

Aços sinterizados representam uma fatia considerável do mercado da indústria automotiva e são comumente empregados como elementos estruturais e de segurança, aos quais as solicitações estão sob condições de valores de resistência mecânica bastante variada.

A fim de promover uma melhora na consolidação das propriedades mecânicas desses aços, o boro tem se demonstrado uma alternativa bastante satisfatória no que diz respeito ao aumento da densidade aparente de materiais ferrosos e, consequentemente, nas propriedades mecânicas e na redução da porosidade do sinterizado para atmosferas e temperatura de sinterização específicas (MOLINARI et al., 1994; KRECAR et al., 2004; LOBERTO, 2012).

A começar por Molinari *et al.*, (1994), os autores estudaram os mecanismos de sinterização do aço inoxidável 316L com a adição de boro elementar (0,4%, em massa) com base nas atmosferas de sinterização (H_2 ; $75H_2 - 25N_2$; $50H_2 - 50N_2$) e nas temperaturas de sinterização (1140°C; 1200°C; 1240°C).

Os autores constataram uma forte tendência de queda nas propriedades mecânicas das amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio.

De acordo com as suas análises, (Figura 19), as amostras sinterizadas na atmosfera de ($50H_2 - 50N_2$) à 1240°C, mostrou certa ineficácia perante o processo de sinterização

no que tange a criação do pescoço, densificação e engrossamento dos grãos em relação a atmosfera contendo apenas H_2 sob as mesmas condições de temperatura. Esse mesmo comportamento também foi verificado nos estudos de Krecar *et al.*, (2004), porém com pó de ferro comercialmente puro – ASC 100.29 - como matriz.

Krecar *et al.*, (2004) fez experimentos com sete concentrações de boro em massa (0,03%, 0,06%, 0,10%, 0,15%, 0,20%, 0,30% e 0,60%), também sob atmosferas de sinterização de H_2 e N_2 como Molinari *et al.*, (1994), além de argônio.

Da mesma forma que Molinari *et al.*, (1994), para a atmosfera de hidrogênio puro, Krecar *et al.*, (2004) também identificaram precipitados de boro nos contornos de grãos. Além disso, os autores também fizeram uma observação referente a reação do gás hidrogênio (em fluxo) com as partículas de boro incorporadas na amostra. Essa reação exotérmica resultou na formação do gás B_2H_6 , o qual retira/empobrece ligeiramente essas áreas que são passivas do contato direto entre o sólido e o gás (interface). À título de complemento, Krecar *et al.*, (2004) observaram a aparição de uma “rede” interconectada através dos contornos de grãos para concentrações de boro superiores a 0,15% em massa (fase líquida mais espessa que penetra nos contornos de grãos).

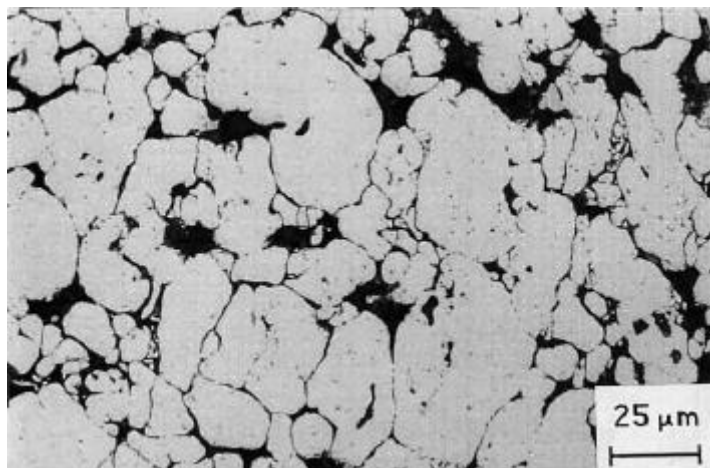
Na sinterização em atmosfera de nitrogênio, ambos os autores, Molinari *et al.*, (1994) e Krecar *et al.*, (2004), também testemunharam a inibição da reação eutética, dada a nucleação de BN, identificada por *secondary ion mass spectrometry* - SIMS (espectrometria de massa de íons secundários) no caso de Krecar *et al.*, (2004) e por espectroscopia por elétrons *Auger*, caso de Molinari *et al.*, (1994). Tal ineficiência pôde ser perfeitamente notada nas imagens do artigo de Molinari *et al.*, (1994) através da Figura 18 já mencionada anteriormente.

De acordo com a Figura 19 – [b], é nítida a diferença do grau de sinterização em relação a micrografia [a] da mesma figura. Desse modo, os autores expõem três observações em relação as análises dos seus estudos:

- i. Nucleação de BN em atmosfera contendo nitrogênio;
- ii. Difusão do boro no ferro e subsequente precipitação de boretos nos contornos de grãos em atmosfera de hidrogênio puro entre as temperaturas de 1140°C e 1200°C;
- iii. Formação de fase líquida através do eutético entre Fe e Fe_2B a 1240°C sob atmosfera de hidrogênio puro.

Figura 19 - Microestruturas após o processo de sinterização (60 min.) da amostra de aço inoxidável 316L contendo 0,4% de boro em massa sob duas atmosferas de sinterização: [a] 50H₂ – 50N₂; [b] H₂ (MOLINARI *et al.*, 1994). Adaptada.

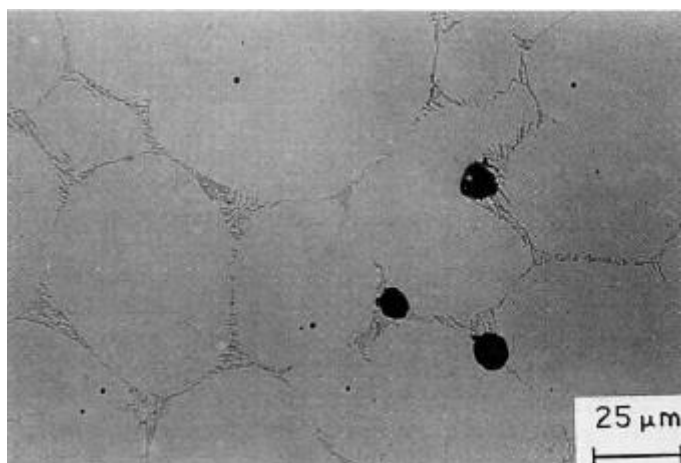
[a]



Microestrutura da amostra contendo 0,4% de boro em massa, sinterizada em atmosfera de nitrogênio (50H₂ – 50N₂) à 1240°C. Nota-se claramente que o processo de sinterização foi bastante deficitário, isto é, não houve coalescência e densificação do material. Esse aspecto demonstra o quão o processo de sinterização é inibido para as amostras contendo boro sob atmosfera de nitrogênio.

[b]

Microestrutura da amostra contendo 0,4% de boro em massa, sinterizada em atmosfera de hidrogênio (H₂) à 1240°C. Nesse caso, a sinterização se dá por fase líquida, com poros arredondados e fração menor que 1%. Em paralelo, a sinterização em atmosfera de (H₂) também foi eficaz em temperaturas mais baixas (1140°C e 1200°C), porém com resultados muito inferiores em termos de resistência a tração e alongamento (porosidade na casa de 9%).



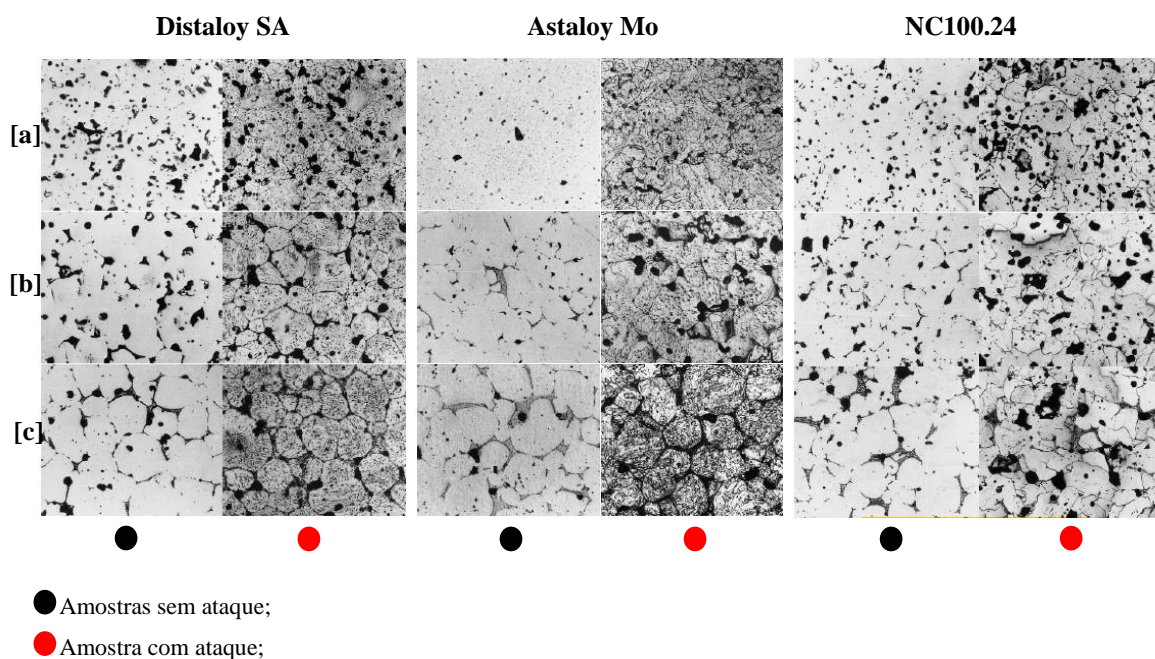
Assim como Molinari *et al.*, (1994) e Krecar *et al.*, (2004), outras pesquisas feitas na mesma área, também demonstraram a inibição da ativação do processo de sinterização por fase líquida nas atmosferas de nitrogênio com ligas contendo boro (YILMAZ e EKICI, 2008).

Ainda nesse mesmo contexto, os estudos de Loberto (2012) também confirmaram a nucleação de h-BN em atmosfera de sinterização híbrida (50%N₂ – 50%H₂) a 1250°C.

Outro fato interessante pontuado por Baczewska e Rosso (2001), foi o crescimento de grão verificado em atmosfera de hidrogênio puro à medida que a concentração de boro aumenta. Em seus estudos, os autores relataram um crescimento de grão demasiado nas amostras sinterizadas a temperatura de 1473 K (1200°C) com teor de boro de 0,6% em massa em relação as amostras com 0,2% (Figura 20).

Já nas amostras sinterizadas no estado sólido (na ausência de fase líquida), não houve crescimento de grão significativo e uma grande quantidade de poros permaneceu, assim como nos estudos de Molinari *et al.*, (1994), demonstrando a baixa eficiência do boro na densificação do material na temperatura de sinterização de 1393 K.

Figura 20 - Microestrutura das amostras após a sinterização a 1473 K sob atmosfera de hidrogênio: [a] 0,2%B (massa), [b] 0,4%B (massa) e, [c] 0,6%B (massa) (BACZEWSKA e ROSSO, 2001).



No que diz respeito a sinterização apenas, a densidade aparente após o processo com teores de 0,6%B (boro elementar) em massa, sinterizados a 1473 K por 60 min em atmosfera de hidrogênio puro alcançou valores da ordem de 95% da densidade teórica do ferro. De acordo com os autores, o aumento da densidade aparente está associado a composição química do material, visto que a sinterização em temperaturas superiores a 1433 K incorre por formação de fase líquida através da reação eutética ($Liq. \rightarrow \alpha + Fe_2B$).

Uma vez que a solubilidade do boro no ferro é estritamente limitada, a liga binária ferro e boro formam um sistema de equilíbrio quase que insolúvel nas três fases alotrópicas do ferro, α , γ e δ (BACZEWSKA e ROSSO, 2001). Logo, a sinterização via mecanismos por fase líquida tem papel fundamental para a ascensão do transporte de massa em termos de molhabilidade e interações capilares, as quais contribuem expressivamente para as mudanças da forma e redução dos poros e também do grau de

densificação da amostra (MOLINARI *et al.*, 1994; BACZEWSKA e ROSSO, 2001; KRECAR *et al.*, 2004).

3.3 NITRETAÇÃO

3.3.1 Aspectos gerais

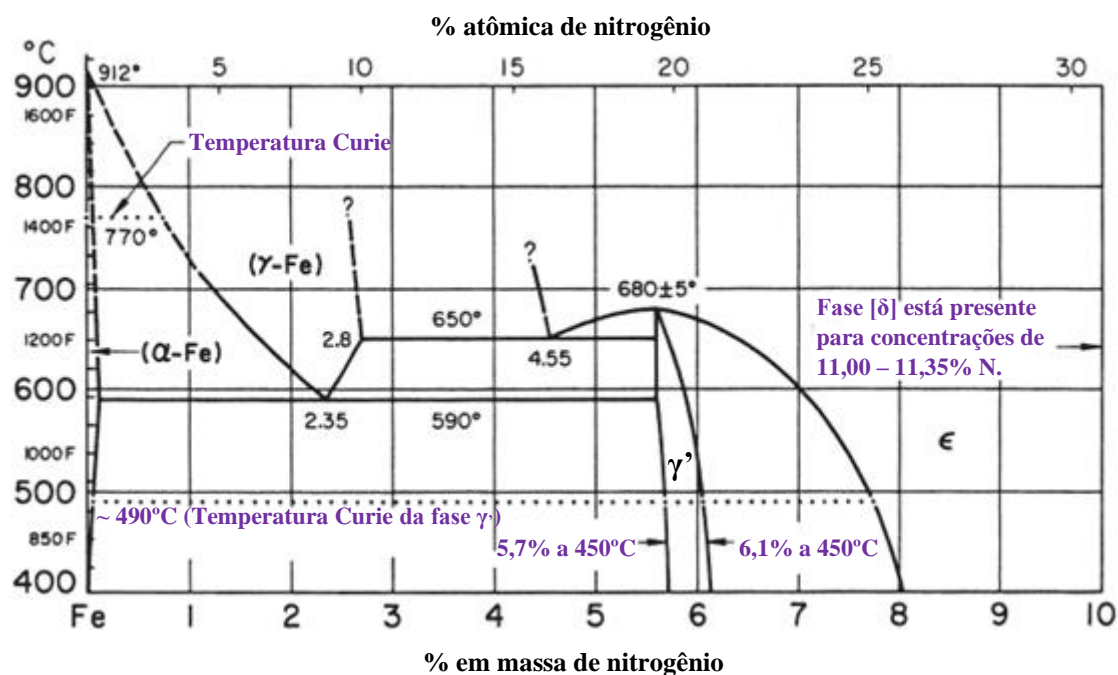
A nitretação é um processo de tratamento termoquímico sob a microestrutura ferrítica, ao qual nitrogênio livre presente na atmosfera do meio nitretante migra/difunde para o interior de materiais metálicos através da superfície específica das peças sob tratamento por meio dos interstícios e defeitos presentes na estrutura CCC (FARÈ *et al.*, 2011), (PYE, 2003) (ROZENDAAL *et al.*, 1983).

Esse processo de introdução de nitrogênio atômico nessa microestrutura comumente ocorre em intervalos de temperatura da ordem de 315 a 590°C (THELNING, 1984) e (PYE, 2003) e tem como propósito aumentar a resistência ao desgaste, assim como promover tensões residuais no interior do material, a fim de elevar a resistência a fadiga e a oxidação (KORECKA, MICHALSKI e KUCHARSKA, 2018). Além disso, a introdução de nitrogênio na matriz ferrosa pode elevar o limite de escoamento de aços inoxidáveis, aços ferramentas e aços *maraging* através do refino de grão e do endurecimento por precipitação (THELNING, 1984).

No que tange ao desempenho do tratamento, a atribuição dessas propriedades são frutos da dispersão de nitretos altamente finos e dispersos e não necessariamente das características intrínsecas dos próprios nitretos (THELNING, 1984).

A seguir, na Figura 21 é mostrado o diagrama de equilíbrio do ferro-nitrogênio, segundo Pye (2003).

Figura 21 - Diagrama de equilíbrio do ferro-nitrogênio. A fase δ não mostrada neste diagrama, existirá, aproximadamente, para as concentrações de 11,00% a 11,35% de nitrogênio em peso em temperaturas abaixo de 500°C. (Adaptado).



Os compostos formados na superfície das ligas de ferro-carbono nitretadas tendem a ser predominantemente a fase épsilon (ϵ) (PYE, 2003).

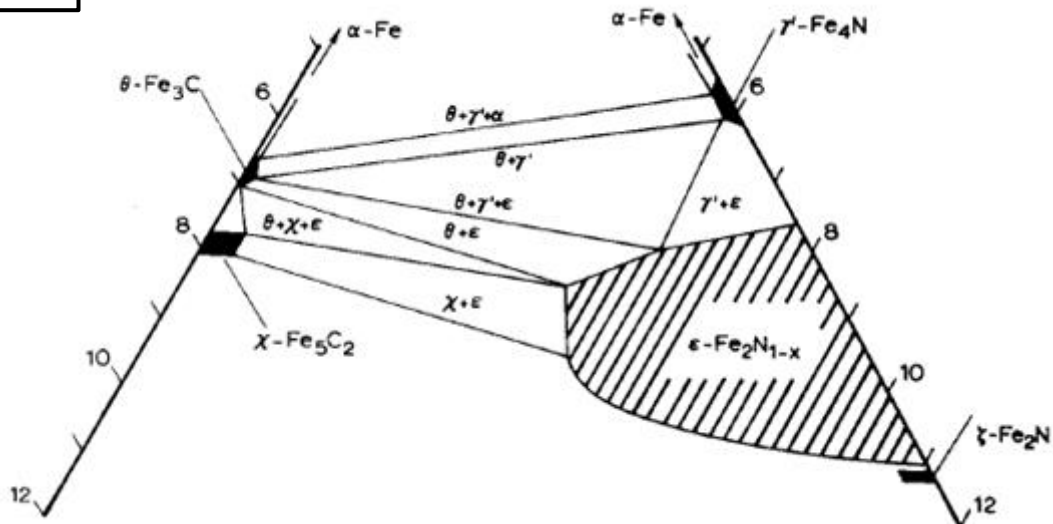
Esses aspectos são fortemente influenciados pelo teor de carbono presente na liga, pois quanto maior o teor de carbono, maior será o potencial termodinâmico para a formação da fase épsilon (ϵ). Em paralelo, a solubilidade do carbono na fase épsilon cresce acentuadamente com o decréscimo da temperatura (3% em massa a 700°C contra 5% em massa a 450°C) (JACK e JACK, 1973). Em contrapartida, temperaturas elevadas, corroboram para a saturação/densificação de nitrogênio na matriz ferrosa e esse cenário poderá levar a um problema conhecido como “rede de nitretos”. Essa condição promove a fragilidade do material, principalmente nas proximidades da superfície e cantos, gerando escamação do produto ou até mesmo esfoliação (PYE, 2003).

A Figura 22 apresenta o diagrama de fases Fe-C-N em duas temperaturas distintas, de modo a demonstrar o aumento da solubilidade do carbono na fase ϵ com o decréscimo da temperatura do processo. Consecutivamente, a Figura 23 estratifica a formação dos nitretos pela concentração de gás amônia [NH_3] presente na mistura e o teor de nitrogênio correspondente a cada estrutura cristalina. Mais adiante, a Figura 24 apresenta a

solubilidade do nitrogênio no ferro para a pressão de 1 atmosfera [atm] nos três alótropos do ferro: α , γ e δ .

Figura 22 - Diagrama de fases ternários Fe-C-N nas temperaturas de 500°C e 700°C, mostrando que a solubilidade do carbono na fase ϵ aumenta com o decréscimo da temperatura do processo (JACK e JACK, 1973).

500°C



700°C

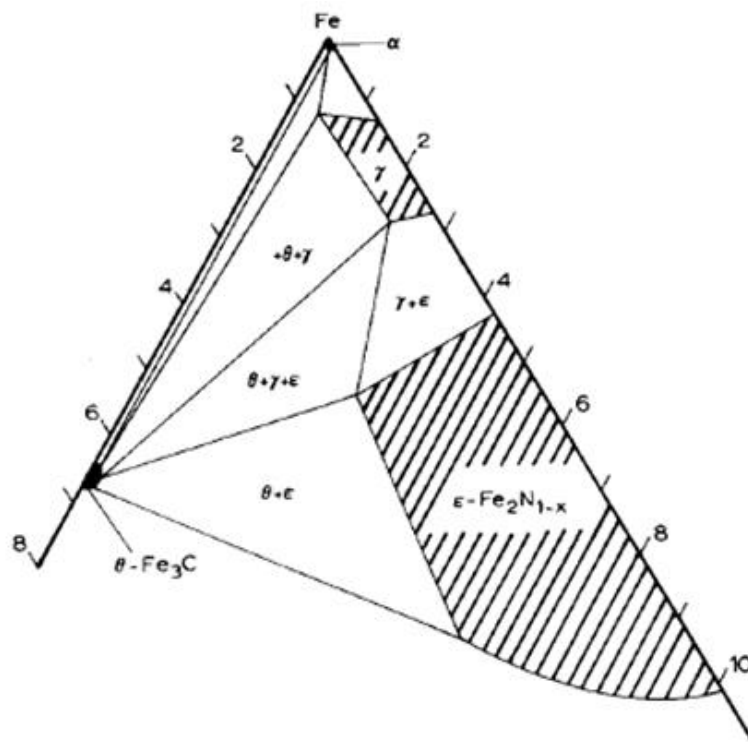


Figura 23 - Determinação dos nitretos de ferro no sistema Fe-N em relação a concentração de amônia (NH_3) presente na atmosfera (JACK e JACK, 1973).

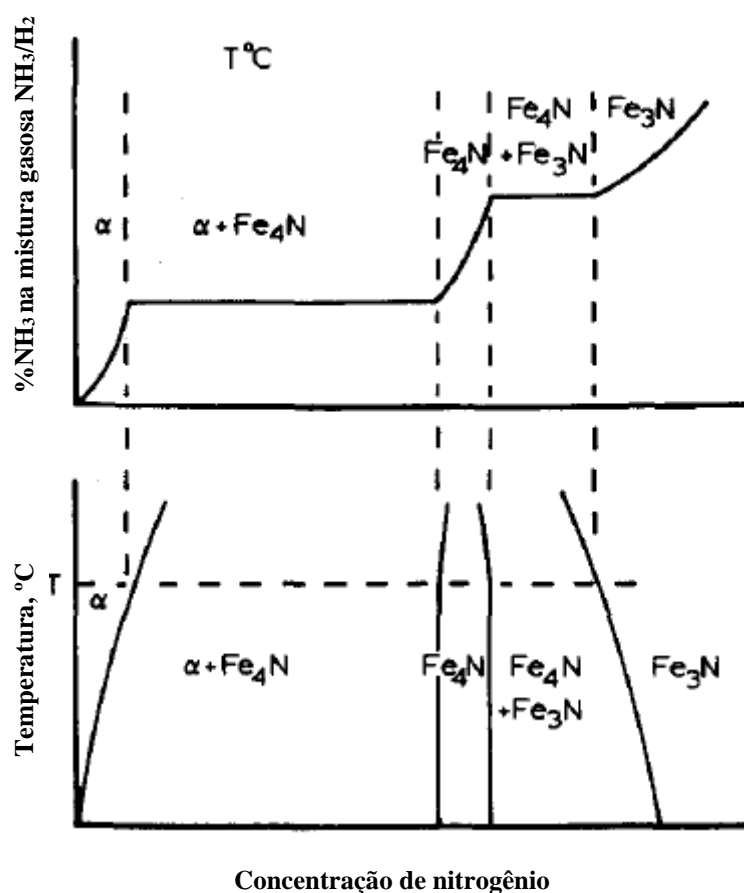
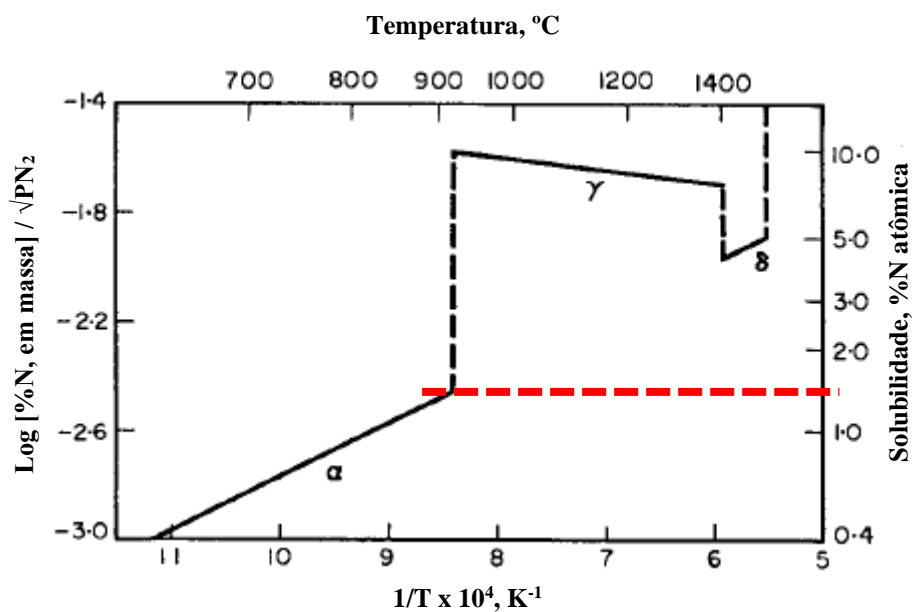


Figura 24. Grau de solubilidade do nitrogênio no sistema Fe-N nas fases α , γ e δ sob pressão atmosférica de 1 atm (ROTHERY, 1968).



3.3.2 Mecanismos do processo

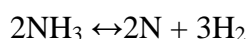
Dentro do campo dos mecanismos do processo, muitos parâmetros necessitam ser controlados e obedecidos para o cumprimento de uma nitretação plena e incondicional. Além da fonte de nitrogênio, a temperatura do gás/sistema, tempo de tratamento e a própria composição química do material são um dos aspectos julgados fundamentais e complementares. Abaixo são elencados mais alguns parâmetros de controle que corroboram para um tratamento eficiente e eficaz.

- Área superficial total a ser nitretada;
- Pressão interna na câmara de processo;
- Sistema de pressão de entrada de gás para dentro da câmara de processo;
- Exaustão dos gases residuais advindos das reações da câmara de processo;
- Controle de temperatura de pré-aquecimento antes do início do processo de nitretação;
- Garantia da qualidade e integridade das superfícies dos componentes metálicos antecessores ao processo (isento de graxas, óleos, resíduos sólidos);
- Conhecimento da composição química do material para maximizar a nitretação.

Na nitretação gasosa, a fonte de nitrogênio é quase sempre derivada da decomposição ou dissociação do gás amônia.

A decomposição da amônia inicia-se com o aquecimento da câmara de nitretação. Para as condições normais de temperatura do processo, 500°C a 570°C, termodinamicamente a amônia se torna instável e começa a se decompor/dissociar da seguinte forma, representada na Equação 3, segundo (PYE, 2003) e (JACK e JACK, 1973):

Equação 3



No momento da decomposição do nitrogênio, o nitrogênio liberado existirá como nitrogênio nascente ou atômico. Nesse estado que o nitrogênio se encontra é que será absorvido pelo material (PYE, 2003).

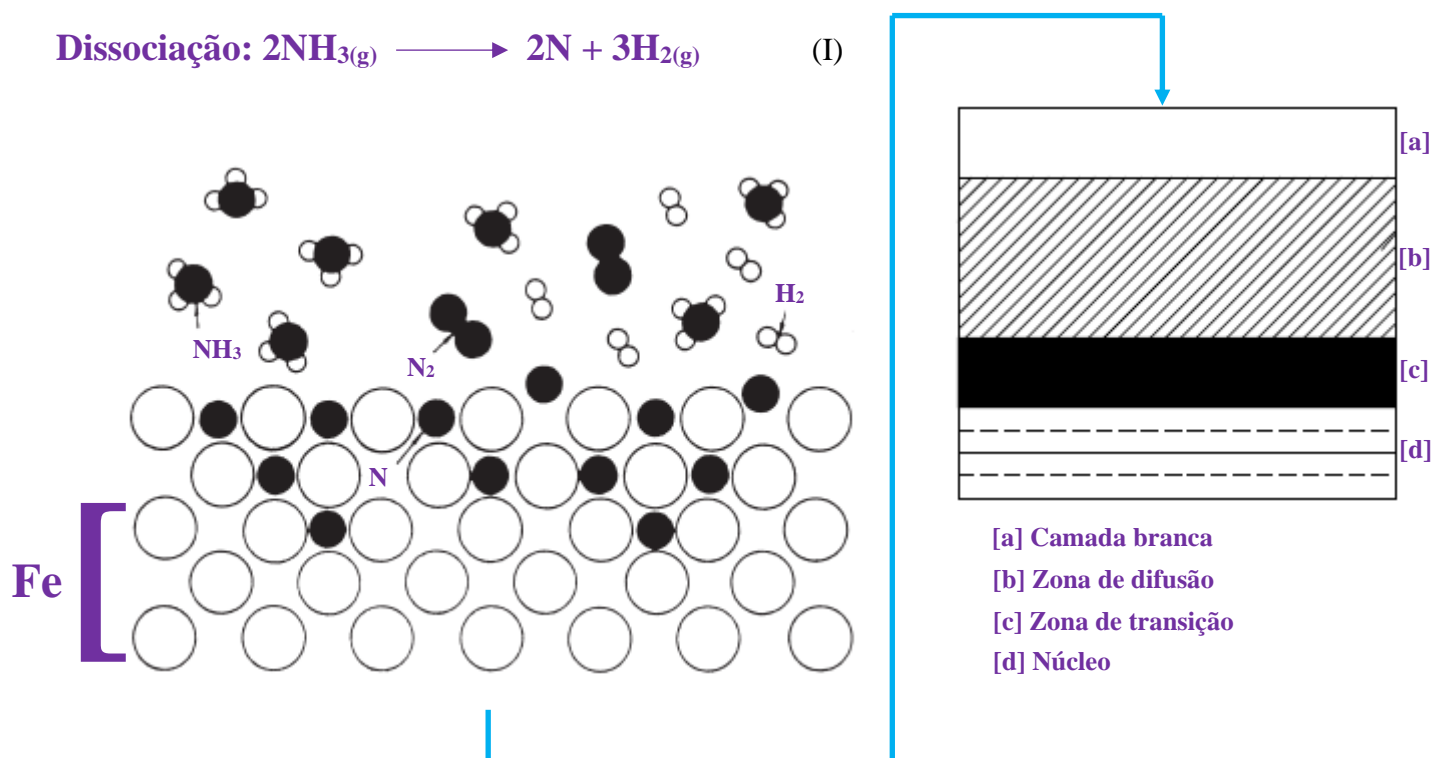
Nitrogênio tem diâmetro atômico de 0,142 nm e é perfeitamente dissolvido em ferro nas posições intersticiais octaédricas da estrutura cúbica de corpo centrado CCC com diâmetro máximo de 0,038 nm e, diâmetro máximo de 0,104 nm para a estrutura cúbica de face centrada CFC.

Ao nitretar ferro puro em temperaturas acima de 590°C, numa atmosfera saturada de nitrogênio atômico, as seguintes fases serão formadas:

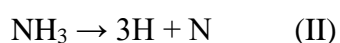
- [Estrutura cúbica de corpo centrado, com limite de solubilidade na temperatura ambiente de 0,001% em peso de N (atômico) e 0,115% de N (atômico) a 590°C]
- [Estrutura cúbica de face centrada γ' (Fe_4N), com solubilidade de 5,7% a 6,1% em peso de N (atômico)]
- [Estrutura hexagonal ϵ (Fe_{2-3}N), ao qual coexiste para intervalos de 8 a 11% em peso de N (atômico)]

A estrutura ortorrômbica, δ (Fe_2N), formada em temperaturas abaixo de 500°C, a quantidade de nitrogênio dissolvido excede os 11% em massa. Condições estas que não se aplicam ao processo convencional de nitretação. A Figura 25 mostra os átomos de nitrogênio adentrando e difundindo entre os interstícios do metal base, à medida que o sistema recebe calor para uma típica temperatura de tratamento. Esse fenômeno é conhecido como difusão intersticial e ocorre também através das lacunas, discordâncias e poros do material.

Figura 25. Esquemática da difusão intersticial durante o processo de nitretação. A câmara de nitretação é aquecida até a temperatura de dissociação da amônia em gás nitrogênio e hidrogênio. Essas moléculas de nitrogênio e hidrogênio são precipitadas na superfície do componente. Ambos migram para o interior do material na forma de átomos, porém o hidrogênio também começa a compor a atmosfera da câmara de reação (PYE, 2003). (Adaptado).



Tipicamente, três reações ocorrem na superfície do material durante o processo:



**Apenas nitrogênio atômico difundirá
para o material**

Segundo Pye (2003), a formação dos nitretos se inicia através de uma sequência de nucleação e crescimento de áreas nas superfícies do metal. Essas áreas nucleadas originarão as chamadas camada composta, ou ainda e mais conhecida, camada branca. Essa camada é geralmente muito forte e frágil e é compreendida pela mistura de duas fases. A camada branca não difunde no aço, mas sim permanece na superfície do material, se tornando cada vez mais espessa à medida que o tempo transcorre e a temperatura e a concentração do gás aumenta. Ainda, segundo o autor, no que tange a concentração de

carbono no aço, quanto maior for essa relação, maior a concentração da fase ϵ nucleada na camada branca e, em contrapartida, quanto menor a concentração de carbono, maior a nucleação da fase γ' presente nesse mesmo campo.

Já a região imediatamente abaixo da camada branca é a chamada zona de difusão. Essa camada é formada por nitretos perfeitamente estáveis, resultado da reação entre o nitrogênio atômico do gás com os elementos formadores de nitretos e o próprio ferro (PYE, 2003). A área imediatamente abaixo da zona de difusão é o núcleo do material.

No processo como um todo é necessário esperar por um determinado intervalo para que a nucleação e precipitação dos nitretos iniciem na superfície da peça. Essa nucleação é dependente da flutuação da concentração crítica necessária para dar início a formação dos primeiros nitretos na amostra. Assim, a primeira estrutura a nuclear é a fase γ' . Para que haja a ocorrência da fase ϵ , é necessário elevar a concentração/potencial de nitrogênio no meio ou elevar a temperatura do processo de nitretação. No entanto, nem sempre o aumento do potencial de nitrogênio no meio é suficiente para promover a formação da fase ϵ por toda a camada branca.

Segundo os estudos de Rocha (1996), ao longo da espessura da camada de difusão, há gradientes de concentração de nitrogênio, logo para esses *gaps* de concentração, existe um campo onde a fase γ' é termodinamicamente mais estável.

Para que não aconteça também a hibridização da camada branca entre os nitretos γ' e ϵ , a concentração/potencial de nitrogênio no meio deve ser alta para inibir/retardar a nucleação da fase γ' nesse volume.

Ainda no que tange a nucleação dos nitretos, Lehrer (1930) *apud* Gonçalves (2012), traz como proposta o diagrama de Lehrer, ao qual variações na pressão de equilíbrio, atividade do nitrogênio no meio e o platô de temperatura do processo são variáveis responsáveis extrinsecamente pelas fases formadas.

Já no que diz respeito aos metais sinterizados, a superfície de tratamento é fator crítico para a nitretação dessa classe de materiais, uma vez que a formação da camada branca também se dá nos contornos das partículas e superfícies dos poros abertos e interconectados do material sinterizado (CALICCHIO, 2009). Além disso, a depender da densidade da peça (densidades mais baixas), esse fenômeno pode ser mais acentuado e consequentemente prejudicial ao componente.

A mudança de poros fechados para poros abertos ocorre para patamares de densidade inferiores a 92% (TOTTEN, 2006). Ainda, segundo o autor, essas mudanças são passivas de alterações bruscas no comportamento do processo como consequência da

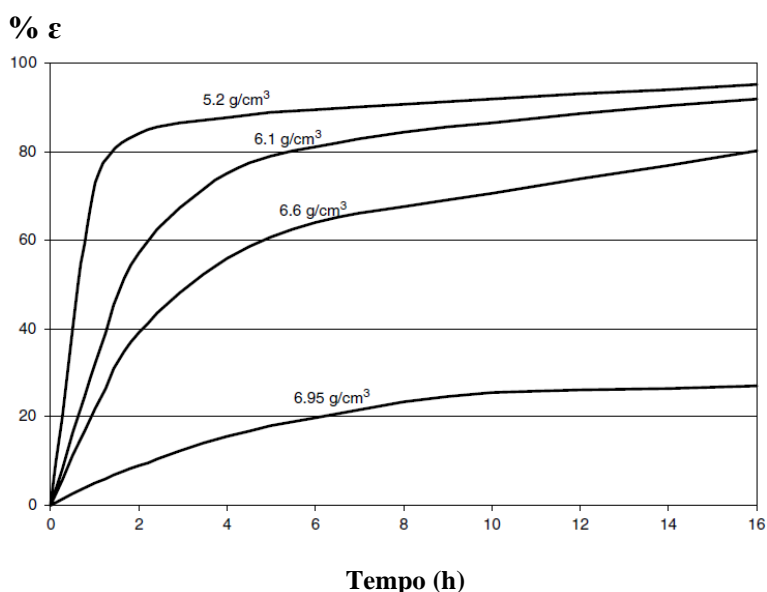
formação das fases γ' e ϵ [camada branca] que nucleia e cresce internamente nos contornos dos poros abertos e interconectados. Todavia, a natureza microestrutural da camada branca depende do potencial de nitretação para gerar uma configuração monofásica (γ') ou bifásica ($\epsilon + \gamma'$) a uma dada temperatura, ao qual é estritamente dependente da relação entre as pressões parciais de amônia e hidrogênio (KEDDAM *et al.*, 2009).

Além disso, para as aplicações a altas temperaturas e com certo grau de fadiga térmica (caso dos aços ferramentas), a coexistência dessas duas fases torna o material mais susceptível a falha, visto que a interação/adesão química entre ambas as fases é relativamente desprezível. Isso sem falar do próprio coeficiente de expansão térmico divergente entre ambas as fases, ao qual promove a formação de tensões antagônicas (compressão e tração) na camada branca como um todo mediante o ciclo térmico (ASM, 1991).

Em contrapartida, há também as questões que agregam valor ao produto final, como o acréscimo da rugosidade por meio da interação entre os átomos de nitrogênio dissolvidos no reticulado cristalino do ferro e alocado nos contornos de grãos. Essa interação atômica eleva o limite elástico da estrutura, corroborando para a ascensão da resistência mecânica do material (ROCHA, 1996).

A Figura 26 mostra a fração de fase ϵ formada em relação ao tempo de nitretação a 540°C para o caso dos aços sinterizados sob diferentes valores de densidade.

Figura 26. Efeito do tempo de nitretação na formação da fase ϵ em relação a densidade aparente para ferro-esponja sinterizado (RUDNAYOVA *et al.*, 1975 apud TOTTEN, 2006).

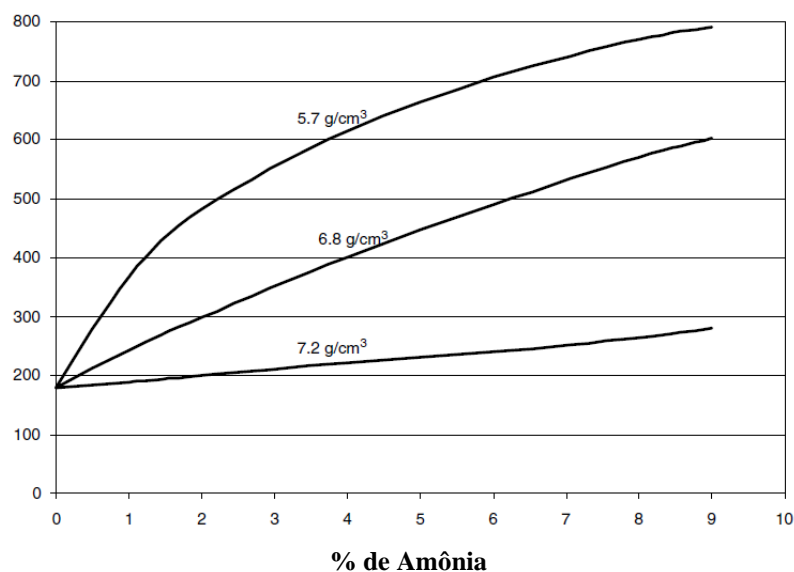


Normalmente, peças de baixa densidade tendem a ter valores de dureza elevado. Além disso, a formação intensa da fase ϵ pode trazer expansões dimensionais significativas a peça, sendo essa variável ainda mais potencializada com intervalos crescente de exposição e porosidade aberta (TOTTEN, 2006).

Já a Figura 27 chama a atenção pelo efeito da densidade aparente na obtenção de dureza do ferro-esponja sinterizado durante a nitretação a gás em relação a quantidade de amônia disponível.

Figura 27. Efeito da dureza em relação a densidade aparente de peças nitretadas a gás de ferro-esponja sinterizado (RUDNAYOVA et al., 1975 apud TOTTEN, 2006).

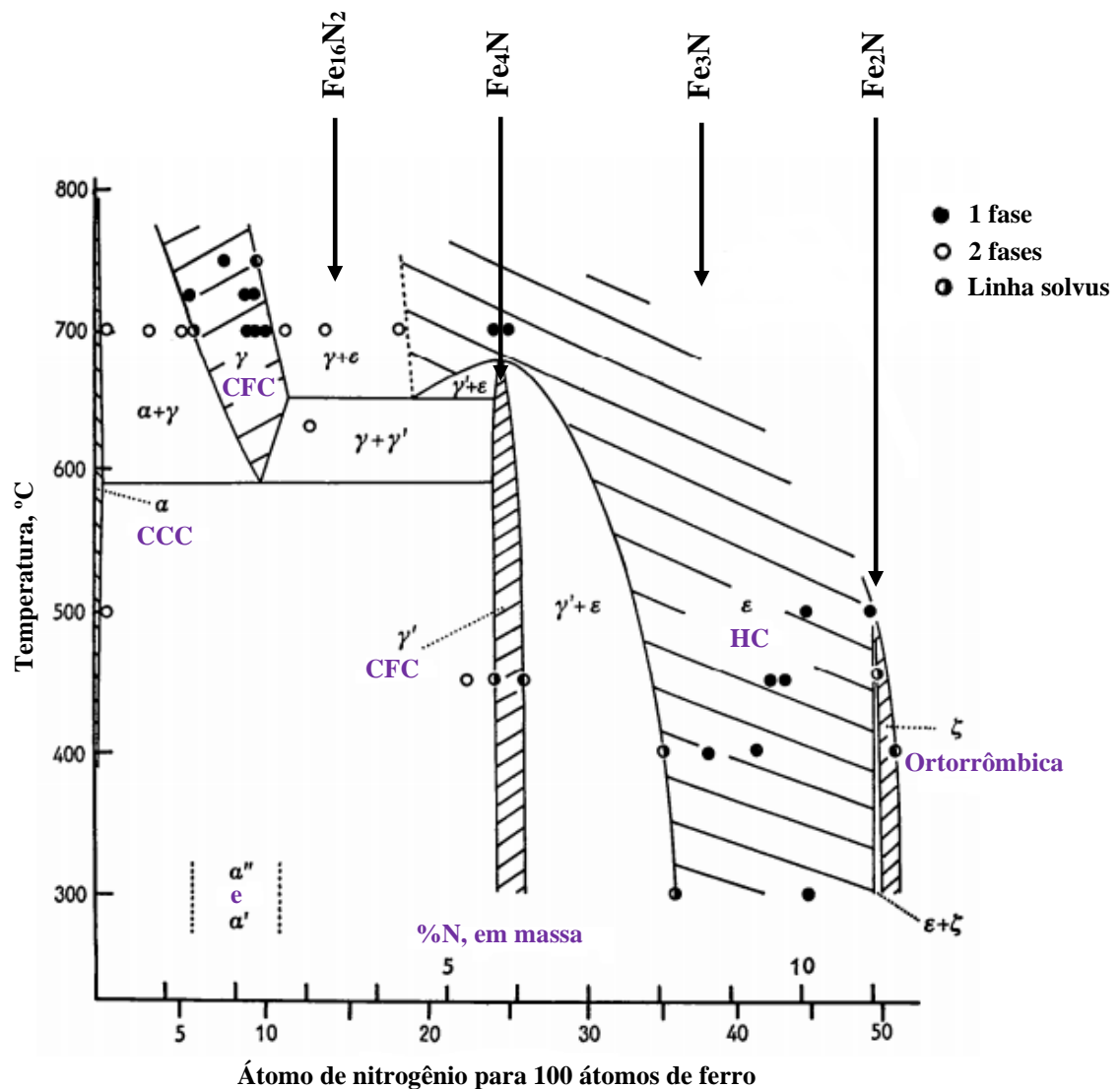
Micro dureza (HV_{0,02})



3.3.3 Nitretos (sistema Fe-N)

Como no sistema ferro-carbono, as relações de equilíbrio no sistema ferro-nitrogênio são complexas, dada a existência de compostos metaestáveis. O raio covalente do nitrogênio (0,72 Å) é ligeiramente menor que o do carbono (0,77 Å) (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006) e, sua máxima solubilidade na ferrita e na austenita é ligeiramente maior (Figura 28).

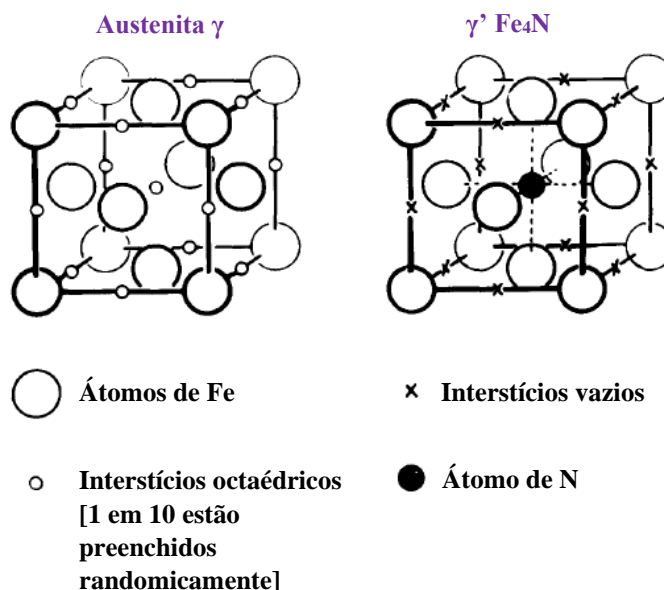
Figura 28. Diagrama de fases do Fe-N (JACK, 1952). (Adaptado).



[a] γ' -Fe₄N

A estrutura γ' -Fe₄N apresenta uma gama limitada de distribuição e é perfeitamente estável apenas abaixo de 680°C aproximadamente (Figura 28). O reticulado cristalino é CFC e os átomos de nitrogênio ocupam apenas ¼ dos interstícios octaédricos sob uma perfeita distribuição ordenada. Essa disposição é proposital, pois minimiza a tensão residual gerada na rede e também inibi a repulsão mútua entre os próprios átomos de nitrogênio. A Figura 29 apresenta a estrutura cristalina γ' -Fe₄N, de acordo com (JACK e JACK, 1973).

Figura 29. Estrutura do nitreto de ferro γ' -Fe₄N (JACK e JACK, 1973).



[b] ϵ -Fe₂N_(1-x)

A estrutura cristalina desse nitreto é a HC com 25% de átomos de N presente na célula (Fe₃N). Os interstícios octaédricos em tal estrutura estão dispostos em camadas perpendiculares ao eixo c , com espaçamento $\frac{1}{2}c$.

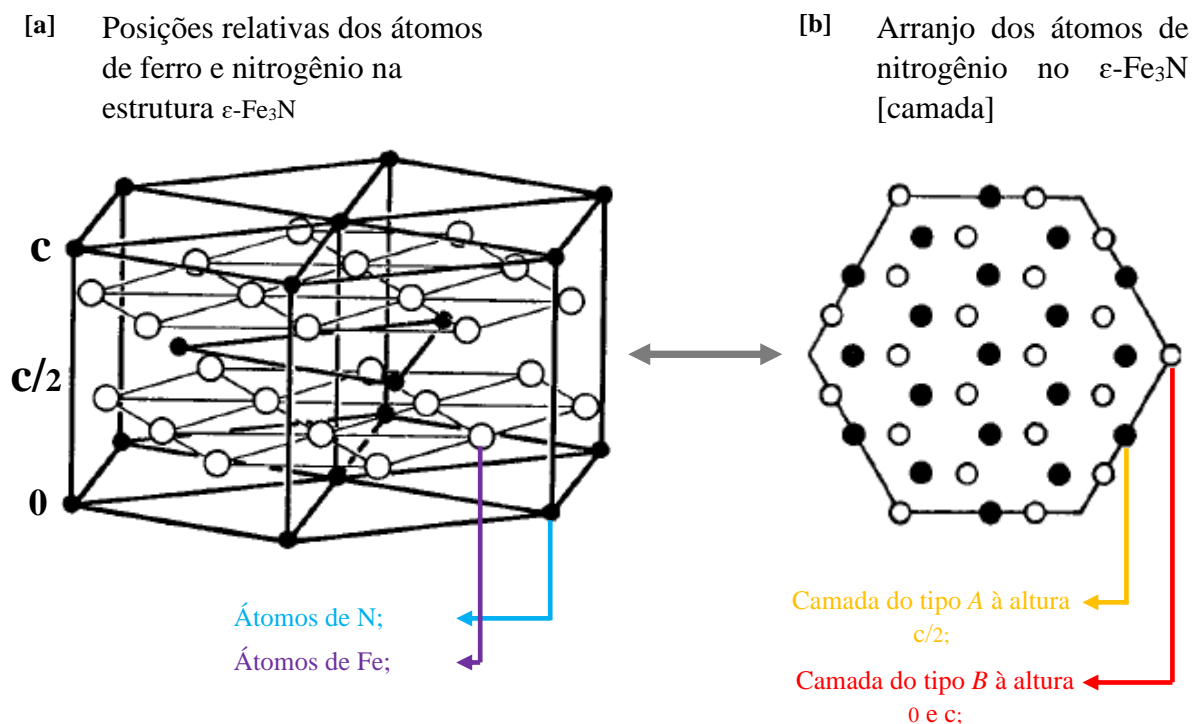
Os átomos de N podem ser imaginados como ocupando duas camadas, A e B . O arranjo é tal que nenhum átomo de N numa camada A ou B situa-se verticalmente acima do outro na camada B ou A adjacente, sendo que os átomos de N se mantêm tão equidistantes quanto possível (ROTHERY, 1968). Quando a proporção de N for reduzida, as ligas mostram a notável característica de que um grupo de camadas, por exemplo, camada A , se mantém completamente preenchidas, enquanto os átomos de N são subtraídos das camadas B (ROTHERY, 1968).

Ainda segundo o autor, caminhando para teores de N maiores, encontram-se outros arranjos ordenados; a fase ϵ estende-se quase até a composição Fe₂N. Nesta composição, o arranjo dos átomos de N muda completamente, sendo que as camadas A e B passam a ser igualmente ocupadas como mostra a figura 31 e a estrutura é ligeiramente distorcida da simetria hexagonal para ortorrômbica (ROTHERY, 1968).

Segundo Jack e Jack (1973), na composição Fe₃N, um-terço dos interstícios de cada camada é ocupado de tal modo que cada átomo de nitrogênio é cercado por seis interstícios em seu próprio plano e dois outros, respectivamente, acima e abaixo dele.

Na Figura 30 é apresentada a estrutura cristalina da fase ϵ e as posições relativas dos átomos de nitrogênio nas duas camadas imaginárias, a saber, *A* e *B*.

Figura 30. Estrutura do nitreto de ferro ϵ -Fe₃N [a] e posições relativas dos átomos de nitrogênio nas camadas A e B [b] (ROTHERY, 1968). (Adaptado).

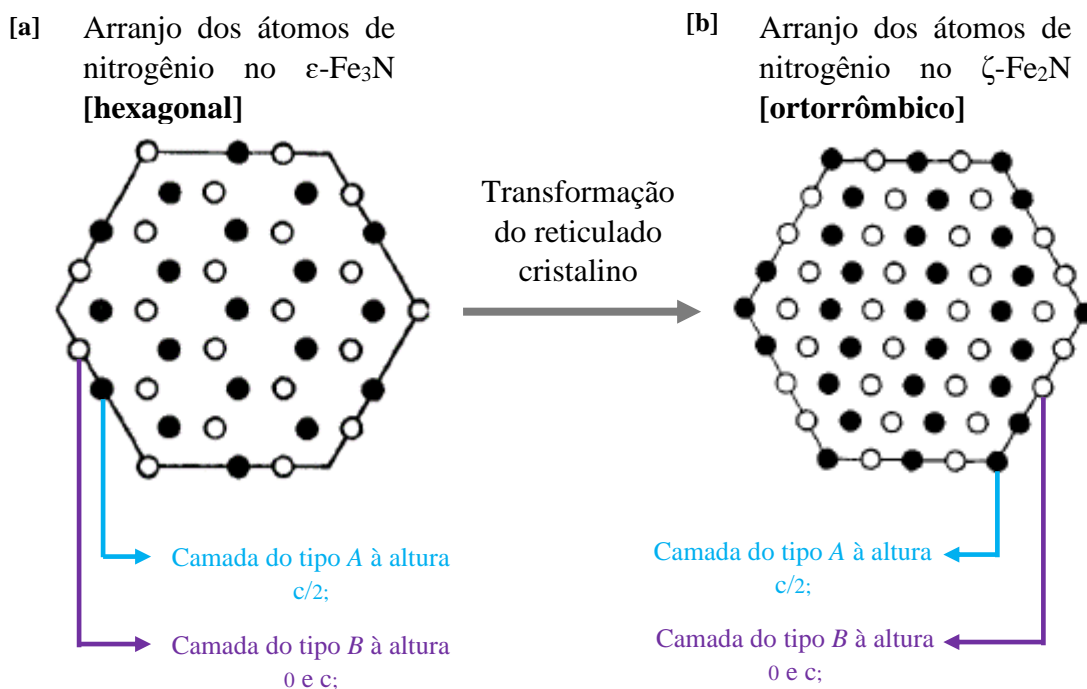


[c] ζ -Fe₂N

Os átomos de ferro ainda se encontram próximos de um arranjo hexagonal compacto, porém apenas metade dos interstícios octaédricos em cada camada estão preenchidos, logo os átomos de nitrogênio não ocupam as posições adjacentes imediatamente acima e abaixo dos planos cristalinos. A simetria do arranjo atômico dos átomos de nitrogênio é ortorrômbica e a mudança da estrutura cristalina ϵ para ζ é dada pelo movimento de átomos específicos de nitrogênio.

Em outras palavras, a ocorrência da mudança da fase ϵ -Fe₂N para ζ -Fe₂N é dado apenas pela realocação dos átomos de nitrogênio nos interstícios octaédricos da célula unitária, sendo que as camadas *A* e *B* da figura anterior (Figura 30), passam a ser igualmente ocupadas como mostra a Figura 31 a seguir.

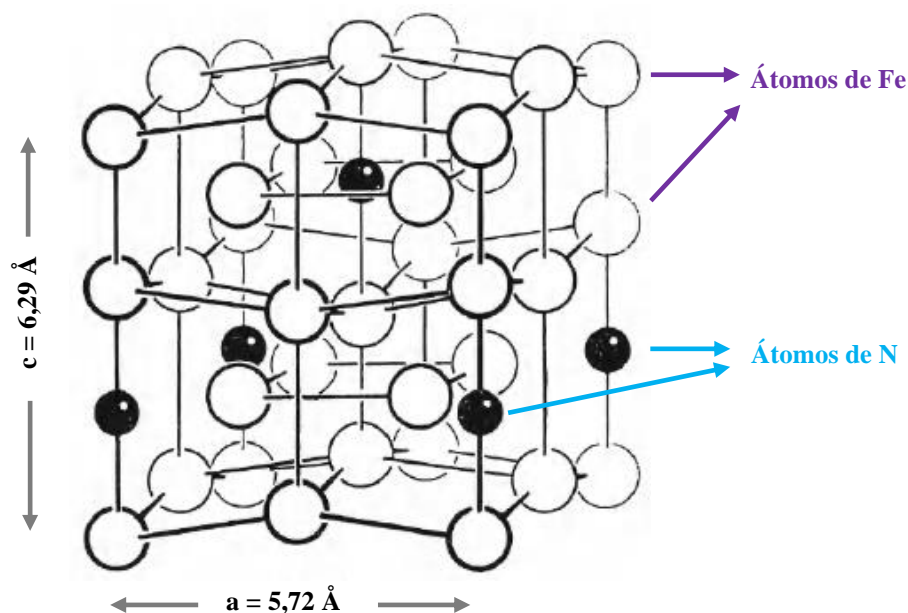
Figura 31. Mudança de fase da estrutura [a] ϵ -Fe₂N para [b] ζ -Fe₂N (ROTHERY, 1968).



[d] α'' -Fe₁₆N₂

α'' -Fe₁₆N₂ apresenta um arranjo de átomos de nitrogênio totalmente ordenado na estrutura de ferro CCC ligeiramente distorcida (JACK e JACK, 1973), correspondendo a um super reticulado numa estrutura martensítica de nitrogênio após o revenimento (ROTHERY, 1968).

A análise da Figura 32 mostra a maneira incomum pela qual a distorção produzida pelos átomos intersticiais é acompanhada pela alternância de distâncias de aproximação maiores e menores. Nesta estrutura, apenas um em vinte e quatro dos interstícios octaédricos está preenchido (ROTHERY, 1968).

Figura 32. Estrutura do nitreto de ferro α'' -Fe₁₆N₂ (ROTHERY, 1968).

A fim de convergir as características de cada estrutura comentada num único espectro, a Tabela 4 abaixo traz os reticulados cristalinos formados no sistema ferro-nitrogênio, estratificados em termos de composição atômica, %N em massa e atômico e a quantidade de átomos intersticiais de N por 100 átomos de ferro.

Tabela 4 - Fases presentes no sistema Fe-N (JACK e JACK, 1973). (Adaptada).

Fase	Composição atômica/molecular	%N, em massa	%N, atômica	Átomos intersticiais (N) por 100 átomos de Fe	Estrutura cristalina
Ferrita (α)	Fe	0,10	0,40	-	CCC
Austenita (γ)	Fe	2,80	11,00	12,40	CFC
Martensita (α')	Fe	2,60	10,00	11,10	TCC
α''	Fe ₁₆ N ₂	3,00	11,10	12,50	TCC
γ'	Fe ₄ N	5,90	20,00	25,00	CFC
ϵ	Fe ₂ N _{1-x}	4,50 – 11,00	18,00 – 32,00	22,00 – 49,30	HC
ζ	Fe ₂ N	11,14	33,30	50,00	OS

*C.C.C.: Cúbica de Corpo Centrado; *C.F.C.: Cúbica de Face Centrada; *T.C.C.: Tetragonal de Corpo Centrado; *H.C.: Hexagonal Compacto; *O.S.: Ortorrômbico Simples.

3.3.4 Nitretação de aços sinterizados

A nitretação de aços sinterizados é bastante complexa e muito utilizada para o mercado de peças de aplicação nos setores automotivos. Como já é sabido, nitretar peças

com densidades inferiores a $7,00 \text{ g/cm}^3$ traz prejuízos em termos de resistência mecânica (impacto e flexão por três pontos, por exemplo) dado a fragilização do sinterizado como um todo, devido a formação de nitretos (camada branca) por todo o volume da peça (superfície e núcleo) por conta da porosidade do componente. Além do mais, há ainda as questões do controle dimensional do sinterizado que são extremamente importantes e característicos desse nicho de mercado.

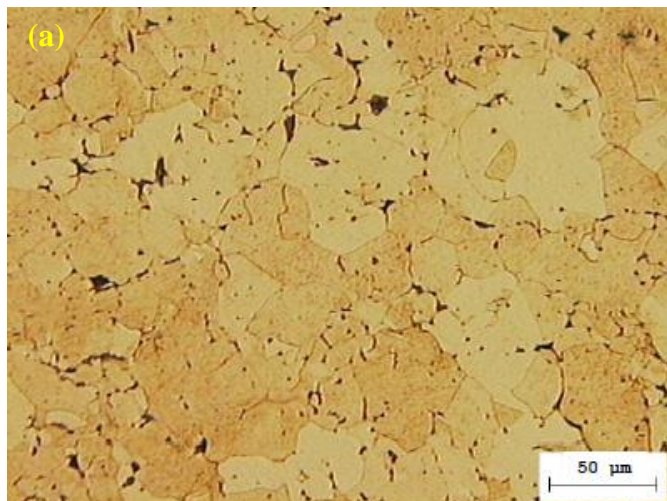
Peças sinterizadas obedecem a uma estreita faixa de tolerâncias, comumente da ordem de 0,1 a 0,001 mm, as quais não podem ser negligenciadas. Logo, ao nitretar peças com densidades inferiores a $7,00 \text{ g/cm}^3$, além da fragilização, a expansão exacerbada do sinterizado pode comprometer as dimensões e tolerâncias do componente.

A fim de inibir a formação da camada branca no interior/núcleo de materiais sinterizados, Calicchio (2009) em sua dissertação, propõe encruar a superfície dessas peças por intermédio do tratamento de *shot peening*.

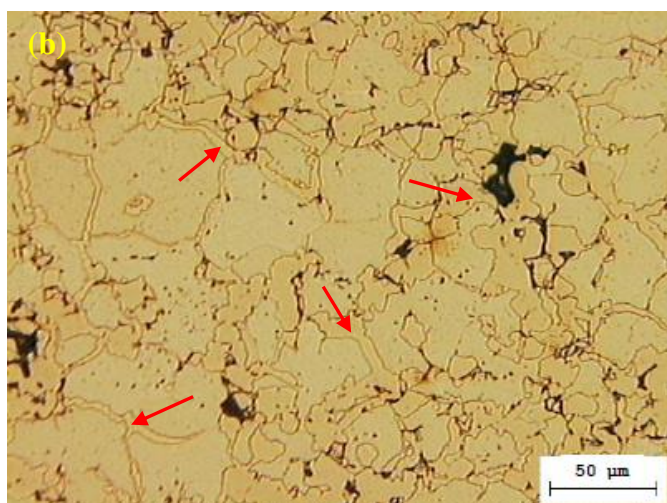
Esse encruamento favorece o aumento da energia interna do sistema através do incremento da densidade de discordâncias nessa área. Assim, ao dar início ao processo de nitretação, a região encruada será recristalizada e, estruturas recristalizadas apresentam baixa densidade de defeitos cristalinos, logo a difusão do nitrogênio se tornará mais lenta e restritiva a superfície do sinterizado (CALICCHIO, 2009).

Abaixo são mostradas imagens (Figura 33) feita por microscopia óptica atacadas por Nital com concentração de 2% de ácido nítrico. As amostras estudadas pelo autor têm densidade de aproximadamente $6,5 \text{ g/cm}^3$ e geometria retangular com dimensões de 85 mm de comprimento, 12 mm de espessura e 15 mm de largura. O tratamento de nitretação a gás obedeceu a um ciclo de 8 horas num platô de 570°C .

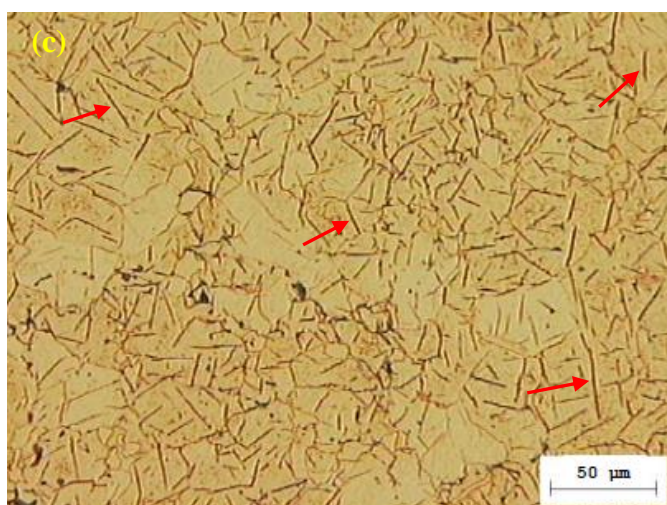
Figura 33 – Núcleo da amostra no estado de recebimento (a); núcleo da amostra não jateada (*shot peening*) e nitretada a gás a 570°C (b) e; núcleo da amostra jateada (duas faces, apenas) e nitretadas a gás a 570°C (c) (CALICCHIO, 2009).



Nota-se os contornos de grãos bem delineados, assim como a fração volumétrica dos poros (áreas/pontos pretos) parcialmente uniformes e homogêneos.



Nota-se a formação de camada branca (indicada pelas setas vermelhas) nos contornos de grãos/partículas e ao redor dos poros.



Nota-se a nucleação de agulhas de nitreto (indicado pelas setas vermelhas) por todo o volume da amostra. Percebe-se que não há a formação de camada branca.

A linha tênue entre a formação das agulhas de nitreto e a formação da camada branca é o potencial nitretante ao qual a amostra estará sujeita. Além disso, segundo Calicchio (2009), duas hipóteses são plausíveis de serem expostas para a explicação da microestrutura da amostra (c) da Figura 33 acima:

- i. O meio nitretante permeia o núcleo da peça com baixo potencial, promovendo a nucleação de agulhas de nitretos;
- ii. O meio nitretante atinge o núcleo da peça e forma uma pequena quantidade de camada branca nas redondezas dos poros durante o estágio inicial do processo de nitretação. No entanto, no caso dos protótipos encruados por jateamento, a camada branca mais externa (próxima a superfície) começa a crescer e espessar, decrescendo e inibindo a concentração de nitrogênio no interior/núcleo da amostra. Assim, com o decorrer do processo até o término, a camada branca formada inicialmente na superfície dos poros interconectados é dissolvida, disponibilizando nitrogênio no meio para a formação das agulhas de nitretos no interior dos grãos do sinterizado.

3.3.5 Nitretação de ligas ferrosas contendo boro

Segundo Warner e Fray (2000), a nitretação a gás de pó de FeB a 700 K por 24 horas nucleia BN não cristalino e ζ -Fe₂N. Todavia, ao recozer subsequentemente o material por 1 hora a 1273 K, a estrutura resultante será composta por h-BN cristalino, α -Fe, ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N.

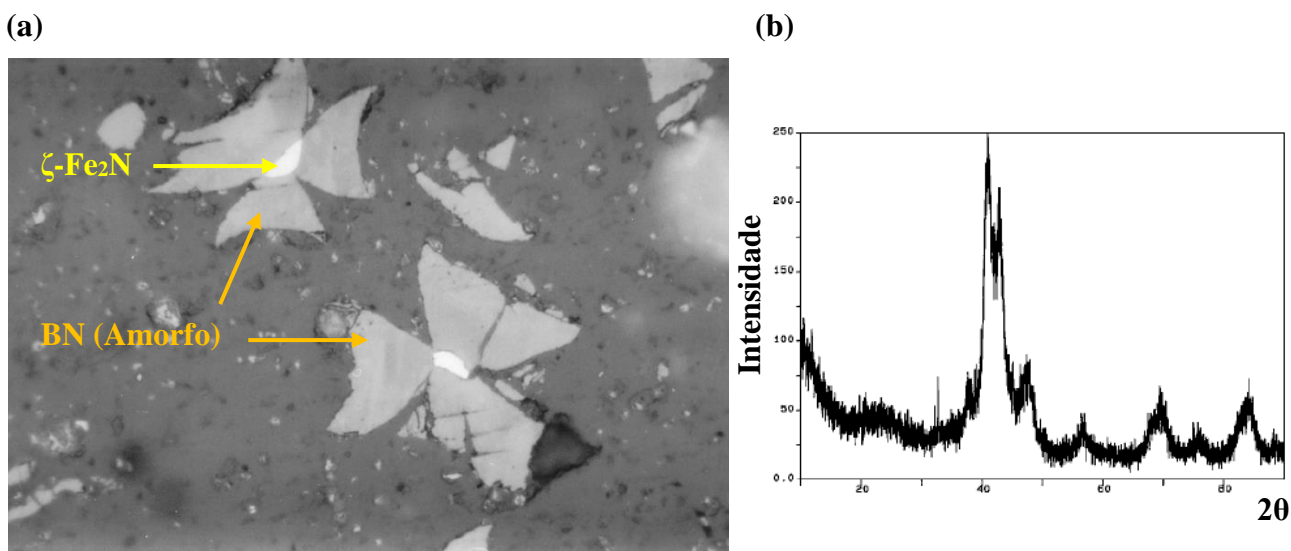
A amônia apresenta uma grande vantagem cinética e termodinâmica em relação ao nitrogênio como fornecedor de nitrogênio ao meio/volume de controle a ser nitretado de metais e ligas metálicas. Hagg (1930) *apud* Warner e Fray (2000) observou que a alta reatividade do nitrogênio atômico resultante da decomposição da amônia em relação ao gás nitrogênio, corroborou para a formação de nitretos metálicos em temperaturas mais baixas. Nessa mesma direção, há ainda uma grande liberação de energia livre associada a dissociação da amônia (especialmente em temperaturas elevadas) correlacionada a ascensão da entropia para tal reação de decomposição (WARNER e FRAY, 2000).

De acordo com Shriver, Atkins e Langford (1987) *apud* Warner e Fray (2000), **a atribuição da alta reatividade do nitrogênio atômico**, fruto da decomposição da

amônia, **está na energia de ligação da molécula N-H (388 kJ.mol^{-1}) contra (946 kJ.mol^{-1}) da ligação molecular tripla do nitrogênio gasoso $\text{N}\equiv\text{N}$.**

Continuando e conforme já exposto anteriormente, Warner e Fray (2000) identificaram em seus estudos a formação de BN amorfo em torno da estrutura $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ a 645 K por 24 horas, como mostra a Figura 34 a seguir.

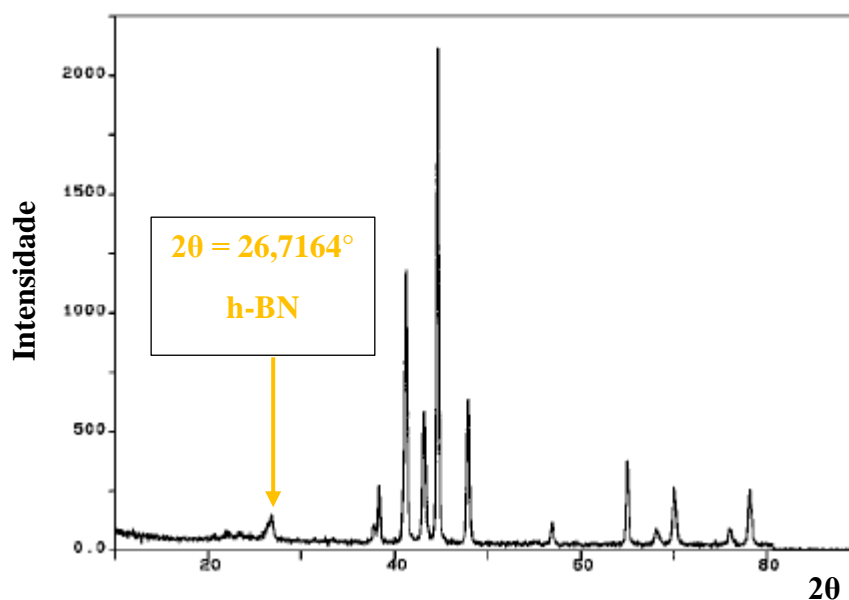
Figura 34 - Estruturas nucleadas após nitretação a 645 K por 24 horas. Imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (a) e a análise de DRX (b) (WARNER e FRAY, 2000). Adaptada.



O pico dominante do h-BN é detectável em $2\theta = 26,7164^\circ$ (cf. ICDD card: 45-1171). No caso da Figura 34, nota-se que não há nenhum pico formado/delineado nesse ângulo 2θ que comprove a existência de uma estrutura cristalina.

Todavia, ao revenir essas amostras por 1 hora a 1273 K sob uma atmosfera de amônia, a nucleação de h-BN é evidenciada em $2\theta = 26,7164^\circ$, conforme apresenta a Figura 35 abaixo.

Figura 35 - Análise de difração de Raios-X após os seguintes processos: nitretação a gás sob atmosfera de amônia a 773 K por 24 horas, seguido de revenimento a 1273 K por 1 hora também sob atmosfera de amônia (WARNER e FRAY, 2000).



Outros autores como Baczewska e Rosso (2001), também avaliaram a nucleação de h-BN por nitretação, porém a plasma, após a sinterização em atmosfera de hidrogênio puro.

Na fase de nitretação, os estudos dos autores foram conduzidos por 2 horas a temperatura de 793 K em atmosfera de $20\text{N}_2 - 80\text{H}_2$. No entanto, nenhuma fase cristalina de h-BN foi identificada para o intervalo de 2θ de 40° a 60° . Segundo os argumentos dos autores, eles acreditam que os picos de difração resultantes dessa estrutura podem ter sido ocultados por outros picos mais intensos pontuados (fase épsilon).

3.4 TRIBOLOGIA

3.4.1 Aspectos gerais

A origem da palavra *tribologia* deriva da palavra grega TRIBOS, que significa esfregar, de modo que uma tradução literal seria "a ciência do esfregar" (HALLING, 1978; STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013; BHUSHAN, 2013).

A interação proposta por dois sólidos é de fundamental importância para o pleno funcionamento de muitos sistemas e mecanismos artificiais e naturais (HUTCHINGS, 2017). Sempre que as superfícies cisalham/escorregam umas sobre as outras, danos a uma ou ambas as superfícies ocorrem através de desgastes, ao qual geralmente envolve perda progressiva de material (HUTCHINGS, 2017).

A definição de atrito é bastante simples, porém as interações, considerações e mecanismos envolvidos nesse volume de controle entre as superfícies não são tão triviais assim.

Segundo Hutchings (2017), atrito é a resistência encontrada por um corpo em se mover sobre o outro. Já para Bhushan (2013) é a resistência ao movimento durante o deslizamento ou rolamento que ocorre quando um corpo sólido se move tangencialmente sobre o outro ao qual está em contato e, para Ludema (1996), a ideia é que atrito é simplesmente a força que resiste ao escorregamento, descrita em termos de coeficiente e é quase sempre considerado constante e específico para cada material.

A relação entre a força de atrito e a força normal W é conhecida como o coeficiente de atrito e usualmente é expressa pelo símbolo μ (LUDEMA, 1996; STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013; BHUSHAN, 2013; HUTCHINGS, 2017) e é dada pela Equação 4:

Equação 4

$$\mu = \frac{F}{W}$$

A magnitude da força de atrito é convenientemente descrita pelo valor do coeficiente de atrito, que por sua vez tangencia valores da ordem de **0,001 para cargas mais baixas** a valores superiores a 10 para metais de superfícies idênticas cisalhando no vácuo. A maioria dos materiais são submetidos ao cisalhamento ao ar na ausência de

lubrificantes, assim os valores de μ permeiam patamares da ordem de 0,1 a 1 (HUTCHINGS, 2017).

À princípio, três leis foram postuladas no que tange aos fenômenos relacionados ao atrito: (i) a força de atrito é proporcional a força normal; (ii) a força de atrito independe da área de contato aparente e; (iii) a força de atrito independe da velocidade de cisalhamento (HUTCHINGS, 2017). Mas, para todas as três leis há exceções e qualificações, segundo o próprio autor.

- (i) a força de atrito é proporcional a força normal: para a maioria dos materiais sob condições de cisalhamento lubrificado e não lubrificado, essa relação é plenamente obedecida para áreas de contato macroscópicas. Já para materiais com valores de módulo de elasticidade baixos (caso dos polímeros), essa relação se torna inexequível;
- (ii) a força de atrito independe da área de contato aparente: essa segunda lei não é tão explorada quanto a primeira, porém retrata também muito bem o comportamento dos materiais em geral, salvo novamente os polímeros;
- (iii) a força de atrito independe da velocidade de cisalhamento: a terceira lei é bem menos fundamentada que as duas anteriores. Uma vez estabelecido o escorregamento cíclico, o coeficiente de atrito dinâmico μ_d para muitos sistemas é quase independente da velocidade de deslizamento para uma faixa bastante ampla. Todavia, para dezenas e centenas de metros por segundo, μ_d decresce acentuadamente para a classe dos metais.

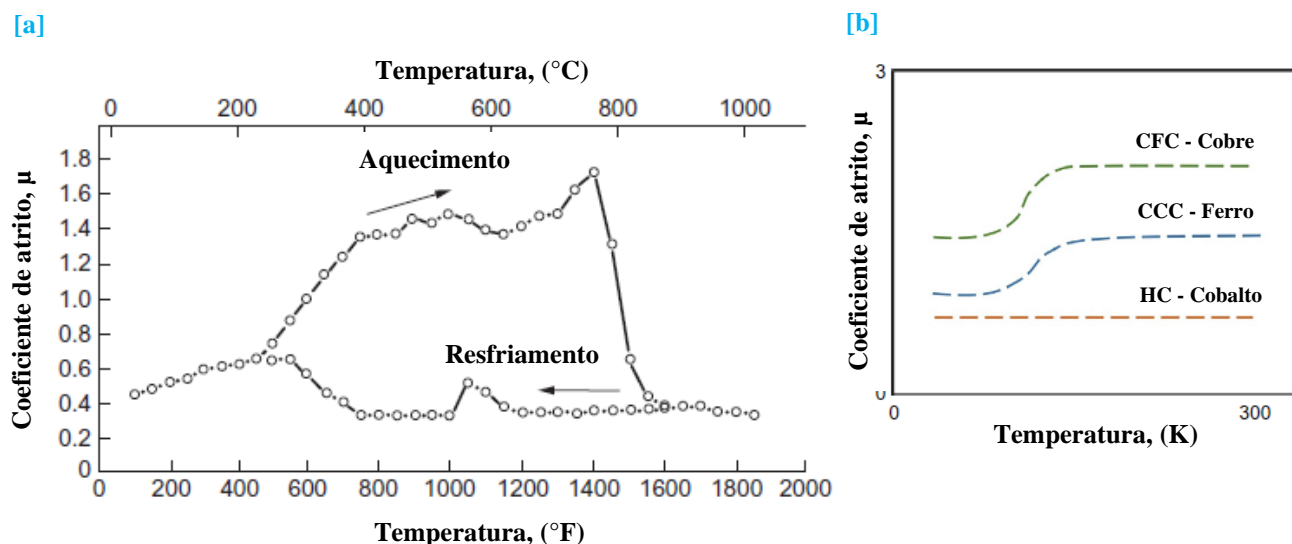
Ainda segundo o autor, há duas forças oriundas da fricção de superfícies de acordo com o modelo proposto por Bowden e Tabor: (a) força de adesão e; (b) força de deformação.

Além disso, o coeficiente de atrito pode sofrer variações bastante intensas no que diz respeito ao meio [vácuo ou lubrificado (próprio ar, lubrificantes líquidos ou sólidos)], estrutura cristalina ou amorfo, temperatura de sollicitação, taxa de oxidação e natureza do óxido (HUTCHINGS, 2017) etc.

À título de exemplo, dado essas oscilações, a Figura 36 apresenta a variação do coeficiente de atrito do aço inox austenítico cisalhado com níquel puro (a) e, a variação

do coeficiente de atrito em relação a temperatura de três metais puros com estruturas cristalinas distintas cisalhadas em alto vácuo contra si mesmos (b).

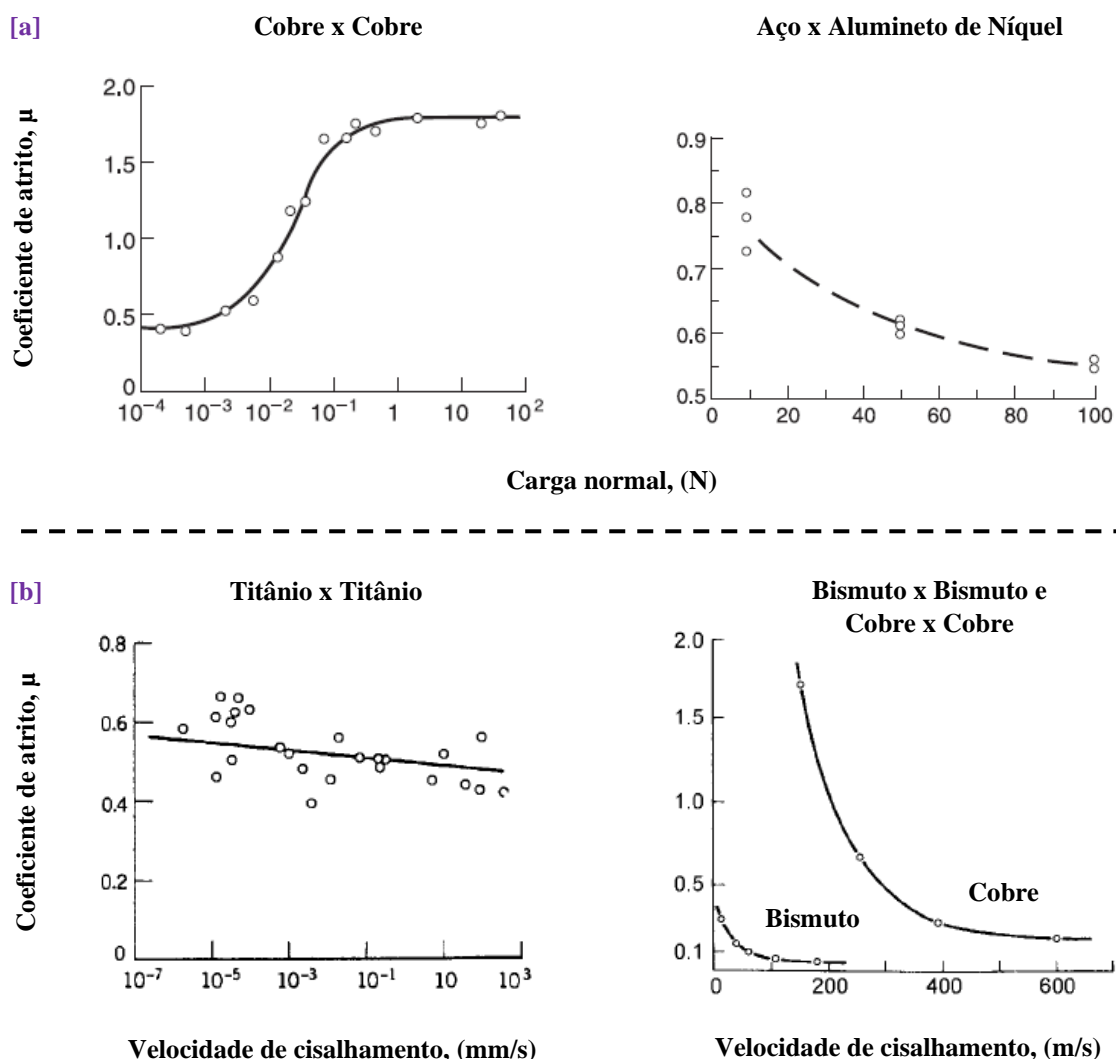
Figura 36. Variação do coeficiente de atrito do aço inox austenítico com níquel puro (a) e, a variação do coeficiente de atrito em relação a temperatura de três metais puros com estruturas cristalinas distintas cisalhadas em alto vácuo contra si mesmas (b) (HUTCHINGS, 2017). (Adaptada).



À medida que a temperatura é elevada, a ductilidade do material começa a aumentar, dado a taxa de aniquilação das discordâncias parciais de Schockley (\uparrow EDE) (típico da estrutura CFC). Assim como a ductilidade, o coeficiente de atrito também sofre um aumento relativamente constante, caindo abruptamente a partir de 750 $^{\circ}\text{C}$, ao qual uma película espessa de óxido de níquel se forma, corroborando para a redução do coeficiente de atrito (HUTCHINGS, 2017), dada a dureza do óxido nucleado. Comportamento semelhante também é comumente observado nos aços não ligados e uma camada superficial de Fe_3O_4 apresenta menores coeficientes de atrito que os óxidos Fe_2O_3 e FeO .

Nesse mesmo espectro, porém agora contrariando a 1 $^{\text{a}}$ e 3 $^{\text{a}}$ lei do atrito, a Figura 37 traz a variação do coeficiente de atrito em relação a carga normal e a velocidade de cisalhamento.

Figura 37 – Variação do coeficiente de atrito em relação ao aumento da carga normal (a) e da velocidade de cisalhamento (b) cisalhados ao ar (BHUSHAN, 2013).



Quando estudado numa escala suficientemente pequena, todos os sólidos apresentam superfícies bastante irregulares, salvo a mica que, cuidadosamente clivada, para escalas de dimensão atômica e molecular, pode apresentar topografias regulares em áreas de vários centímetros quadrados (HUTCHINGS, 2017); mas à princípio, há uma variedade muito extensa de defeitos e distorções presente em quaisquer superfícies reais (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013).

Ainda segundo o autor, essas características extrínsecas permeiam desde flutuações dimensionais a irregularidades da ordem de micro ou nanômetros que exercem influências ponderadas no que tange ao atrito excessivo e ao desgaste prematuro das superfícies. Além disso, essas imperfeições/asperezas influenciam demasiadamente as reações químicas (forças de adesão) através do contato direto de líquidos e/ou

lubrificantes, enquanto a rugosidade visível controla a mecânica do contato entre os sólidos e o grau de desgaste resultante da interação dessas superfícies.

Átomos dispostos na superfície apresentam ligações faltantes em relação aos átomos situados no interior do material, uma vez que não há átomos adjacentes para promover a interação (FANG, 2010) e (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013). Dado essa ausência de ligações, essas superfícies se tornam mais passivas de interações com o meio.

Segundo Stachowiak e Batchelor (2013), no caso de adição de lubrificantes líquidos nessas superfícies, essa ausência de ligações frequentemente produz camadas e filmes benéficos que corroboram para a redução do coeficiente de atrito entre os planos. Do mesmo modo, a deformação plástica pré existente entre a superfície cisalhada e as camadas subsequentes do material contribuem/auxiliam para a flotação de discordâncias do interior (um pouco mais abaixo da superfície cisalhada) a superfície, as quais se tornam ótimas aliadas para o decréscimo do coeficiente de atrito, uma vez que proporcionam locais e sítios termodinamicamente mais instáveis, o que facilitam a ocorrência/interação mais efetiva dos átomos do material cisalhado com o lubrificante líquido do meio.

Em contrapartida, a deformação plástica e consequente multiplicação de discordâncias para materiais altamente ligados ou impuros e/ou de baixa EDE, pode também ser prejudicial para a redução do coeficiente de atrito, visto que para um certo grau de densidade de discordâncias, a concentração de sítios, lacunas e interstícios criados e da própria energia interna do sistema, favorecem a segregação de solutos através dos mecanismos de difusão no estado sólido (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013). Logo as interações entre as superfícies onde houve segregação terão comportamentos distintos em relação as regiões que estão mais homogêneas e que não sofreram deformação plástica. O autor ainda cita as questões relacionadas as anisotropias e a textura cristalográfica do material como precursoras de oscilações no coeficiente de atrito e na taxa de desgaste.

Nesse último, no que diz respeito ao mapeamento da topografia do plano, pelo menos dois parâmetros são necessários para descrever o perfil da superfície: variação dos picos e vales (i) e; variação dos picos e vales no espaço (ii) (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013).

- i. São comumente descritas como R_a , R_q , R_{tm} e R_z .
- ii. São descritas por funções estatísticas: (*autocovariance function* – ACVF), (*structure function* – SF) e (*power spectral density function* - PSDF).

Já as superfícies de engenharia, segundo Hutchings (2017), mesmo as superfícies mais bem polidas apresentam irregularidades sensivelmente maiores que as dimensões atômicas. A título de exemplo quantitativo, as superfícies polidas expressam valores da ordem de 0,1 a 0,4 R_a (μm), enquanto processos como a extrusão a quente exibem valores da ordem de 1 a 3 R_a (μm).

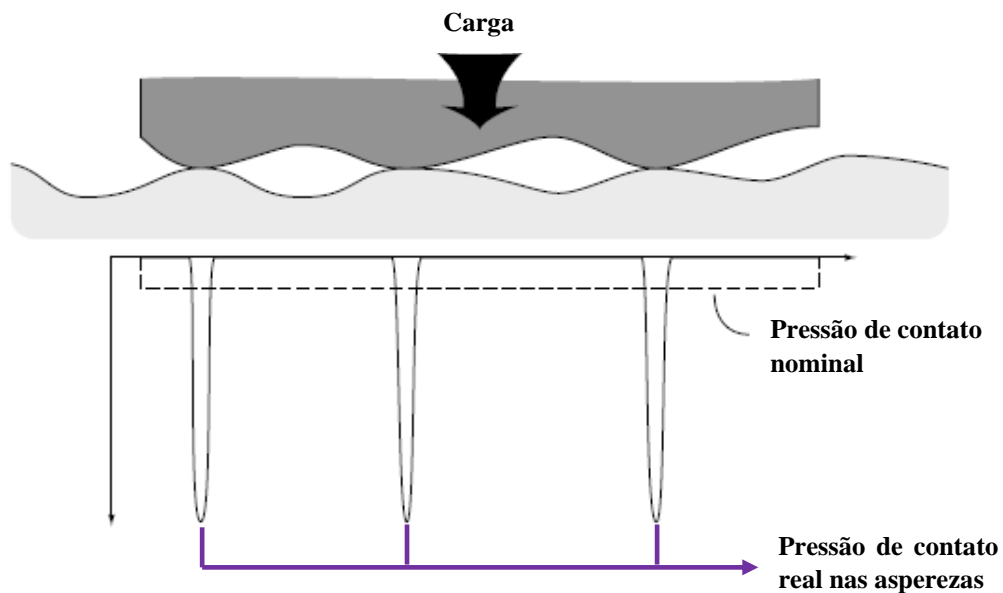
3.4.2 Contato entre superfícies (Teoria de Heinrich Hertz)

Ao iniciar o contato entre duas superfícies, apenas alguns pontos (os picos mais altos das asperezas) serão responsáveis por suportar a carga normal aplicada.

Conforme a carga é aumentada, as superfícies tendem a se aproximar, de modo que esse novo cenário passa a ser compreendido por um número maior de asperezas em contato, dado a deformação elástica, plástica, viscoelástica ou visco plástica decorrentes da aproximação das superfícies, as quais são consequências das tensões normais e de cisalhamento nominal (relação carga/área de contato aparente), rugosidade da superfície e das propriedades intrínsecas e extrínsecas do material (BHUSHAN, 2013).

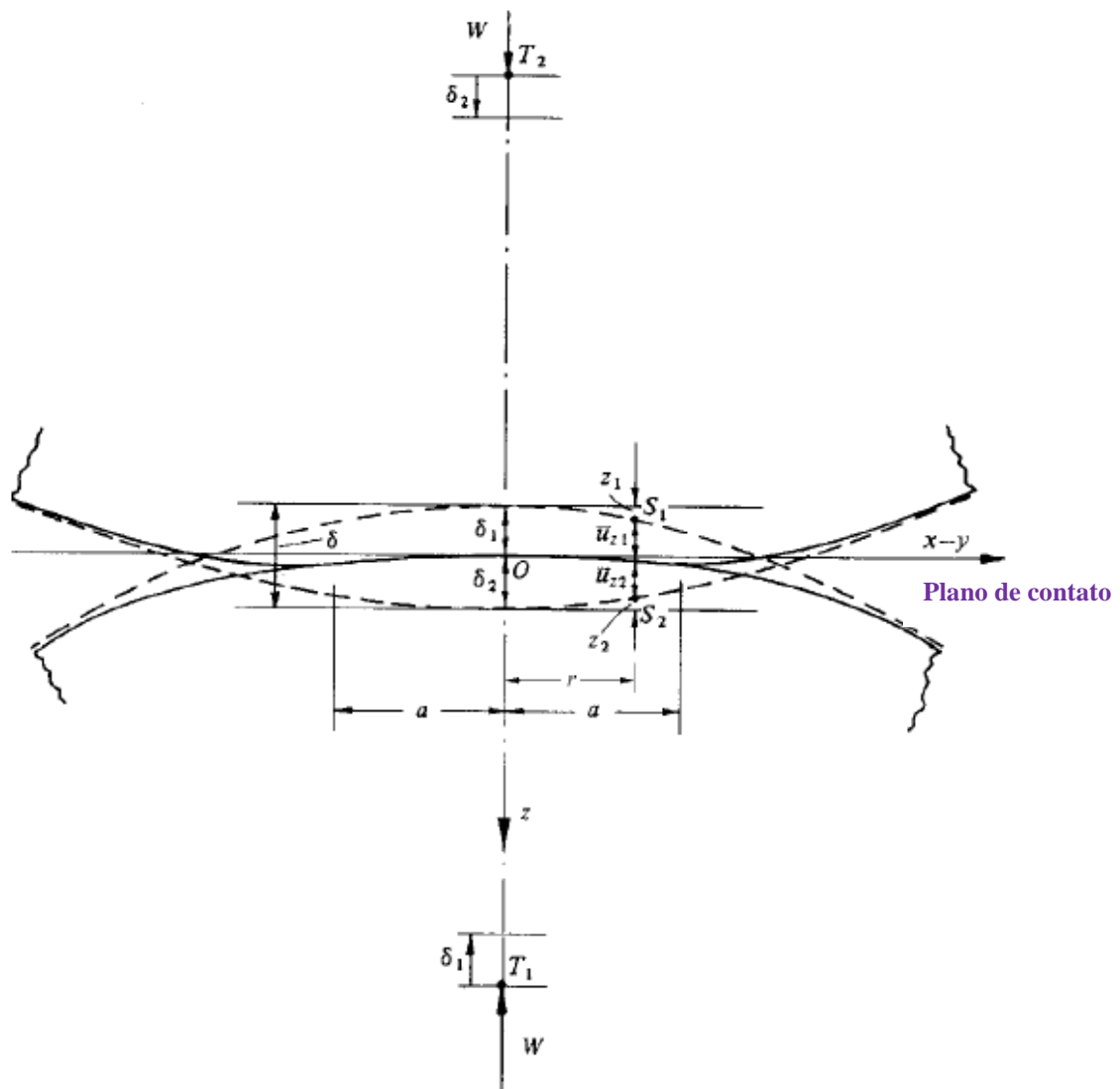
Na maioria das situações de contato, algumas asperezas são deformadas plasticamente; a carga induz uma deformação geralmente elástica dos corpos em contato, no entanto para as pontas das asperezas (onde ocorre o contato real, associada a pressão altíssima no local, vide Figura 38), o limite de escoamento do material pode se exceder nesses picos e deformar plasticamente (BHUSHAN, 2013).

Figura 38. Tensões de contato entre as asperezas (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013).



A primeira análise da deformação e pressão no contato entre dois sólidos elásticos com geometrias definidas por superfícies quadráticas deveu-se a Hertz (1882) e, tais contatos são referidos como contato Hertziano. Sua análise é baseada nas seguintes suposições (BHUSHAN, 2013): (i) as superfícies são contínuas, perfeitamente lisas e não conformes (HUTCHINGS, 2017); (ii) as deformações são ínfimas (dentro do campo elástico); (iii) ambos os sólidos podem ser considerados *elastic half-space* nas proximidades do campo de contato e; (iv) ausência de solicitação tangencial ou atrito (rolamento puro). A fim de ilustrar tais condições de Hertz, a Figura 39 mostra dois sólidos convexos em contato estático após a deformação carregados uniaxialmente (BHUSHAN, 2013).

Figura 39. Dois sólidos convexos em contato estático após a deformação, carregados uniaxialmente.



O plano $x - y$ é o plano de contato entre os sólidos. O ponto de contato inicial é a própria origem das coordenadas cartesianas. A distância entre as duas superfícies antes do carregamento é dada por $z_1 + z_2$. Nota-se que o plano $x - y$ é o único plano tangente comum a ambas as superfícies. Durante a compressão através de uma força normal W , pontos equidistantes nos dois corpos T_1 e T_2 migram em direção a O_{xyz} (origem), paralelos ao eixo z , por deslocamentos verticais, δ_1 e δ_2 . Se os sólidos não sofressem deformação, seus perfis se sobreporiam (vide linhas tracejadas na Figura 39). Devido à pressão de contato, as superfícies de ambos os sólidos são deslocadas paralelamente a O_z por uma quantidade \bar{u}_{z1} e \bar{u}_{z2} (valores positivos para ambos os sólidos), em relação aos pontos T_1 e T_2 e, após o deslocamento, os pontos S_1 e S_2 tornam-se coincidentes. Se os dois corpos

são sólidos de resolução, então por simetria polar, a área de contato será circular, centrada em O .

A Tabela 5 apresenta as deduções das equações de Hertz por dois autores distintos, Bhushan (2013) e Hutchings (2017), no que tange ao contato de duas esferas sob a aplicação de uma carga W .

Tabela 5. Deduções das equações de Hertz por Bhushan (2013) e Hutchings (2017) no que tange ao contato de duas esferas sob a aplicação de uma carga W .

BHUSHAN, 2013	HUTCHINGS, 2017
<p>Considera-se um volume de controle duas esferas em contato de raios R_1 e R_2 sob uma carga normal aplicada W, após deformação elástica. A área de contato é circular, contendo um raio a; a pressão de contato é elíptica com $p(r)$ sob raio r na zona de contato.</p> <p>Equação 5.0</p> $a = \frac{\pi p_0 R}{2E^*} = \left(\frac{3WR}{4E^*} \right)^{1/3}$ <p>A área de contato para o cenário elástico é:</p> <p>Equação 5.1</p> $A = \pi a^2 = \pi R \delta$ <p>Os deslocamentos dentro do campo/área de contato podem ser expressos da seguinte forma:</p> <p>Equação 5.2</p> $\bar{u}_{z1} + \bar{u}_{z2} = \delta - z_1 - z_2 = \delta - \frac{r^2}{2R}$ <p>[...] e,</p> <p>Equação 5.3</p> $\delta = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{\pi p_0}{2E^*} \right)^2$ <p>[...] e,</p> <p>Equação 5.4</p> $R = \left(\frac{9W^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3}$	<p>Para dois sólidos elásticos esféricos em contato entre si por uma força normal W, o contato entre os dois se dará por uma área circular de raio a, dada por:</p> <p>Equação 6.0</p> $a = \left(\frac{3WR}{4E^*} \right)^{1/3}$ <p>R, o raio de curvatura relativo dos sólidos em contato é definido em termos dos raios dos dois corpos R_1 e R_2 da seguinte forma:</p> <p>Equação 6.1</p> $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ <p>O módulo de elasticidade correspondente é conhecido como o <i>módulo reduzido</i> (E^*) que depende dos módulos de Young dos dois corpos, E_1 e E_2, e de suas respectivas razões de Poisson, ν_1 e ν_2, do seguinte modo:</p> <p>Equação 6.2</p> $\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2}$ <p>A pressão $p(r)$ no contato varia com a distância r a partir do centro do contato, assim:</p> <p>Equação 6.3</p> $p(r) = p_0 \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}$

A distribuição da pressão é elíptica com a pressão máxima localizada no centro do contato entre os dois sólidos.

Equação 5.5

$$p = p_0 \left[1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right]^{1/2}$$

[...] com a pressão máxima de contato p_0 , $\frac{3}{2}$ vezes a pressão de contato média, p_m , dada como:

Equação 5.6

$$p_0 = \frac{3}{2} p_m = \frac{3W}{2\pi a^2} = \left(\frac{6WE^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3}$$

Onde o módulo efetivo é dado por:

Equação 5.7

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2}$$

[...] e o raio de curvatura R :

Equação 5.8

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

Onde, $r \leq a$ e p_0 é a pressão máxima oriunda do centro do contato ($r = 0$). Já a carga suportada pelo contato é simplesmente a integral da pressão sobre a área:

Equação 6.4

$$W = \int_0^a 2\pi r p(r) dr = \frac{2}{3} p_0 \pi a^2$$

A pressão média atuando sobre a área de contato, p_m , também é igual a carga aplicada dividida pela área:

Equação 6.5

$$W = p_m \pi a^2$$

[...] portanto:

Equação 6.6

$$p_0 = \frac{3}{2} p_m = \frac{3W}{2\pi a^2}$$

Associando a Equação 6.6 com a Equação 6.0, o raio de contato a pode ser excluído para dar origem a Equação 6.7 a seguir:

Equação 6.7

$$p_0 = \left(\frac{6WE^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3}$$

De acordo com as análises de Hertz já discutidas anteriormente, para sistemas esfera-plano, a área de contato entre os dois corpos também pode ser dada pela relação apresentada na equação 5.0 e 6.0, onde R é o raio da esfera e não mais o raio de curvatura relativo entre os sólidos em contato.

3.4.3 Tribologia de materiais sinterizados

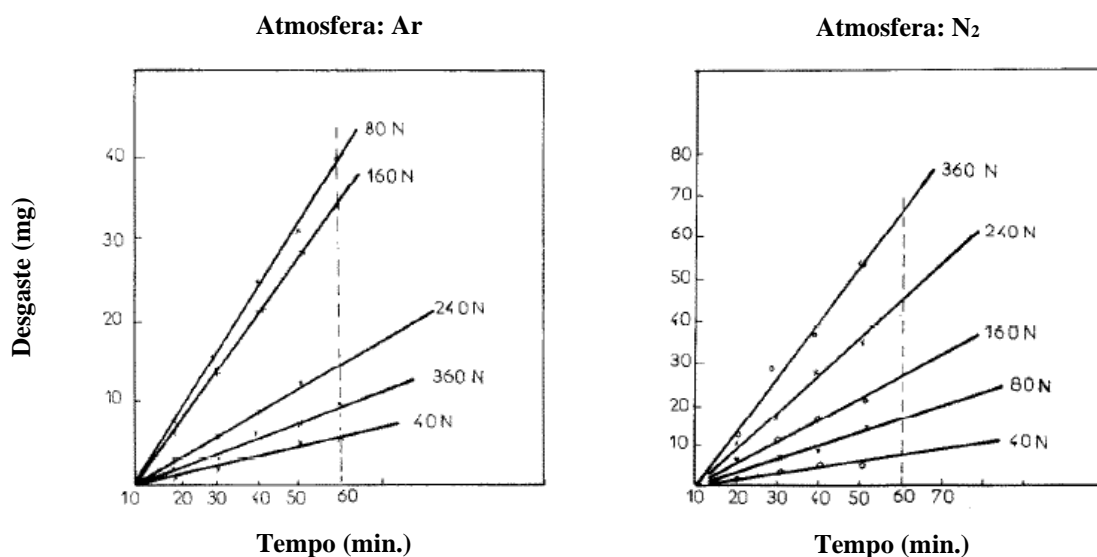
A tribologia em materiais sinterizados é interessante, porém não muito diferente dos sistemas tribológicos convencionais. Para um dado volume de controle em que a atmosfera do sistema tribológico é o ar, Amsallem, Gaucher e Guilhot (1973) identificaram uma pequena ambiguidade em relação a carga normal aplicada. Os autores notaram que à medida que a carga é aumentada, o desgaste do material é reduzido.

A explicação para esse fato está no calor gerado pelo atrito em contato com a atmosfera oxidante (ar). Salvo para a carga de 40 N, à medida que a pressão/carga ascende (a partir de 80 N – Figura 40), a nucleação de Fe_3O_4 é intensificada, criando uma proteção/filme superficial na amostra sinterizada, a qual permite declinar demasiadamente o desgaste entre os corpos (AMSALLEM, GAUCHER e GUILHOT, 1973).

Nessa mesma linha de pesquisa, os autores também fizeram os mesmos ensaios, mas agora em atmosfera de nitrogênio. Sob essas circunstâncias, os resultados foram proporcionais em termos da ascensão da carga com o aumento do desgaste do sinterizado.

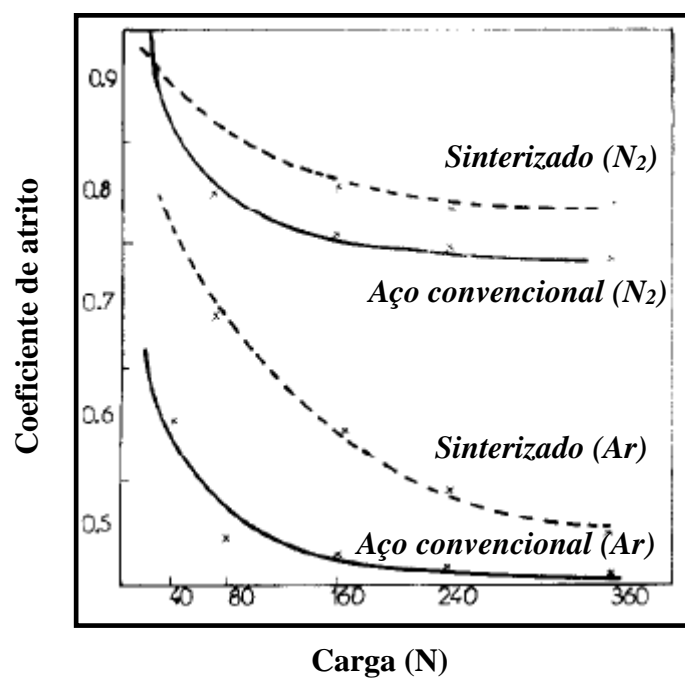
No que diz respeito ao mesmo comportamento obedecido para ambas as atmosferas da carga de 40 N, os autores atribuem essa constância a baixa velocidade de cisalhamento (0,55 m/s), a qual não gera calor suficiente para ativar/desencadear a reação de oxidação do ferro.

Figura 40 - Evolução do desgaste em atmosfera de ar e de nitrogênio (AMSALLEM, GAUCHER e GUILHOT, 1973).



Nesse mesmo contexto, porém observando por outro ângulo, o coeficiente de atrito decresce em ambas as circunstâncias com o aumento da carga (Figura 41).

Figura 41 – Relação do coeficiente de atrito e a carga aplicada sob duas atmosferas distintas, ar e nitrogênio, de amostra sinterizada (linha tracejada) e aço convencional (linha contínua) (AMSALLEM, GAUCHER e GUILHOT, 1973).



3.5 LUBRIFICANTES SÓLIDOS

3.5.1 Aspectos gerais

Lubrificantes sólidos são comumente empregados para a redução e controle do coeficiente de atrito e desgaste prematuro sob as mais diversas condições de aplicações, como em ambientes de alto vácuo, alta velocidade e pressões de contato, temperaturas extremas - baixas e altas, ambientes radioativos etc, onde materiais convencionais e lubrificantes fluidos não conseguiriam ser aplicados ou prover níveis de *performance* e durabilidade (DONNET e ERDEMIR, 2004; STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013; HAMMES *et al.*, 2017).

Por definição, lubrificantes sólidos são materiais capazes de reduzir, à seco, o coeficiente de atrito entre duas superfícies cisalhadas entre si.

A forte adesão química de contato associada a estrutura cristalina do material relacionada a direção de escorregamento, quase sempre corresponde a coeficientes de atrito superiores, uma vez que há a prevalência por parte dos materiais em resistir ao cisalhamento paralelo à superfície de contato com a mesma eficácia com que resistem à compressão ortogonal à face de contato (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013). Todavia, para certos materiais (sólidos lamelares), existe anisotropia de propriedades mecânicas que, para algumas direções específicas cisalhadas, a deformação/escorregamento é passiva de ocorrer para baixas tensões, traduzindo em baixos valores de coeficiente de atrito (DONNET e ERDEMIR, 2004; SCHARF e PRASAD, 2012; BHUSHAN, 2013; STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013; HUTCHINGS, 2017; HAMMES *et al.*, 2017).

No geral, lubrificantes sólidos apresentam muitos recursos e vantagens bastante atraentes em relação aos lubrificantes líquidos (óleos e graxas) (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013). À título de exemplo, de acordo com as atribuições de Clauss (1972), os lubrificantes sólidos podem ser altamente vantajosos pelos seguintes aspectos:

- **Cargas elevadas:** pressões extremas deslocam/expulsam os fluidos lubrificantes para fora da área de contato entre as superfícies, causando alto atrito e desgaste. Nesse caso, os sólidos autolubrificantes lamelares são as melhores opções de aplicação, visto que cisalham com mais facilidade e não escoam para fora do tribossistema;

- **Baixas velocidades:** nos tribossistemas de baixa velocidade de cisalhamento, as asperezas presentes nas superfícies tendem a romper o filme/perfil hidrodinâmico dos lubrificantes líquidos, estabelecendo assim o contato direto entre as superfícies;
- **Operação em temperaturas extremas:** óleos degradam e/ou oxidam em temperaturas mais elevadas além de se tornarem mais fluidos nessas temperaturas, diminuindo assim a capacidade de carregamento dos filmes hidrodinâmicos. Por outro lado, em baixas temperaturas os lubrificantes líquidos tornam-se muito viscosos e eventualmente sólidos. Dadas essas desvantagens, os lubrificantes sólidos apresentam um intervalo de trabalho bastante amplo em relação aos líquidos (-240°C a 1093°C), já que não se tornam viscosos em baixas temperaturas e/ou evaporam em altas temperaturas também;
- **Ambiente úmido:** em situações em que o sistema tribológico opera submerso em líquidos ou expostos a água da chuva, os lubrificantes sólidos têm a vantagem de não ser carregados com os fluidos ou expelidos;
- **Ambiente é sujo ou abrasivo:** as superfícies passivas de adesão/pegajosas de óleos e graxas podem carregar partículas abrasivas capazes de sulcar as superfícies, corroborando para o desgaste prematuro e heterogêneo (desgaste abrasivo);
- **Manutenção pode ser inadequada ou negligenciada:** a troca/reposição de fluidos lubrificantes pode ser comprometida por desatenção e/ou descuido humano. Além disso, a dependência de sistemas de bombeamento e recirculação de óleos podem deixar de ser a única opção;
- **Partes inacessíveis após a montagem/operação:** em equipamentos e máquinas complexas, onde a relubrificação por óleos ou graxas não são viáveis ou tangíveis, os lubrificantes sólidos podem assumir perfeitamente o papel de lubrificação local através de uma lubrificação permanente;
- **Design de sistemas podem ser simplificados:** os projetos podem sofrer modificações através do decréscimo de massa e da dimensão das máquinas por meio da ausência de reservatórios, filtros e bombas de recirculação;

- **Uso intermitente com intervalos longos:** óleos e graxas podem ficar mais espessos pelo acúmulo de particulados, assim como escoar para fora do sistema, degradar e/ou oxidar prematuramente a depender das condições externas (ambiente) que está alocado;
- **Equipamentos esterilizados:** o uso de fluídos em equipamentos que são passivos de esterilização a altas temperaturas podem degradar os óleos e graxas;
- **Radiação nuclear no local:** a estabilidade a radiação nuclear da grande maioria dos lubrificantes sólidos é várias ordens de grandeza superior a estabilidade/resistência dos óleos e graxas nesses ambientes;
- **Reações químicas com o meio:** ácidos e bases fortes, além de combustíveis, solventes e oxigênio líquido são altamente reativos com óleos e graxas, logo a aplicação de lubrificantes sólidos nesses meios é preferível, dada a baixa ou nula interação com esses compostos;

Nesses três últimos tópicos, uma atenção deve ser dada quanto as observações do autor (salvo talvez a questão da radiação), visto que se trata de uma referência da década de 70. Assim, com base nas novas necessidades e aplicações do mercado, regrado por P&D das grandes indústrias químicas e de petróleo, é provável que já existam lubrificantes líquidos capazes de atenderem a tais condições de processo.

No que tange as categorias de lubrificantes sólidos conhecidos, dá para estratificá-los de vários modos. Todavia, a fim de retratar de forma sucinta, podemos dividi-los em dois grandes grupos principais (Quadro 2), a saber: macios (dureza menor que 10GPa) e duros (dureza maior que 10GPa) (DONNET e ERDEMIR, 2004).

Além dessa categorização, outros autores se sentem mais confortáveis em dividi-los em 4 classes: (1) materiais a base de carbono; (2) compostos dicalcogênicos de metais de transição; (3) polímeros; (4) metais macios (SCHARF e PRASAD, 2012). Todavia, são apenas modos diferentes de organizar os mesmos lubrificantes sólidos.

Quadro 2- Classificação dos lubrificantes sólidos (DONNET e ERDEMIR, 2004). Adaptada.

Revestimentos macios Dureza menor que 10GPa	Revestimentos duros Dureza maior que 10GPa
Metais macios Ag; Pb; Au; In; Sn; Cr; Ni; Cu	Nitreto TiN; CrN; ZrN; BN; BaSO ₄
Sólidos lamelares MoS ₂ ; WS ₂ ; Grafite; H ₃ BO ₃ ; h-BN; GaS; GaSe	Carbonetos TiC; WC; CrC
Haletos CaF ₂ ; BaF ₂ ; PbS; CaSO ₄ ; BaSO ₄	Óxidos Al ₂ O ₃ ; Cr ₂ O ₃ ; TiO ₂ ; ZnO; CdO; Cs ₂ O; PbO; Re ₂ O ₇
Polímeros PTFE; PE;	Boretos TiB ₂

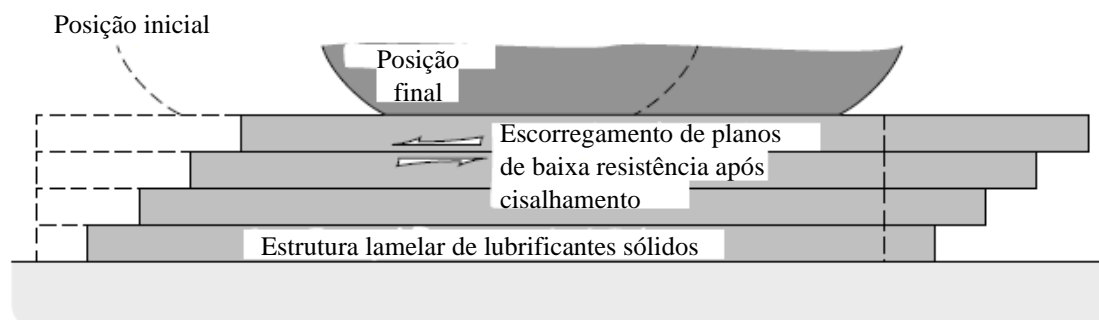
A maioria desses materiais autolubrificantes têm sido bastante estudados nesses últimos tempos. À título de exemplo, materiais a base de óxidos são geralmente difíceis de cisalhar sob uma força tangencial em temperatura ambiente, no entanto, alguns deles se tornam bastante atrativos quando considerados em cenários onde a temperatura é alta (DONNET e ERDEMIR, 2004). Óxido de chumbo amarelo (PbO) e o trióxido de molibdênio (MoO₃) são ótimos exemplos dessa aplicação (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013).

Outros materiais, como o MoS₂, grafite e o h-BN, fornecem excelente lubrificação (HAMMES et al., 2017) em situações de temperatura e meios ambíguos aos óxidos.

Como já é sabido, a lubrificação sólida não é nova e o uso de lubrificantes sólidos lamelares são bem conhecidos. Tradicionalmente, o grafite é bastante utilizado como lubrificante de forjamento, assim como o uso de nitreto de boro hexagonal em extrusão de alumínio.

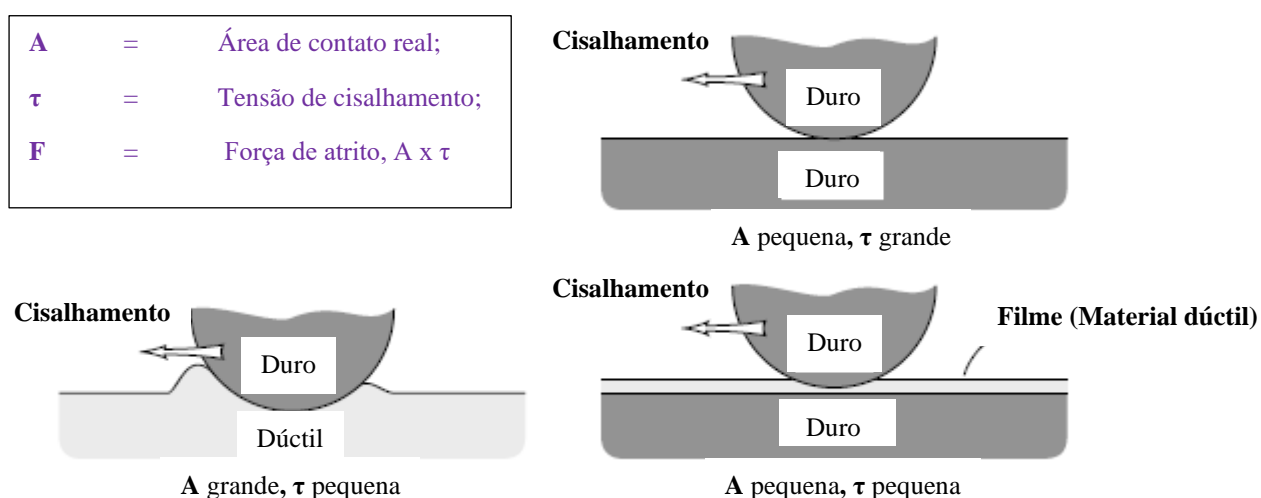
A Figura 42 a seguir, ilustra perfeitamente os mecanismos de escorregamento dos sólidos lamelares com perfis de lubrificação (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013).

Figura 42. Mecanismo de lubrificação de lubrificantes sólidos (sólidos lamelares) (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013).



Ainda mais abaixo, para efeito de comparação e exploração do quadro 2, a Figura 43 apresenta os mecanismos de fricção e redução do atrito por filmes moles não lamelares [caso do chumbo, estanho, índio, prata e ouro (SCHARF e PRASAD, 2013)] em substratos duros (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013). Nesse caso, não há o cisalhamento dos planos cristalinos como nos sólidos lamelares indicados na Figura 42 acima, mas sim a lubrificação é dada pela ativação dos sistemas de escorregamento e por maclação mecânica. A interação dos metais macios com as asperezas é dada através das forças de adesão desses filmes que, ao serem recobertas (asperezas) por uma fina camada desses metais macios, o cisalhamento subsequente se tornará mais fácil e o coeficiente de atrito decrescerá consequentemente.

Figura 43. Mecanismos de fricção e redução do atrito por filmes moles em substratos duros (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2013).



3.5.2 Grafite

As estruturas grafíticas apresentam muitas particularidades interessantes de aplicações para diversos segmentos do mercado. A depender do meio/ambiente de aplicação, processo de manufatura (decomposição/dissociação de precursores, como Fe_3C , WC , SiC e TiC), tempo de permanência sob certa temperatura (nucleação e crescimento dos nódulos), composição química da liga (adição de magnésio para a nucleação de nódulos esféricos nos ferros fundidos nodulares), óxido de grafite e até mesmo a aplicação de altas pressões (produção de diamantes), são rotas que convergem para a obtenção de diferentes alótropos da estrutura cristalina do carbono.

Assim, dentro desse campo de variáveis, existem inúmeros arranjos cristalinos que permeiam desde o arranjo turbostrático até empilhamentos perfeitos do tipo ABAB puro – grafite (CONSONI, 2014).

À título de exemplo, a grafita de ferro fundido nodular tem parâmetro c do reticulado cristalino superior ao parâmetro c do grafite puro (ROTHERY, 1968), assim como há também diferenças expressivas apresentadas na tese de Binder (2009), referente ao alinhamento da grafita turbostrática nucleada a partir da decomposição do precursor SiC em matriz ferrosa. Essas diferenças também são perfeitamente notadas nos estudos de Campos et al., (2015) e avaliadas em termos de coeficiente de atrito, dada as diferenças na relação ID/IG trazidas por Binder (2009) em sua tese. Além disso, a depender do meio, esse cisalhamento pode se tornar ainda mais fácil pela absorção de gases ou vapores d'água, átomos intersticiais presente no reticulado dos nódulos de grafita do ferro fundido nodular (ROTHERY, 1968), temperatura de solicitação do tribossistema, velocidade de cisalhamento associado ao incremento de carga, frequência etc.

Dados os benefícios dessas irregularidades da estrutura turbostrática, Liu *et al.*, (2017) depositando multicamadas de grafeno, empilhadas aleatoriamente por processos de recobrimento em microesferas de SiO_2 via deposição química por vapor - *chemical vapour deposition* (CVD), encontrou coeficientes de atrito excepcionalmente baixos e constantes, da ordem de 0,003, a uma pressão de contato Hertziana altíssima (1GPa).

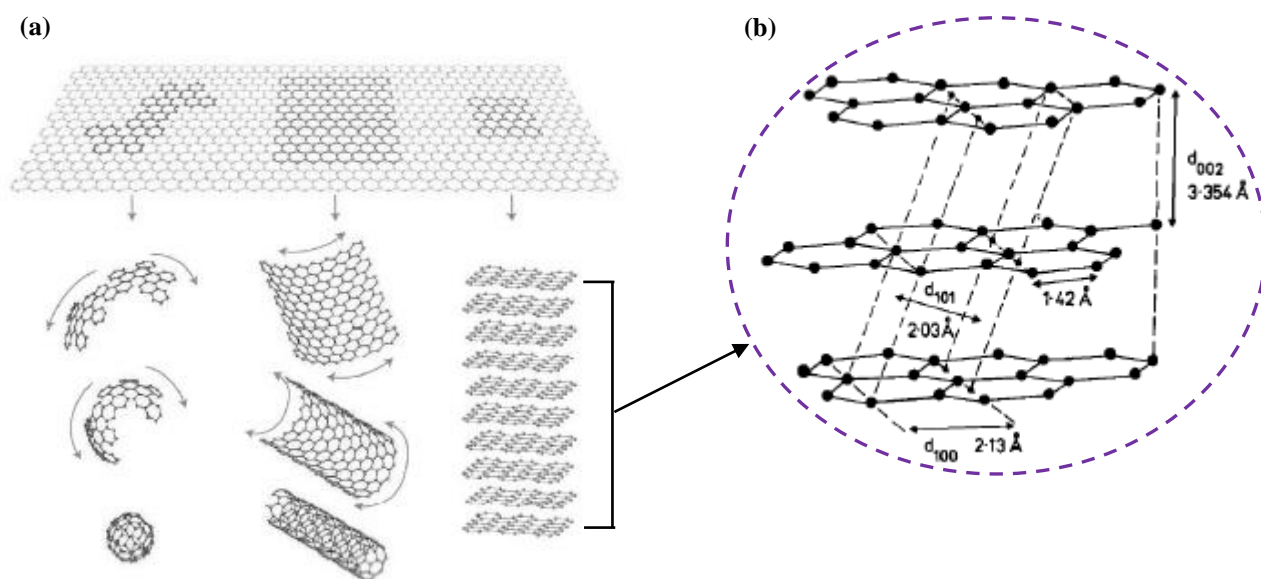
Assim, o que de fato torna o grafite especial olhando para o espectro de aplicação em sistemas tribológicos são os desalinhamentos dos planos basais procedentes das técnicas de CVD ou por *Carbide Derived Carbon* - CDC (MCNALLAN *et al.*, 2005; JEONG, TAEK, LIM, 2010) e da própria nucleação *in situ* por processos de sinterização, precipitação (nódulos de grafita) e recozimento (tratamento de maleabilização do ferro

fundido branco). Logo, nota-se que a depender da técnica, há uma janela na que tange as irregularidades da superposição dos planos que corroboram com mais demasia que outros na redução do coeficiente de atrito entre o arranjo turbostrático e o arranjo hexagonal perfeito.

À princípio, o carbono pode apresentar quatro formas distintas de estruturação: 0D, 1D, 2D e 3D (WU et al., 2020). Todas as formas são originadas através de um único plano/camada de átomos de carbono conhecidos como grafeno. O grafeno (2D) pode ser embrulhado em 0D, como fulerenos, enrolados em 1D, como nanotubos de carbono, ou ser empilhados paralelamente para formar a estrutura grafítica 3D (CONSONI, 2014). A Figura 44 traz os rearranjos dessas 3 estruturas a partir dos planos/camada de grafeno (a) e a estrutura do grafite 3D - hexagonal (b).

Figura 44 - Estruturas de carbono formadas a partir dos planos/camada de grafeno (a) e, a estrutura do grafite 3D – hexagonal (b) (KNOX, KAUR e MILLWARD, 1986; GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Adaptado.

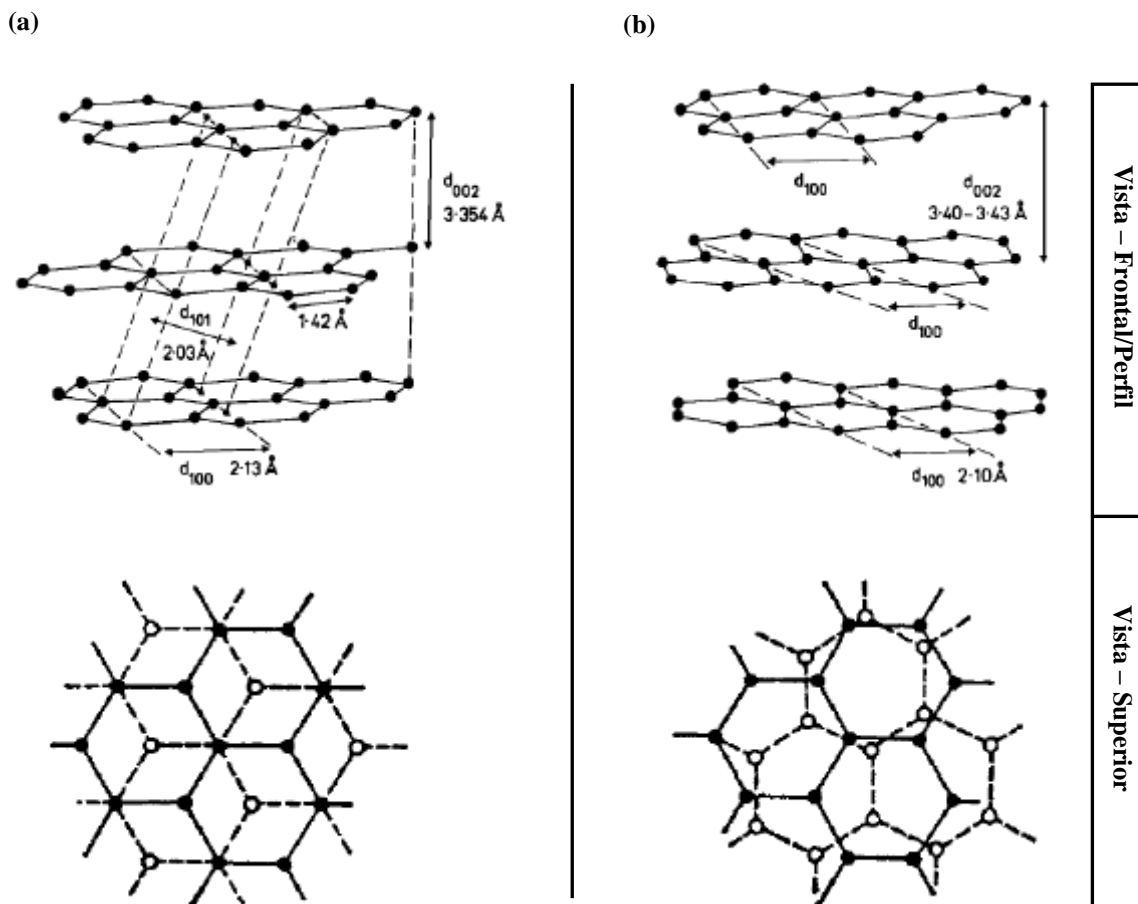


Ainda no que diz respeito as estruturas do carbono, dentro do espectro 2D, essa estrutura pode assumir configurações alotrópicas chamada de grafite turbostrático ou 2D. Esse alotropo se dá devido aos defeitos de empilhamento decorrente do empilhamento randômico dos planos por meio da nucleação de discordâncias, átomos faltantes no reticulado e/ou até mesmo por dopagem/absorção de átomos estranhos na rede, conhecido como intercalação, ao qual gera expansão da estrutura entre os planos basais, diminuindo as interações físicas das ligações de van der Waals. Em síntese, quão mais desalinhado

estiver os planos de grafeno, mais fraca serão as interações de van der Waals atuantes entre os planos, logo menor será a força de cisalhamento necessária para escorregar esses planos.

Seguindo essa mesma linha, aplicações no campo da tribologia tem demonstrado benefícios incondicionais no que diz respeito a redução do coeficiente de atrito em contatos a seco (lubrificantes sólidos) através dessas estruturas (MCNALLAN et al., 2005; BINDER, 2009; JEONG, TAEK, LIM, 2010; CONSONI, 2014; CAMPOS *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2017; Hammes, *et al.*, 2017). Para se ter uma ideia, essa estrutura turbostrática de camadas de grafite superpostas com alto grau de desordem, apresenta espaçamento entre as camadas oscilando entre 3,44 a 3,70 Å (PAULING, 1966), enquanto o arranjo hexagonal perfeito está em 3,35 Å (TUINSTRA e KOENIG, 1970; DRESSELHAUS, 1997). Na Figura 45 abaixo nota-se as diferenças em termos de aleatoriedade e equidade das distâncias interplanares do grafite 3D – hexagonal (a) e do grafite turbostrático (b).

Figura 45 - Diferença das estruturas no que tange a aleatoriedade e equidade das distâncias interplanares do grafite 3D – hexagonal (a) e do grafite turbostrático (b) (KNOX, KAUR, MILLWARD, 1986; INAGAKI, 2000). Adaptado.



3.5.3 Nitreto de boro hexagonal (h-BN)

Assim como o grafite tridimensional, o nitreto de boro hexagonal – h-BN também apresenta estrutura lamelar propícia para as aplicações em sistemas tribológicos em temperatura ambiente, assim como em aplicações de temperatura elevada também (EICHLER e LESNIAK, 2007). Basicamente, o nitreto de boro (BN) é um material sintético que existe sob várias fases isoestruturais aos polimorfos de carbono, como amorfo (a), hexagonal (h), wurtzita (w), cúbica (c) e turbostrático (t) (TAY, 2018). Todavia, apenas a estrutura hexagonal é que confere tal resultado em termos de lubrificação.

Em particular, o nitreto de boro hexagonal (h-BN), que também é conhecido como "grafite branco", (EICHLER e LESNIAK, 2007) é considerado o mais estável entre os

polimorfos do BN, consistindo em átomos alternados de boro (B) e nitrogênio (N), ligados covalentemente em uma estrutura tipo favo de mel com um parâmetro de rede de 2,504 Å (TAY, 2018).

Uma das diferenças entre o grafite e o h-BN é que o h-BN é um isolante elétrico. Essa característica também pode ser vista com base nas cores de ambos os materiais – grafite (preto) e h-BN (branco) (EICHLER e LESNIAK, 2007).

Nas aplicações tribológicas, a baixa molhabilidade do h-BN com o alumínio (alumínio líquido não molha h-BN até 900°C – ângulo de contato $\sim 160^\circ$), são amplamente exploradas na cadeia produtiva do alumínio (EICHLER e LESNIAK, 2007) no que diz respeito aos processos de conformação mecânica.

À princípio, a nucleação de h-BN *in situ* também pode corroborar em alótropos da estrutura perfazendo entre a estrutura turbostrática e a estrutura hexagonal perfeita, no entanto a nucleação *in situ* via o processo de sinterização não é uma boa escolha, dada a incapacidade do composto formado em não sinterizar, mesmo regido sob altas pressões e temperaturas (PEREVISLOV, 2019).

O h-BN também pode ser usado na forma de micropartículas lubrificantes depositadas em superfícies/peças porosas (PAWLAK *et al.*, 2009), ou ainda, adicionadas a óleos/fluidos lubrificantes para aprimorar o desempenho do próprio óleo (MOSLEH *et al.*, 2009). Todavia, fatores como tamanho, distribuição granulométrica, concentração e formato da partícula são determinantes para o alcance do desempenho do fluido lubrificante (PODGORNIK, 2015).

4. METODOLOGIA

Esse estudo pôde ser dividido em duas fases: [1] fabricação de corpos de prova contendo boro e [2] fabricação de corpos de prova contendo ferro fundido branco.

- Fase 1 (Amostras contendo boro);

Foram confeccionadas cinco concentrações distintas de boro misturados e homogeneizados em matriz de ferro comercialmente puro, A705.

- Fase 2 (Amostras contendo ferro fundido branco);

Foram confeccionadas duas concentrações distintas de carbono misturados e homogeneizados em matriz de ferro comercialmente puro, A705.

A produção dos corpos de prova de ambas as fases foi conduzida na Empresa Metalpó Indústria e Comércio Ltda, bem como os tratamentos térmicos de sinterização e o tratamento termoquímico de nitretação a gás. Ambos os processos foram incorporados e conduzidos na cadeia produtiva da Empresa.

As amostras preparadas contendo boro foram sinterizadas todas na mesma “corrida”, assim como a nitretação a gás subsequente, para que fosse obedecida as mesmas condições de contorno para todas as amostras, a fim de evitar quaisquer flutuações incidentes entre uma corrida e outra, uma vez que as amostras seguiram acompanhadas de peças da cadeia de produção concomitantemente.

No que tange as amostras contendo ferro fundido branco, uma outra curva/perfil de queima foi utilizada, dado a atmosfera e temperatura de sinterização distinta focada para cada material e propósito, porém também acompanhadas de peças da cadeia de produção.

Ensaaios tribológicos (apenas para as amostras contendo boro) do tipo esfera/plano (*reciprocating*) à seco foram realizados divididos em duas famílias, isto é, um terço dos corpos de prova foram submetidos inicialmente a uma carga e frequência constante por um período de uma hora sob temperatura ambiente, $22^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$. Após essa primeira batelada de testes, outros um terço dos corpos de prova foram submetidas ao ensaio,

porém sob condições distintas, variando a frequência e a carga aplicada a cada 30 minutos por um intervalo de quatro horas, também sob temperatura ambiente, $22^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$.

Análises por Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman (ER) e Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas após a preparação metalográfica (MO).

Para as análises microscópicas, foi utilizado o (MO) do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

Para as análises por microscopia eletrônica, foi utilizado o (MEV) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, também da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP. O equipamento dispõe de detectores para elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), além de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para determinação das composições químicas de microrregiões de interesse.

Já as análises por (ER), estas foram conduzidas pelo Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

No que diz respeito ao conhecimento das estruturas nucleadas nos processos de sinterização e nitretação (apenas para as amostras contendo boro), foram feitas análises de (DRX), através de superfícies polidas na faixa de 2θ entre 10° e 100° , utilizando um difratômetro com radiação $\text{CuK}\alpha$, instalado no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo (PMI) da EPUSP.

Assim, a fim de propor uma visão panorâmica das rotas e tópicos traçados para elaboração desse estudo e das análises pontuadas acima, a Figura 46 a seguir, apresenta um fluxograma referente a esses procedimentos e caminhos adotados para a preparação e confecção das amostras, bem como a estratificação dos ensaios tribológicos e das análises por MO, MEV, ER e DRX.

Para efeito de complemento, mais abaixo na Tabela 6, são também apresentadas as quantidades e as concentrações dos corpos de prova compactados, assim como as temperaturas dos processos e atmosfera de sinterização.

Tabela 6 – Relação da quantidade de amostras, temperatura dos processos e atmosfera de sinterização.

Fase 1 - Amostras contendo boro					
Liga (%B + 0,6% Lubrificante + Fe Bal.)	Sinterização		Nitretação a gás		Quantidade de Amostras
	Atmosfera	Temperatura	Atmosfera	Temperatura	
0,0% Boro	100% N ₂	1140°C	100% NH ₃	550°C	3
0,2% Boro	100% N ₂	1140°C	100% NH ₃	550°C	3
1,0% Boro	100% N ₂	1140°C	100% NH ₃	550°C	3
3,0% Boro	100% N ₂	1140°C	100% NH ₃	550°C	3
5,0% Boro	100% N ₂	1140°C	100% NH ₃	550°C	3
Liga (%B + 0,6% Lubrificante + Fe Bal.)	Sinterização		Nitretação a gás		Quantidade de Amostras
	Atmosfera	Temperatura	Atmosfera	Temperatura	
0,0% Boro	100% N ₂	1140°C	-	-	3
0,2% Boro	100% N ₂	1140°C	-	-	3
1,0% Boro	100% N ₂	1140°C	-	-	3
3,0% Boro	100% N ₂	1140°C	-	-	3
5,0% Boro	100% N ₂	1140°C	-	-	3
Fase 2 - Amostras contendo ferro fundido branco					
Liga - (3% fofo Branco + %C + Fe Bal.)	Sinterização		Nitretação a gás		Quantidade de Amostras
	Atmosfera	Temperatura	Atmosfera	Temperatura	
1,4% C	95%N ₂ / 5%H ₂	950°C	-	-	3
2,0% C	95%N ₂ / 5%H ₂	1120°C	-	-	3
Liga (%C + Fe Bal.)	Sinterização		Nitretação a gás		Quantidade de Amostras
	Atmosfera	Temperatura	Atmosfera	Temperatura	
1,4% C	95%N ₂ / 5%H ₂	950°C	-	-	3
2,0% C	95%N ₂ / 5%H ₂	1120°C	-	-	3

4.1 MATERIAIS

Os materiais propostos nesse estudo são apresentados abaixo:

- i. Pó de ferro comercialmente puro (A705) - Hoganãs;
- ii. Pó de boro (cedido pela própria instituição, USP) e;
- iii. Pó de ferro fundido branco (cedido pela Empresa Tupy).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Fase 1 - Amostras contendo boro

- Preparou-se 30 amostras (seis para cada concentração) de ferro-boro obedecendo as seguintes composições: 0,0%, 0,2%, 1,0%, 3,0% e 5,0% de boro em massa, em pó de ferro comercialmente puro, A705, mais 0,6% em massa de lubrificante sólido (Kenolube); as características do pó A705 são apresentadas na Tabela 7 disposta abaixo. No que tange ao lubrificante sólido, Kenolube, este consiste de 1,8 a 2,4% de zinco (soluto) e 97,6 a 98,2% de amido (solvente). As adições desses materiais são importantes para a homogeneização e parcial densificação das misturas, assim como também têm benefícios na diminuição do desgaste das ferramentas de compactação – atrito partícula-matriz/punção e subsequente decréscimo do atrito proveniente da interação partícula-partícula.

Tabela 7. Características do pó de ferro comercialmente puro A705, de acordo com o certificado do fornecedor.

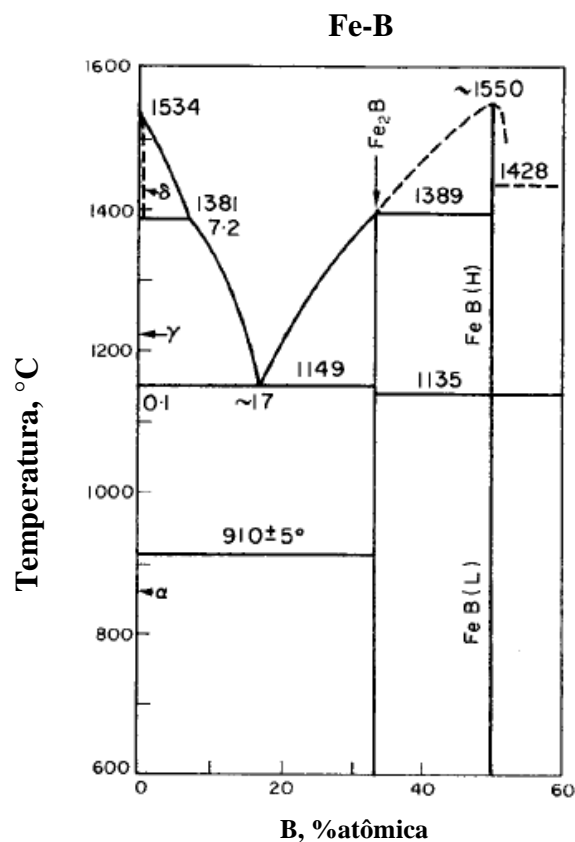
Propriedades químicas	Resultados
Oxigênio total	0,150 %
Carbono	0,005 %
Propriedades físicas	Resultados
Densidade aparente (g/cm ³)	2,95
Escoamento (seg/50g)	26,6
Compressibilidade (600 MPa)	7,11
Granulometria (µm)	-
+ 300	0,00 %
+ 150	17,2 %
+ 106	19,2 %
+ 75	23,5 %
+ 45	25,3 %
- 45	14,9 %

- Nessas concentrações, a Tabela 8 apresenta a relação em números de átomos de boro por número de átomos de ferro contido em cada amostra. Consecutivamente, na Figura 47 é apresentado o diagrama de fases Fe-B, em porcentagem atômica, para a identificação do campo/janela de estudo.

Tabela 8 - Relação do número de átomos de boro por número de átomos de ferro nas cinco concentrações.

Elemento	N° atômico (u)	Concentração de boro (em massa)					N° de átomos / por concentração (Base de cálculo: 100g)	% Atômica de B na matriz ferrosa
		0,00%	0,20%	1,00%	3,00%	5,00%		
Boro	10,811	x					0	0,0%
Ferro	55,845						1,079E+24	
Boro	10,811		x				1,114E+22	1,0%
Ferro	55,845						1,076E+24	
Boro	10,811			x			5,571E+22	5,0%
Ferro	55,845						1,068E+24	
Boro	10,811				x		1,671E+23	13,8%
Ferro	55,845						1,046E+24	
Boro	10,811					x	2,786E+23	21,4%
Ferro	55,845						1,025E+24	

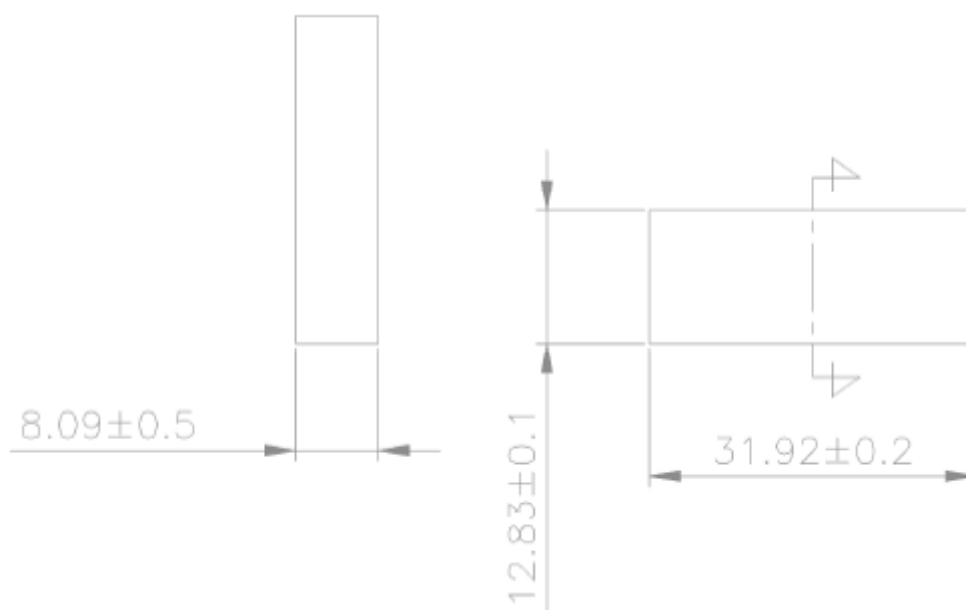
Figura 47 - Diagrama de fases, Fe-B, em porcentagem atômica, segundo (ROTHERY, 1968).



- A geometria das amostras confeccionadas é de aspecto retangular e definidas de acordo com as dimensões da matriz. A Figura 48 traz as medidas dos corpos de

prova como $31,92 \pm 0,2$ mm comp. por $12,83 \pm 0,1$ mm larg. por $8,09 \pm 0,5$ mm de altura. A tolerância adotada para a altura é relativamente maior por se tratar de uma cota de regulagem, e, portanto, é definida com base na densidade aparente almejada, ou seja, 7,00 a 7,10 g/cm³. Nessas medidas já está incorporado o *spring back* da amostra, ao qual remete-se a expansão/relaxação do corpo de prova após a extração da matriz, cujo está extrinsecamente relacionado com a densidade aparente da amostra e com a deformação elástica da matriz.

Figura 48. Dimensões e geometria das amostras (mm).



- A pressão de compactação para a fabricação dos corpos de prova foi de 600 MPa, conforme a curva pressão de compactação *versus* densidade aparente à verde apresentada na Figura 49 pelo próprio fabricante Hoganãs, do pó comercialmente puro ASC 100.29. Essa curva foi tomada como base para a fabricação dos protótipos, dado à similaridade com as características do pó A705 apresentada anteriormente na Tabela 7. A fim de deixar explícito as equidades, a Tabela 9 traz o *datasheet* (encaminhado pelo fornecedor) de ambos os pós lado a lado para critério de comparação.
- Para essas condições, a carga exercida sob as amostras foi de aproximadamente 25 toneladas. A densidade aparente média situou-se no patamar de $7,00 \pm 0,05$ g/cm³. Esse valor próximo e/ou superior a 7,00 g/cm³ é necessário para que as amostras que serão nitretadas não expandam mais do que o normal considerado

ideal para o processo de nitretação, uma vez que a porosidade está extrinsecamente correlacionada com o grau de variação dimensional das amostras, dado a difusão/encharque de nitrogênio deliberada no interior dos corpos de prova através dos poros.

Figura 49. Curva pressão de compactação (MPa) *versus* densidade aparente à verde (g/cm^3) sob a ação de lubrificantes no pó ASC 100.29 comercialmente puro (HOGANÃS [3], 2017).

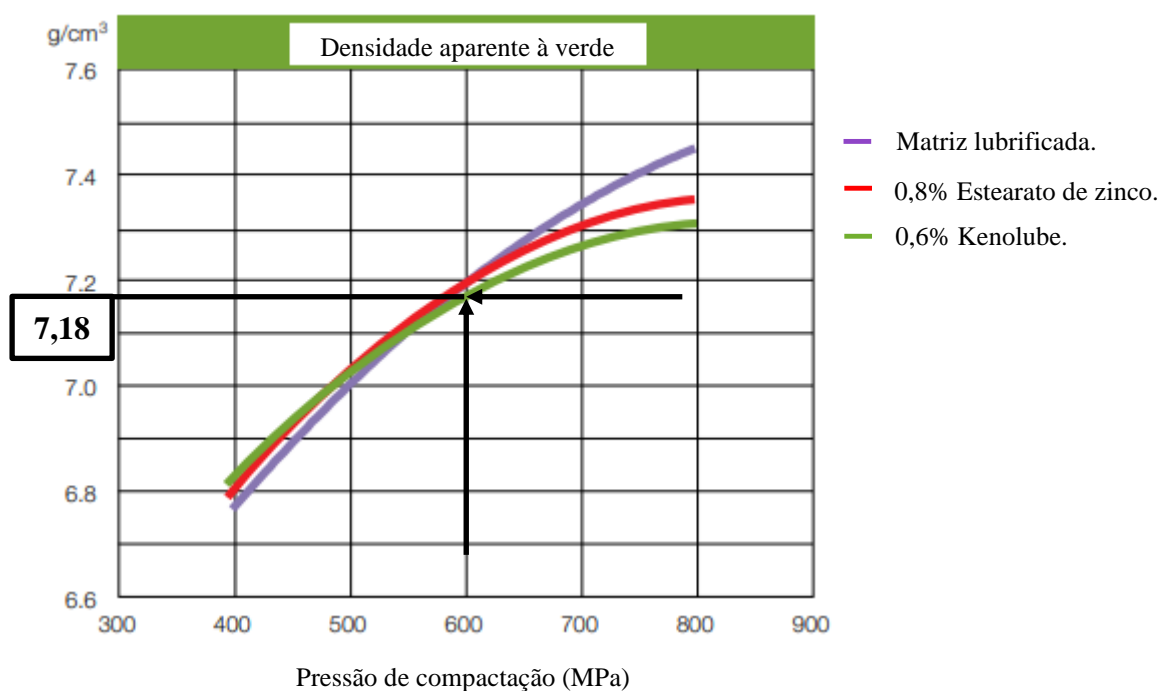


Tabela 9. Características dos pós de ferro comercialmente puro A705 e ASC 100.29.

A705				ASC 100.29			
Propriedades químicas	Resultados	Especificações		Propriedades químicas	Resultados	Especificações	
		Mín.	Máx.			Mín.	Máx.
O-tot	0,15%		0,25%	O-tot	0,10%		0,11%
C	0,005%		0,02%	C	0,004%		0,01%
Propriedades físicas	Resultados	Especificações		Propriedades físicas	Resultados	Especificações	
		Mín.	Máx.			Mín.	Máx.
Dens. Aparente (g/cm ³)	2,95	2,9	3,05	Dens. Aparente (g/cm ³)	2,97	2,88	3,03
Escoamento (sec/50g)	26,6		30,0	Escoamento (sec/50g)	27,5		28,0
Compressibilidade (600 MPa)	7,11	7,06		Compressibilidade (600 MPa)	7,18	7,16	
Granulometria (µm)	Resultados	Especificações		Granulometria (µm)	Resultados	Especificações	
		Mín.	Máx.			Mín.	Máx.
+ 300	0,0%		0,0%	+ 212	0,0%		0,0%
+ 150	17,2%		20,0%	+ 180	0,8%		2,0%
+ 106	19,2%		bal. %	+ 150	7,6%		12,0%
+ 75	23,5%		bal. %	150-212	8,4%		15,0%
+ 45	25,3%		bal. %	+ 106	21,7%		
- 45	14,9%	10,0%	30,0%	- 75	24,7%		
- -	-	-	-	+ 45	26,1%		
- -	-	-	-	- 45	19,1%	15,0%	30,0%

- Os resultados postos em evidências (retângulos em vermelho) são os valores de maior significância no que diz respeito ao grau de compressibilidade do pó e da densidade do compactado. Nota-se uma discrepância mais atípica no teor de oxigênio total (O-tot) do pó A705 (menos nobre) em relação ao pó ASC 100.29 (mais nobre). Todavia, no caso desse estudo em específico, essa diferença e as outras também identificadas não comprometem/corroborem negativamente no desempenho dos resultados.
- Após a confecção das amostras, encaminhou-se os corpos de prova para o processo de sinterização (via rota industrial), ao qual fora feito por 4h e 40 min (tempo da corrida total) em forno contínuo sob atmosfera de nitrogênio (100% N₂), com teto máximo de 1140°C (temperatura efetiva de sinterização), sob uma vazão de 0,7 m³/h de N₂. As zonas de aquecimento, assim como o histórico térmico e o tamanho do forno, são estratificados a seguir, conforme a Tabela 10.

Tabela 10. Perfil térmico, zonas de aquecimento e dimensão de cada zona do forno, aproximadamente.

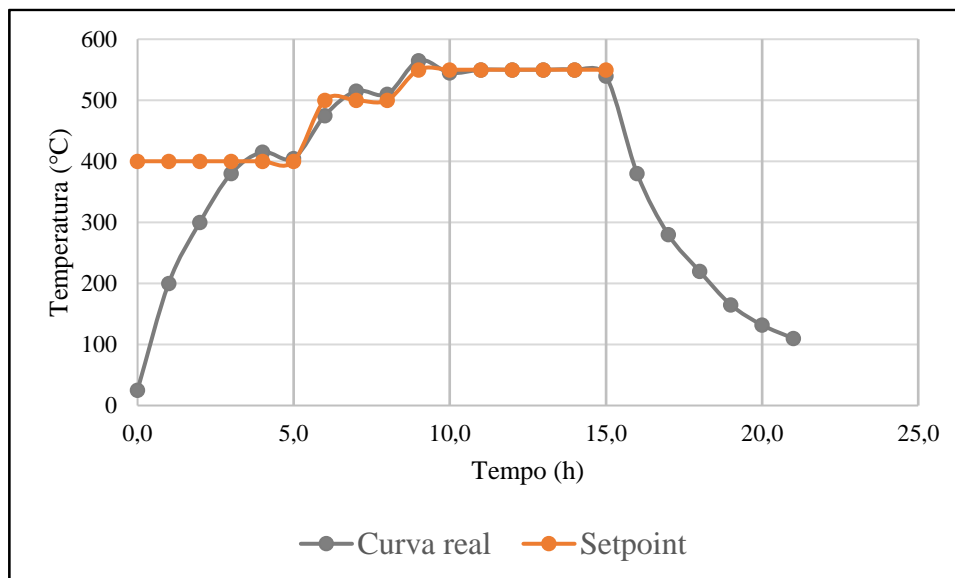
Estágios	Temperatura (°C)	Dimensão (mm)
Zona 1	450	800
Zona 2	650	800
Zona 3	1140	1700
Zona 4 (Resfriamento)	Ambiente	3800

O tempo de sinterização efetivo, considerando a dimensão e a temperatura teto, foi de ~ 1h:7min. Todavia, não se considerou o intervalo de estabilização da temperatura entre a Zona 2 e a Zona 3, logo esse tempo de sinterização pode ser considerado um pouco menor.

- Após a sinterização, metade das amostras (15 corpos de prova, sendo 3 de cada concentração) seguiram para o processo de nitretação a gás sob atmosfera de amônia em patamares da ordem de 400°C a 550°C por 20 horas a uma pressão média de 4 bars ou 0,4 MPa (cerca de 4,0 kg por cm²), de acordo com a curva de processo adaptada mostrada abaixo na Figura 50. Na curva, é possível verificar a ascensão e a estabilização da temperatura em três patamares/rampas. No 1º patamar é realizado uma pré oxidação das amostras através da inserção de ar atmosférico. Esse procedimento é necessário para aumentar a área superficial das amostras por meio da nucleação de óxidos na superfície. Em paralelo, as amostras são pré-aquecidas continuamente até a temperatura de 400°C, permanecendo por um certo intervalo, até a equalização/homogeneização da temperatura das amostras, assim como a homogeneização da temperatura das zonas de exposição/gradientes de patamares do forno. Já a curva laranja apresenta a temperatura ideal/condição necessária estabelecida para a realização do processo (*setpoint*). Na mesma direção, a curva cinza representa o comportamento real da temperatura ao longo do processo em cada estágio, bem como o *delay* e o tempo de permanência em cada patamar referente ao ponto de ajuste (*setpoint*). Entre o término do 1º patamar subsequente ao início do 2º patamar, a vazão total de amônia aumenta e a concentração de gases atmosféricos no volume de controle do forno tende a zero continuamente até a perfeita normalização do gás amônia para o patamar seguinte, 3º estágio, a qual o processo de nitretação assume plenamente o controle. Ainda no que tange a oxidação inicial das amostras, após a inserção de gás amônia no forno, ao se decompor em nitrogênio atômico e hidrogênio atômico ($\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H} + \text{N}$), cria-se uma atmosfera altamente redutora

associada ao hidrogênio, capaz de reduzir os óxidos prematuramente e propositalmente nucleados para o acréscimo da área superficial das amostras no início do processo.

Figura 50. Curva/perfil do processo de nitretação a gás. Adaptada.



- Após ambos os processos (sinterização de uma parte das amostras e a nitretação a gás da outra parcela das amostras), dois terços das amostras de cada processo foi dividido em quatro segmentos, estratificadas em dois grupos através da técnica de eletroerosão de corte a fio, a fim de avaliar a homogeneidade em termos de resultados de sollicitação mecânica:
 - i. Grupo: superfície de contato direto (superfície exposta) com a atmosfera do forno;
 - ii. Grupo: superfície da área mediana/central (superfície central) das amostras;
- Com o restante das amostras de cada processo (outros um terço), preparou-se os corpos de prova (embutimento, lixamento e polimento) para os ensaios e análises subsequentes (tribológicos, microscopias/espectroscopia e difração de Raio-X). As etapas de lixamento realizadas após o embutimento dos corpos de prova, obedeceu a seguinte sequência granulométrica: lixa #180, #240, #320, #400, #600 e #1200, sendo que, a cada troca de *grade* da lixa, deslocou-se as amostras em 90°. Após o lixamento, fez-se o polimento com solução de diamante com 6 μm , 3

μm e $1\ \mu\text{m}$ de tamanho de partícula como estágio final de preparação. Todos os procedimentos descritos nesse tópico foram realizados manualmente.

- Após polimento, as amostras foram analisadas por MO. Após visualização, as amostras foram atacadas com solução de Nital contendo 3% de ácido nítrico por 3 a 5 segundos, analisando-as subsequentemente no microscópio óptico para a verificação da microestrutura nucleada, assim como também a verificação de precipitados nos contornos de grãos, agulhas de nitretos etc.
- Em paralelo ao estágio das análises metalográficas (as amostras cortadas em quatro partes iguais - dois terços de cada processo), quebrou-se cuidadosamente a resina com o auxílio de uma serra e um martelo de borracha. Após retirar os corpos de prova das resinas, lavou-se os corpos de prova com água e sabão neutro com a ajuda de um pedaço de algodão. As amostras foram enxaguadas em álcool etílico e submersas em banho ultrassônico contendo etanol por 10 minutos e secas consecutivamente com secadores por 10 segundos, aproximadamente.
- Após o processo de preparação e limpeza, os corpos de prova seguiram para os ensaios tribológicos.
- A fim de garantir a homogeneidade dos resultados, os quatro segmentos de cada concentração e tratamento obtidos por eletroerosão a fio, foram ensaiados do seguinte modo, conforme apresentado na Tabela 11 e na Tabela 12 consecutivamente.

- a. Carga e frequência constante por uma hora e;

Tabela 11. Parâmetros constantes estabelecidos para conhecimento da variação do coeficiente de atrito.

Tempo (h)	Carga (N)	Frequência (Hz)
1,0	40	10

- b. Carga e frequência alternada por quatro horas, sendo que cada patamar/rampa teve duração de 30 min. A definição por 30 minutos foi dada com base numa curva

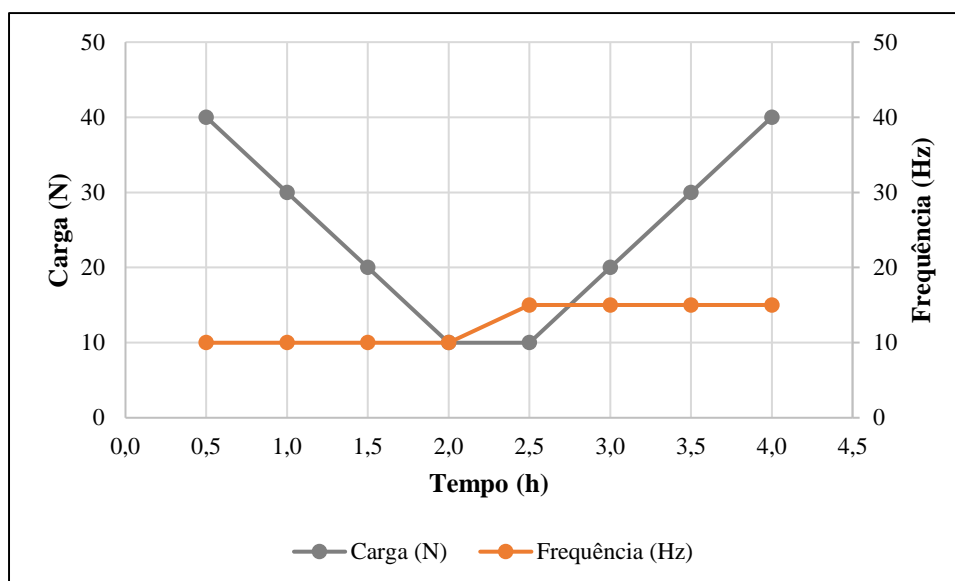
primária, antecessora ao início dos ensaios para conhecimento e respaldo de prováveis oscilações/flutuações ou não do sistema no transcorrer do ensaio. A tabela 12 abaixo mostra os parâmetros estabelecidos para os estudos dessa parcela de amostras.

Tabela 12. Parâmetros alternados estabelecidos para conhecimento da variação do coeficiente de atrito.

Tempo (h)	Carga (N)	Frequência (Hz)
0,5	40	10
1,0	30	10
1,5	20	10
2,0	10	10
2,5	10	15
3,0	20	15
3,5	30	15
4,0	40	15

- c. A fim de tornar mais esclarecedor a curva/rampa do ensaio, a Figura 51 ilustra o perfil dos parâmetros de ensaio adotados.

Figura 51. Perfil de ensaio dos parâmetros alternados para conhecimento da variação do coeficiente de atrito.



- A Figura 52 apresenta a adequação e a posição em que a amostra foi submetida, assim como a configuração empregada para efetuar os ensaios tribológicos com cuidado e precisão. Consecutivamente, a Figura 53 mostra os sulcos criados, assim como os *debris* oxidados e segregados nas pontas e laterais dos sulcos após o término do ensaio.

Figura 52 - Posição da amostra e configuração do sistema/aparato para a efetuação do ensaio tribológico (Reciprocating - esfera/plano)



Essa sequência de imagens (da esquerda para direita) mostra o equipamento como um todo, terminando com o foco no contato amostra e esfera, conforme a imagem ao lado. Mais abaixo na Figura 52, as amostras são apresentadas após o ensaio tribológico. Nota-se o sulco bem pronunciado, assim como a quantidade de *debris* segregado e acumulado na superfície.

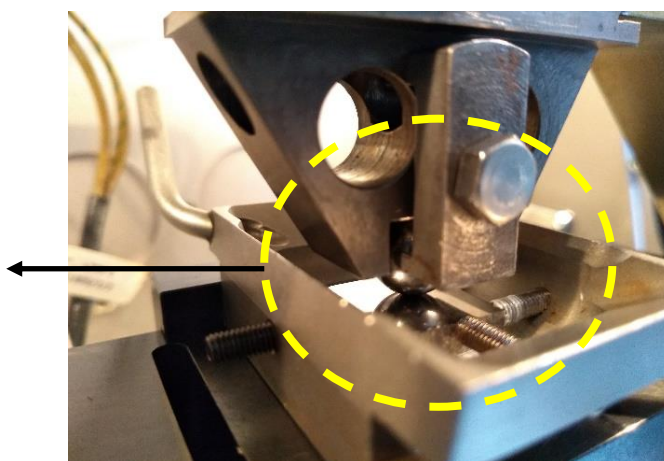
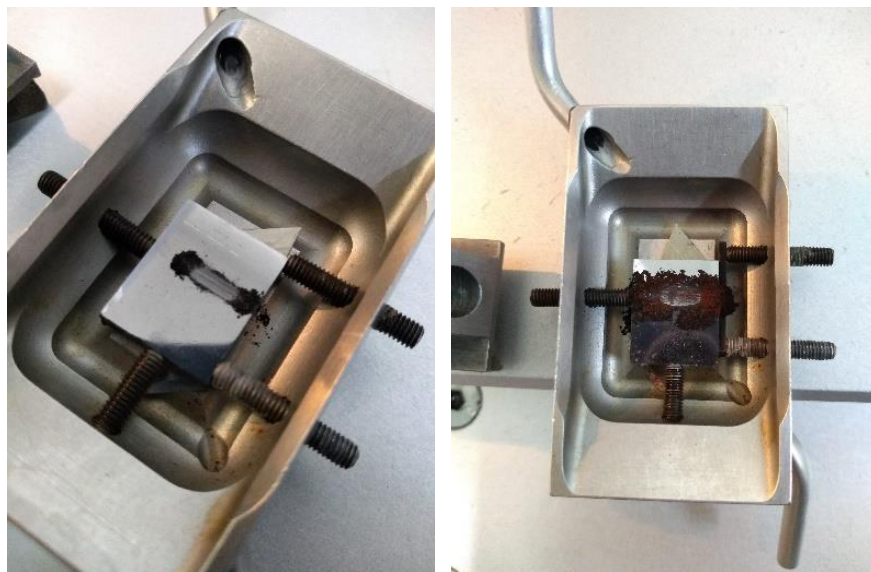


Figura 53 - Criação de sulcos e debris após o término dos ensaios tribológicos (*Reciprocating* - esfera/plano)



- A pressão Hertziana exercida não fora calculada nesse estudo, dado a concentração randômica dos poros, pureza das amostras (módulo elástico diverge consideravelmente, logo necessitaria validar todos os corpos de prova) e por não encontrar um coeficiente de Poisson adequado e contíguo para esses materiais.

4.2.2 Fase 2 - Amostras contendo ferro fundido branco

- Preparou-se seis amostras, sendo três de composição química (95,6% de ferro comercialmente puro, A705, + 1,4% de grafite + 3% de ferro fundido branco) e três amostras de concentração (98,6% de ferro comercialmente puro, A705, + 1,4% de grafite). A matriz do ferro fundido branco é constituída, independente da composição (eutética, hipoeutética ou hipereutética) da fase α e predominantemente da estrutura Fe_3C para os eutéticos e hipereutéticos. Por se tratar de uma estrutura ortorrômbica e de ligações não metálicas, as movimentações atômicas, assim como a movimentação de discordâncias, são consideravelmente limitadas e desprezíveis (dureza típica desse carboneto: 1000 HV). Logo, compactar esse material puramente não faz sentido, uma vez que a compressibilidade dos pós está intrinsecamente e extrinsecamente correlacionado com as ligações químicas do material, estrutura cristalina, densidade de discordâncias e EDE, tamanho dos grãos e com a própria lubrificação das

partículas. Portanto, dado essa relação, procurou-se obter um híbrido de pó de ferro comercialmente puro, A705 – altamente compressível - com pó de ferro fundido branco. No que diz respeito a eficiência e a eficácia da sinterização das amostras, constatou-se uma pequena deficiência entre as partículas de ferro puro e ferro fundido branco, dado a não deformação inicial das partículas e a pré-formação dos pescoços, importantes catalisadores e caminhos para os mecanismos de difusão no estado sólido.

- Outras seis amostras foram preparadas, porém sendo três de composição química (95,0% de ferro comercialmente puro, A705, + 2,0% de grafite + 3% de ferro fundido branco) e três amostras de concentração (98,0% de ferro comercialmente puro, A705, + 2,0% de grafite).
- As dimensões das amostras seguiram o mesmo padrão e geometria elaborados na confecção dos corpos de prova contendo boro e já apresentados e dispostos na Figura 48;
- A tonelagem necessária para adquirir os corpos de prova foi de aproximadamente 29 toneladas (700MPa). Mesmo com essa carga, não houve deformação apreciada das partículas de pó de ferro fundido branco, e, portanto, a altura e consequentemente a densidade das amostras se demonstraram superiores a $8,09 \pm 0,5$ mm e inferiores a $7,00 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.
- Uma parcela das amostras confeccionadas (metade) seguiu para o processo de sinterização, ao qual fora feito por 2 horas em forno contínuo sob atmosfera predominantemente de nitrogênio ($95\% \text{N}_2 5\% \text{H}_2$) a 950°C (amostras com 1,4%C). A outra parcela (2,0%C) obedeceu aos mesmos parâmetros, salvo a temperatura, que foi de 1120°C . As zonas de aquecimento, assim como o histórico térmico e o tamanho do forno, são estratificados a seguir, conforme a Tabela 13.

Tabela 13. Perfil térmico, zonas de aquecimento e dimensão das respectivas zonas do forno: [a] 950°C e [b] 1120°C.

[a] 950°C

Estágios	Temperatura (°C)	Dimensão (mm)
Zona 1	750	865
Zona 2	950	865
Zona 3	950	4060
Zona 4 (Resfriamento)	Ambiente	7400

[b] 1120°C

Estágios	Temperatura (°C)	Dimensão (mm)
Zona 1	825	865
Zona 2	1120	865
Zona 3	1120	4060
Zona 4 (Resfriamento)	Ambiente	7400

Tempo efetivo de sinterização: ~ 45 min.

- No que tange a preparação metalográfica, após o processo de sinterização, as amostras contendo ferro fundido branco também seguiram os mesmos procedimentos de embutimento, lixamento e polimento que as amostras contendo boro elementar já expostos anteriormente.
- No entanto, para a batelada de amostras contendo ferro fundido branco, análises por (ER) foram feitas após as análises por MO e MEV, para a avaliação da estrutura da grafita nucleada *in situ* no que diz respeito a aparição das bandas D e D' e a correlação ID/IG.
- Para esse mesmo caso, a pressão Hertziana exercida também não fora calculada por questões de propósitos (já discutidas na Fase 1).

de esfericidade das partículas na mistura, as quais corroboram para o enchimento da matriz e da economia do tempo de enchimento dessas matrizes no processo de compactação.

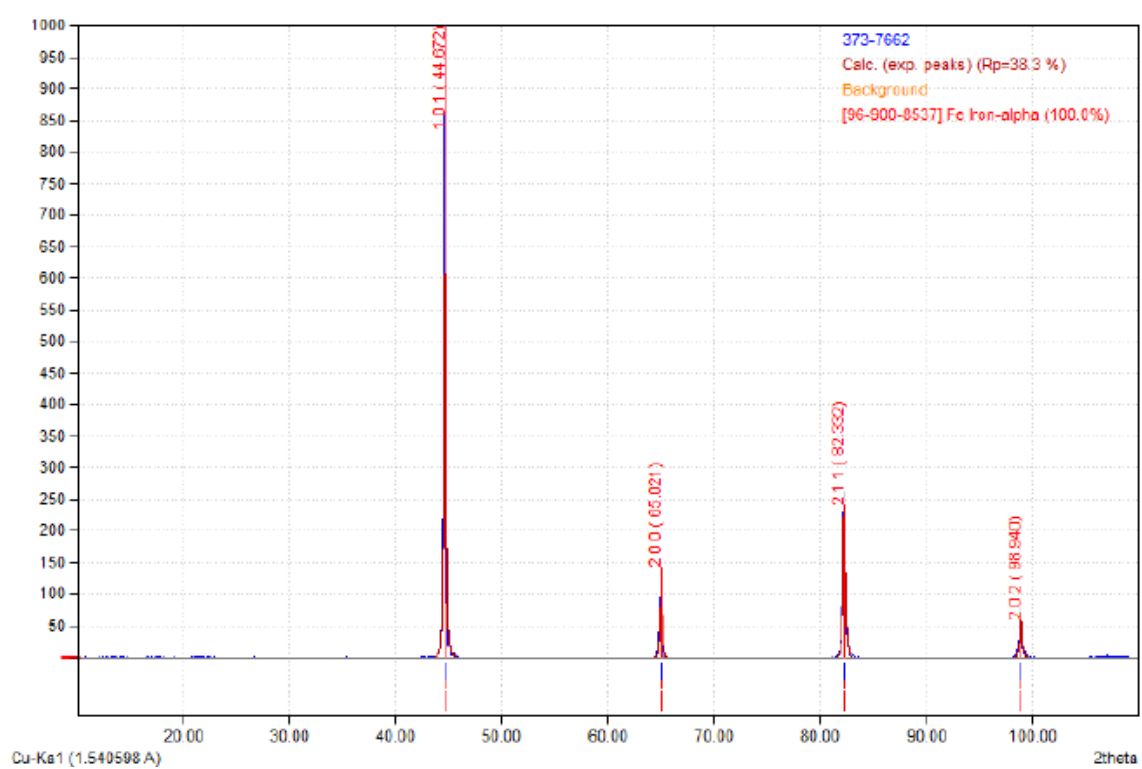
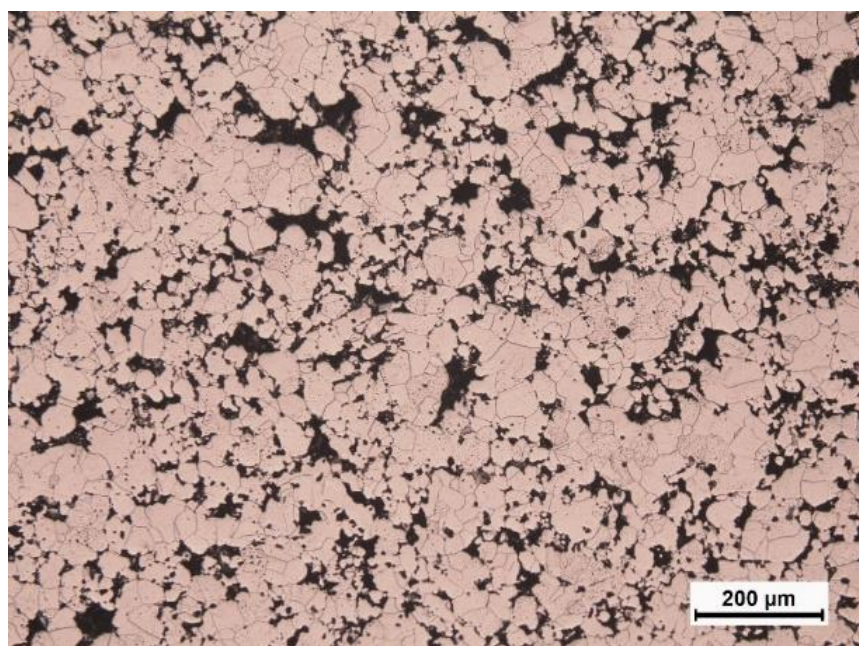
5.1.1 Amostras Não Nitretadas

5.1.1.1 Análise de microscopia óptica (MO)

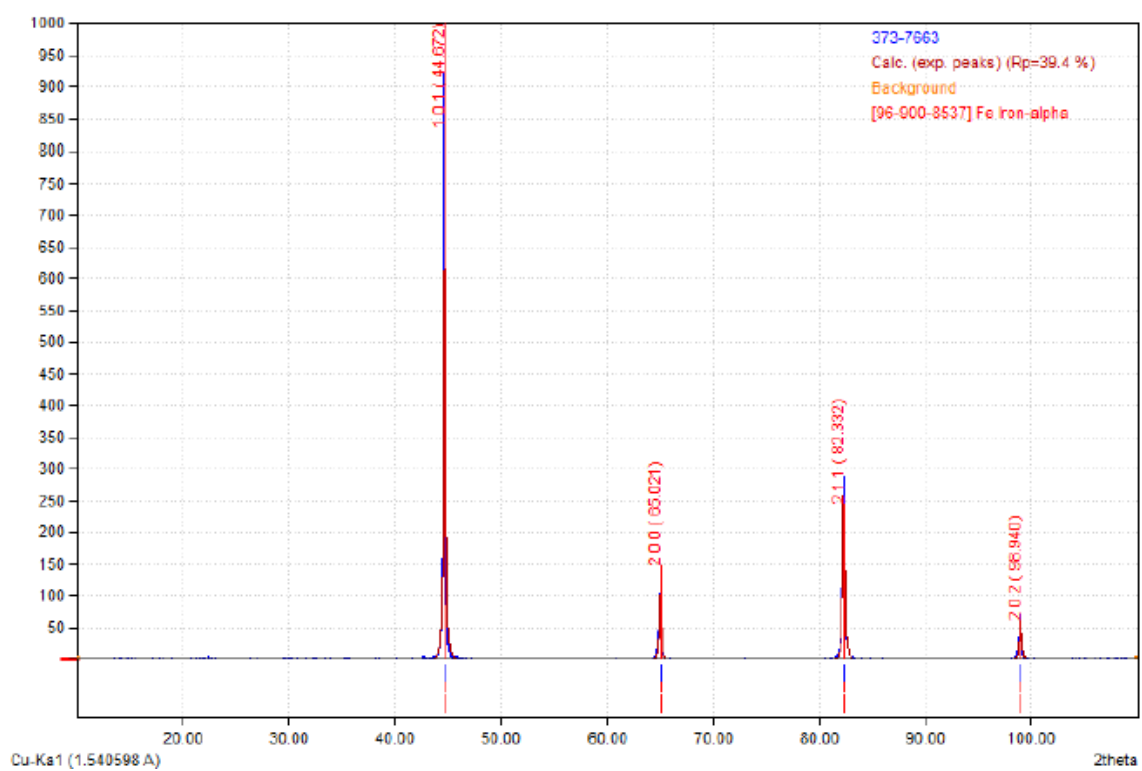
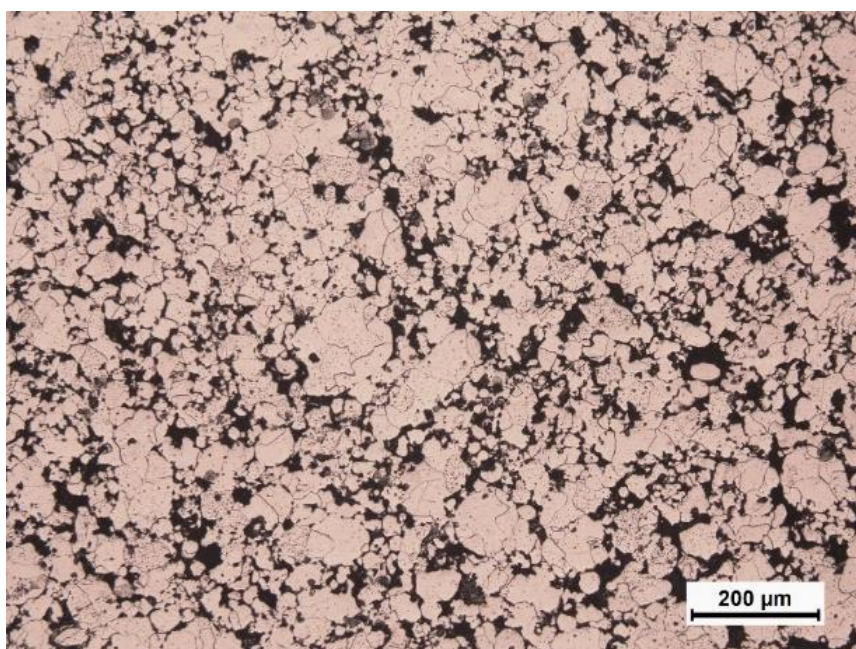
A Figura 55 abaixo apresenta as micrografias feitas por MO com ataque Nital 3% por 3 a 5 segundos, associadas aos respectivos difratogramas obtidos por DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa de 2θ entre 10 e 100°. O software utilizado para a geração dos gráficos e apontamento das fases e compostos, assim como os índices de Miller foi o Match!2.

Figura 55 – Micrografias feitas por MO com ataque Nital 3% por 3 a 5 segundos, associadas aos respectivos difratogramas obtidos por DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa de 2θ entre 10 e 100°. Nas amostras com 3,0%B e 5,0%B os índices de Miller não foram colocados, dada a poluição visual causada pela quantidade e proximidade dos picos encontrados.

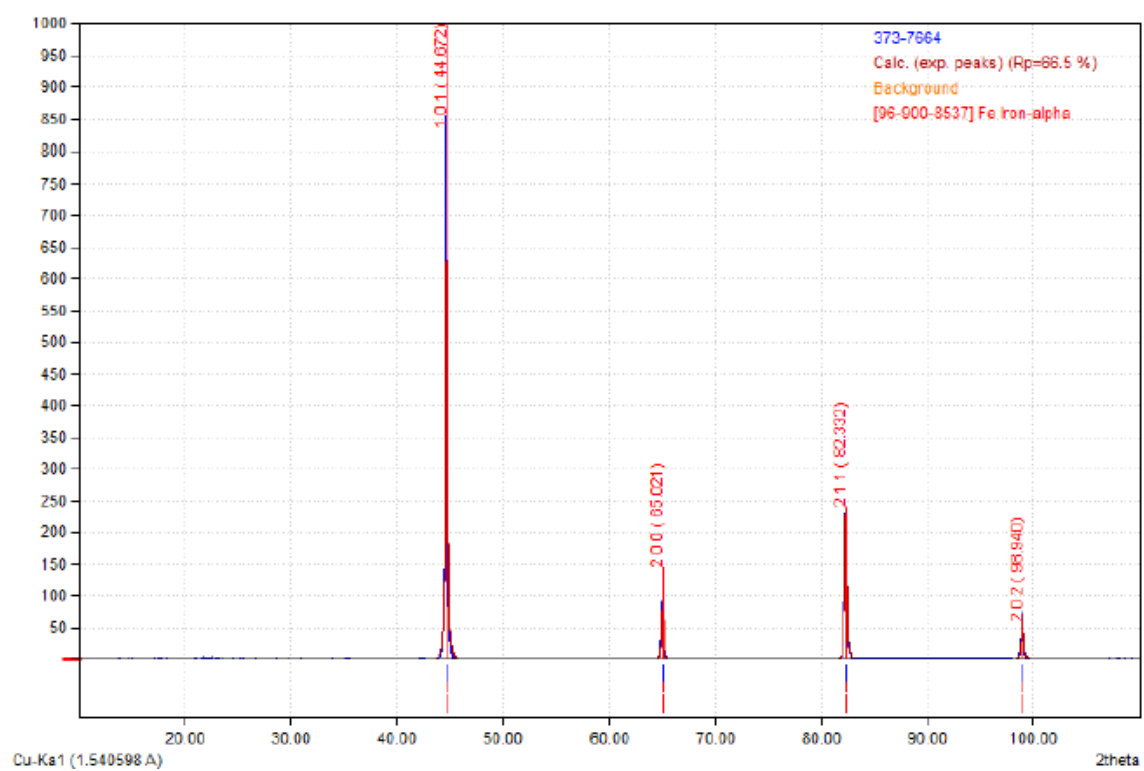
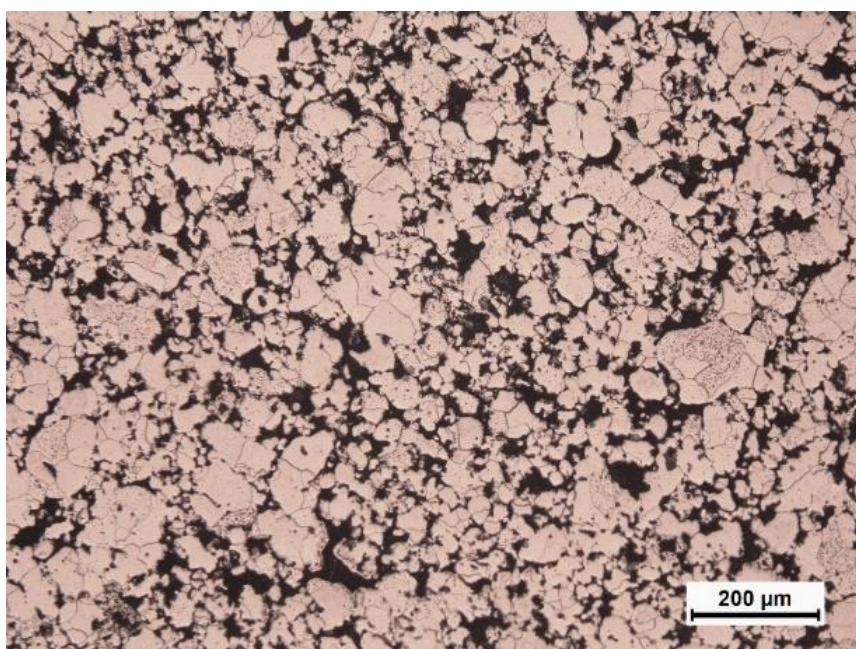
Puro



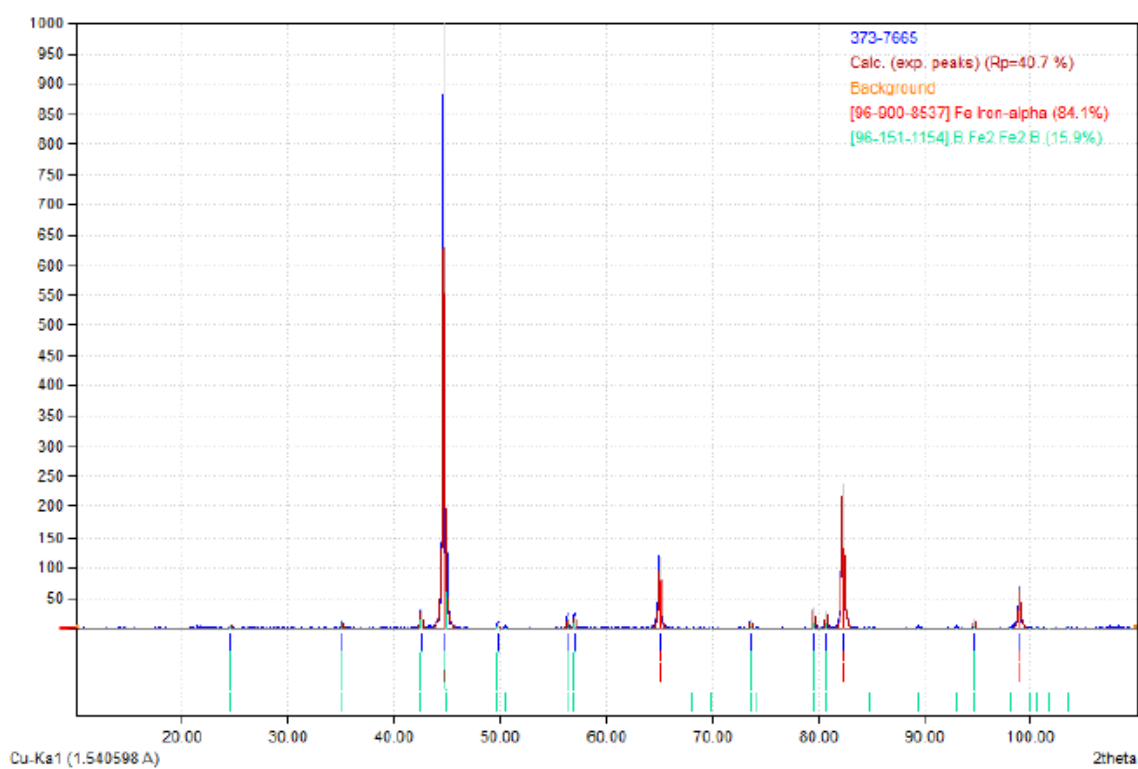
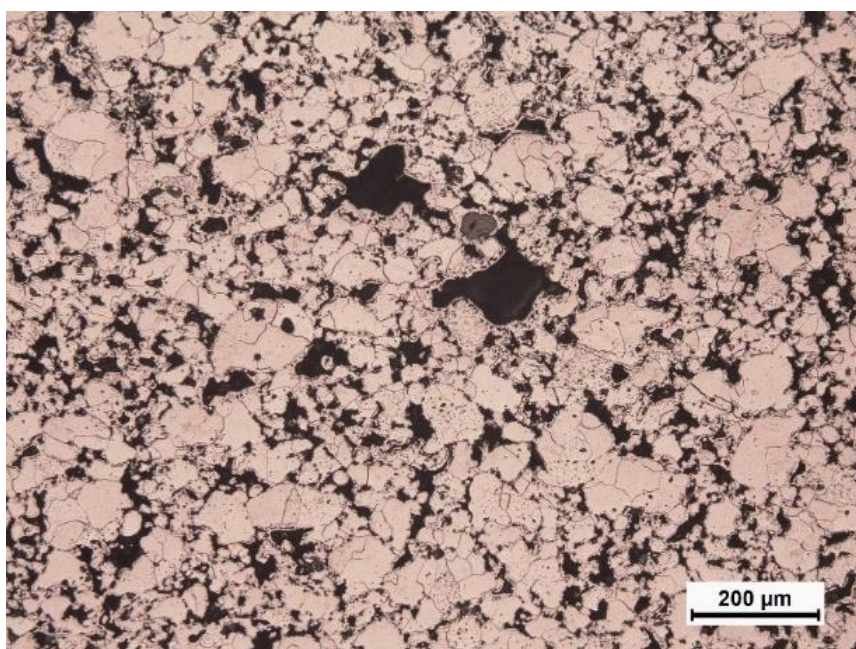
0,2%B



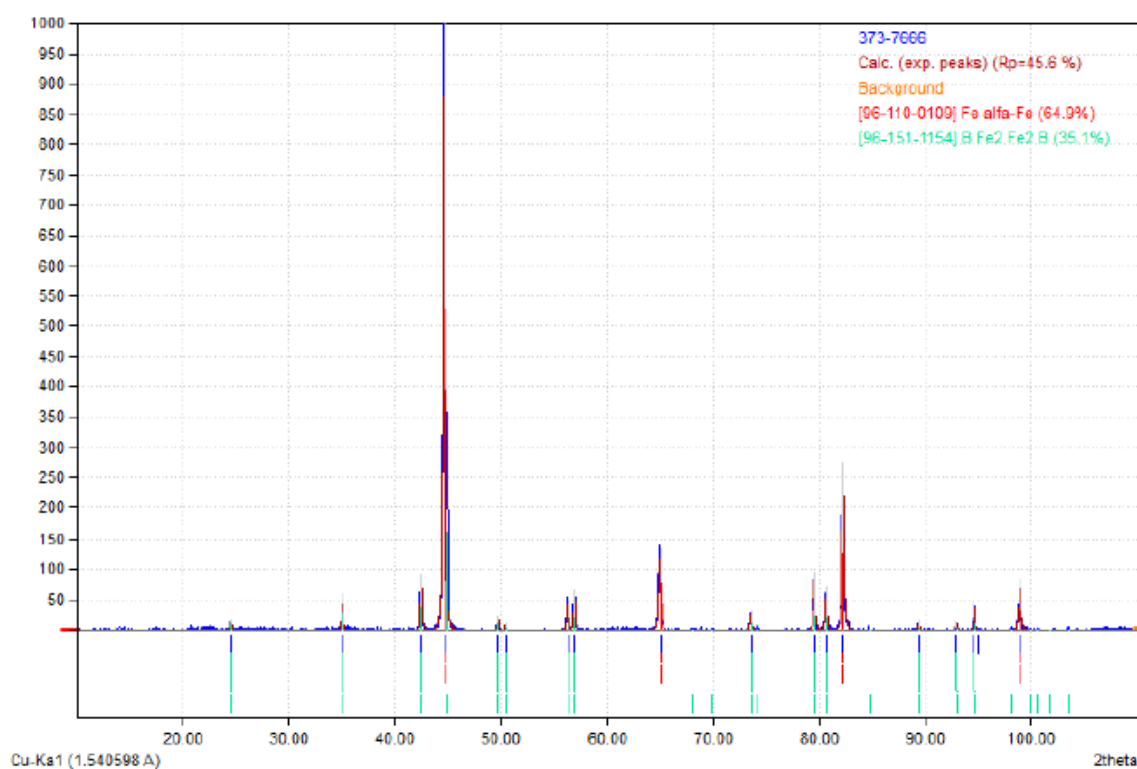
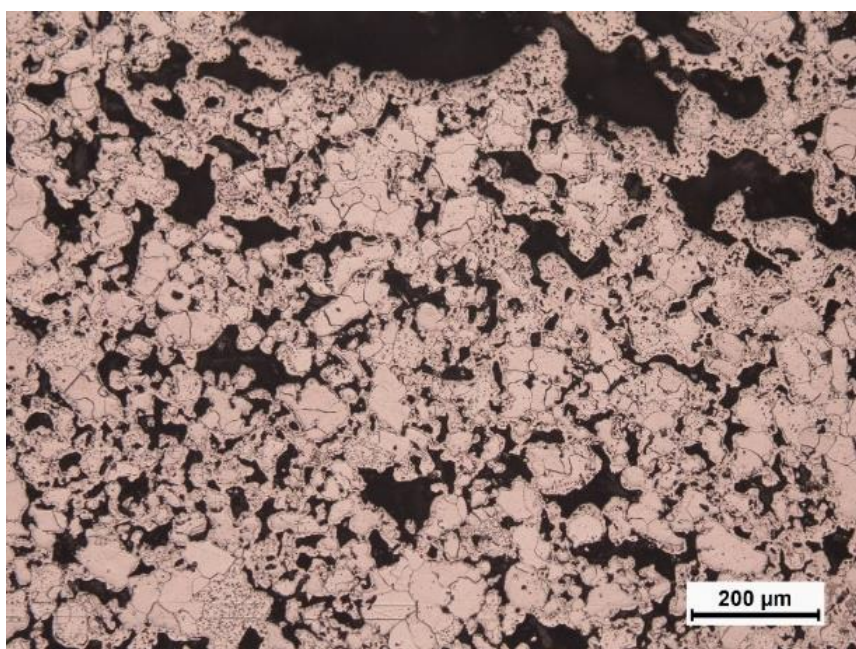
1,0%B



3,0%B



5,0%B



De acordo com as micrografias acima apresentadas na Figura 55, nota-se que há uma diferença significativa no que diz respeito a dimensão e a quantidade de poros existentes entre as amostras com 0,0%B e 5,0%B. À medida que a concentração de boro aumenta, a quantidade e assim como a dimensão dos poros, parece seguir o mesmo padrão

de ascensão. Essa situação parece estar atribuída a nucleação de Fe_2B (identificado por DRX) após o processo de sinterização.

Após a formação do Fe_2B , a difusão no estado sólido torna-se menos eficiente e limitada, dado as diferenças entre os coeficientes de difusão do Fe_2B e do Fe. Assim, o número de poros e a dimensão desses vazios são basicamente análogos aos das amostras apresentadas por Molinari *et al.*, (1994) na Figura 19 – (a).

Já em relação a nucleação do h-BN cristalino, não houve indícios suficientemente capazes de ser detectado nas análises de DRX. Talvez possa ter havido a sobreposição dos picos, porém mesmo sob essas condições ainda seria uma quantidade muito insignificativa, visto que no pico de maior intensidade ($2\theta \approx 26,7^\circ$) nenhuma banda, saliência ou ruído foi identificado. Da mesma forma, nitreto de ferro também não foi encontrado.

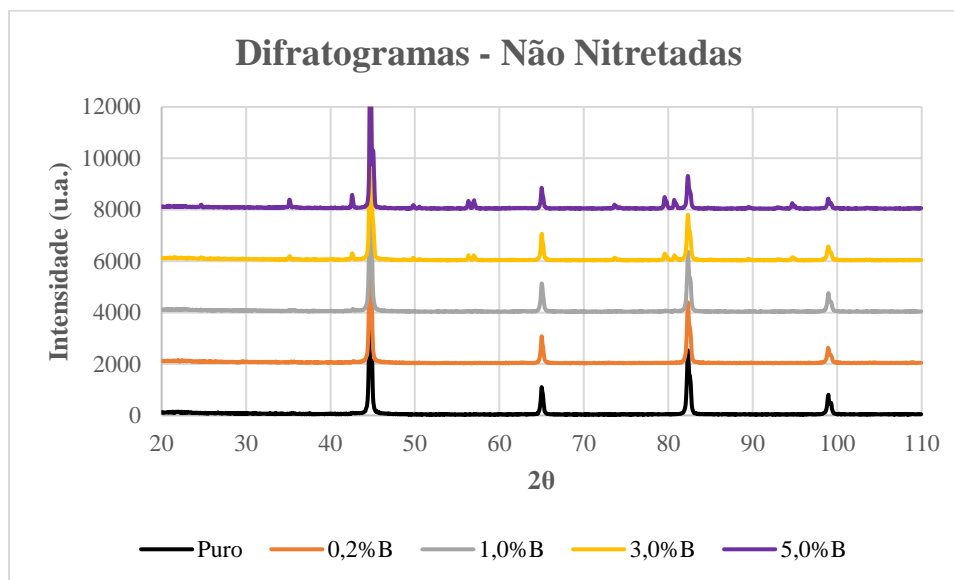
Uma das justificativas para esses resultados insatisfatórios está nas energias de entalpia do nitrogênio. Para que o gás nitrogênio puro (N_2) difunda na amostra, é necessário que o gás seja dissociado em nitrogênio atômico (N), todavia a energia necessária para romper as ligações é 2,4 vezes maior que a energia para dissociar a amônia, **N-H (388 kJ.mol^{-1}) contra (946 kJ.mol^{-1}) do nitrogênio gasoso $\text{N}\equiv\text{N}$.**

Assim, com base na temperatura de sinterização e nas estruturas encontradas, é altamente provável que a dissociação do gás nitrogênio não ocorreu. O que nem todos os autores trouxeram à tona, foi justamente essa questão da energia de entalpia de dissociação do gás nitrogênio quando em estado puro. Em todos os trabalhos consultados nessa área, os estudos foram feitos em atmosferas híbridas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) e em temperaturas superiores, 1250°C .

5.1.1.2 Análises de DRX

A fim de equalizar os difratogramas das amostras não nitretadas apresentados e explorados acima, fez-se um compilado, plotando num único gráfico os cinco difratogramas resultantes, conforme mostrado na Figura 56 abaixo.

Figura 56 – Difratomogramas das amostras contendo boro não nitretadas, plotados num único gráfico.



Como é verificado nos gráficos, ruídos relativamente imperceptíveis são encontrados a partir da amostra com 1,0%B. Entre as amostras com 3,0%B e 5,0%B já é possível notar com clareza os picos do Fe_2B .

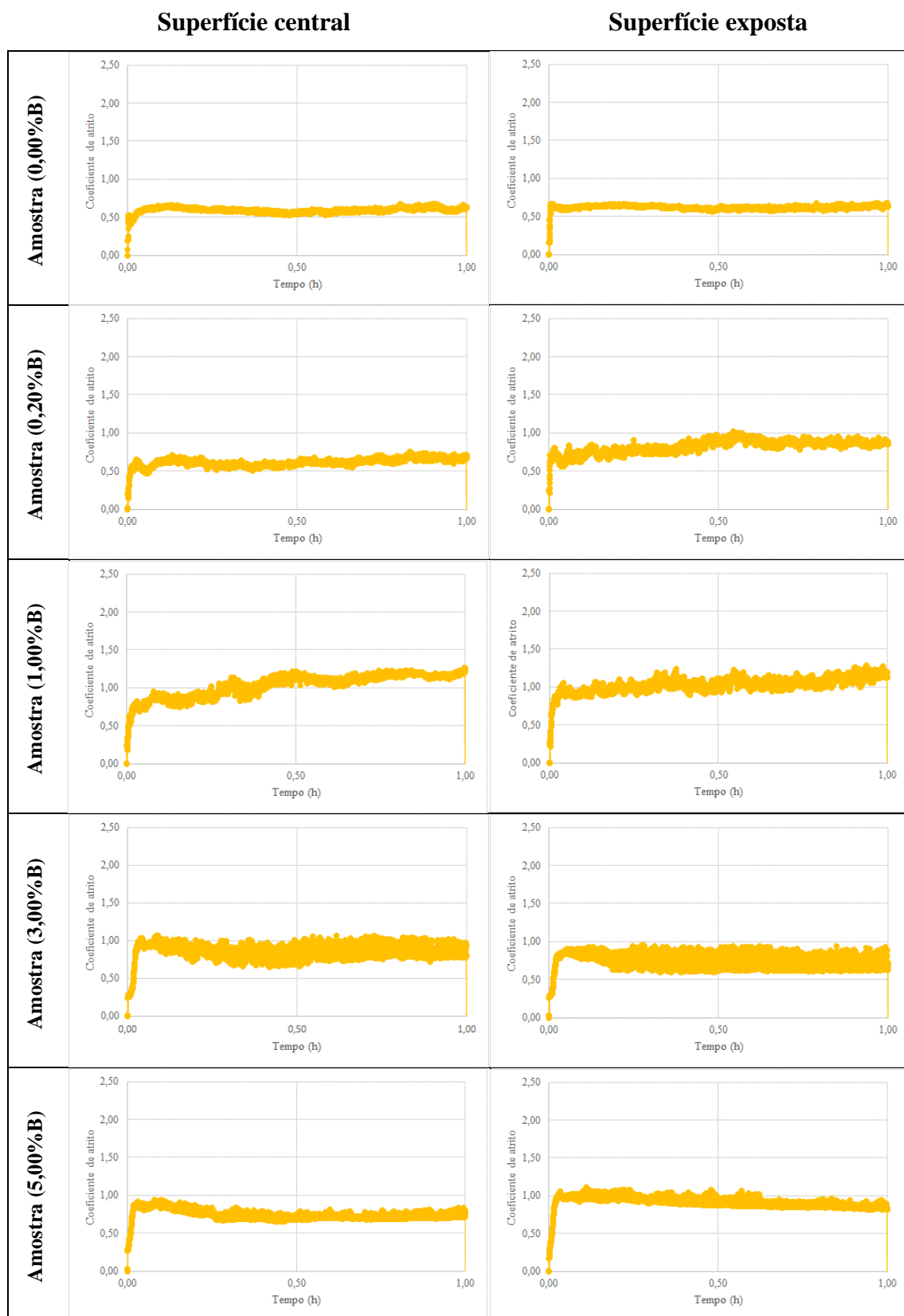
5.1.1.3 Ensaios tribológicos

Após o conhecimento das microestruturas e dos gradientes de porosidade e fases nucleadas, realizou-se os ensaios tribológicos das amostras de acordo com as premissas e métodos propostos nesse estudo.

5.1.1.3.1 Carga e frequência constante

Plotou-se os gráficos do coeficiente de atrito x tempo separado para todas as concentrações de boro (Quadro 3).

Quadro 3 – Resultados do coeficiente de atrito das amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio nas concentrações de 0,00%B, 0,20%B, 1,00%B, 3,00%B e 5,00%B.

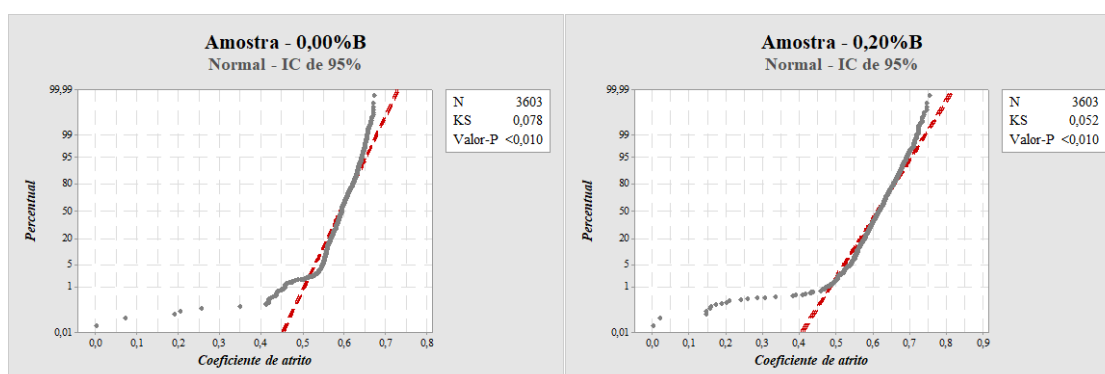


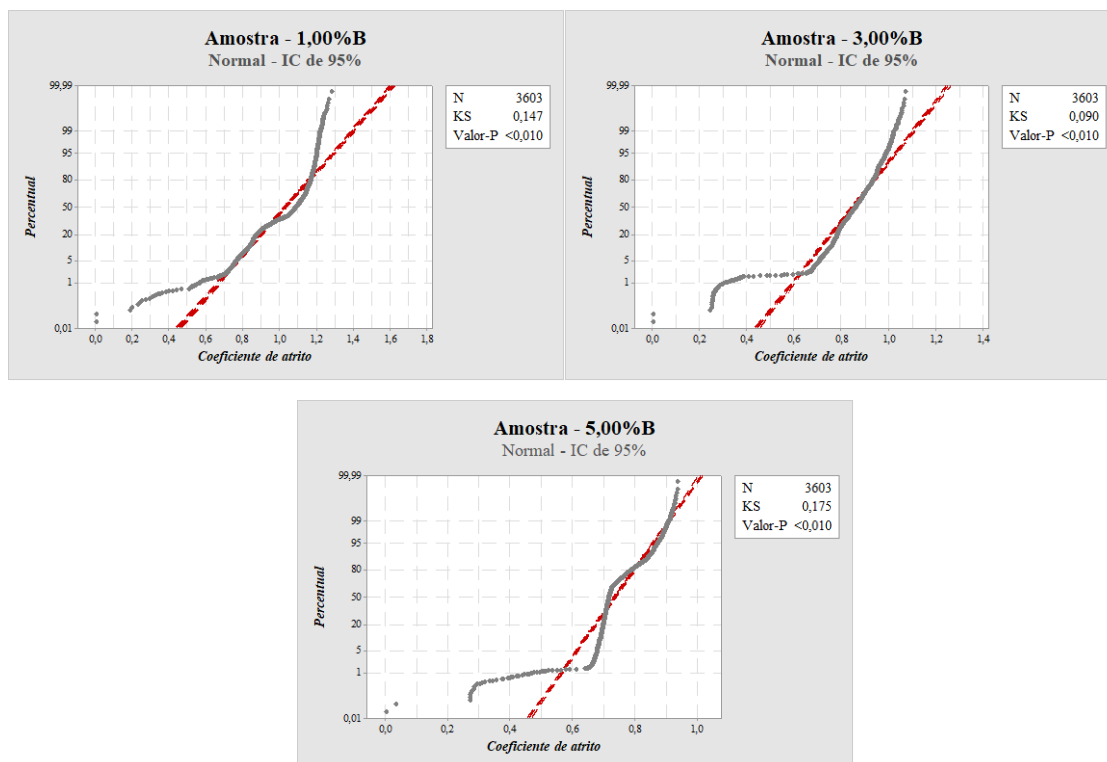
5.1.1.3.1.1 Teste de normalidade

Dado as flutuações nos perfis das curvas encontradas referente as oscilações dos valores de coeficiente de atrito, procurou-se conhecer, através de estatística básica, qual a distribuição (Normal, Exponencial, Weibull ou Gama) que melhor retrata o comportamento dos dados em termos do coeficiente de atrito, a fim de atestar correlações paramétricas ou não-paramétricas (a depender do teste) entre as amostras exploradas em tais condições dos parâmetros de processo. Assim, fez-se o teste de normalidade com intervalo de confiança (IC) de 95% para cada amostra. O software utilizado foi o Minitab_18 (disponibilizado pela própria Universidade de São Paulo). Os resultados encontrados são estratificados por amostras, ordenados de forma crescente em termos de concentração de boro nos corpos de prova.

O que configura uma distribuição normal nesse caso é o valor do coeficiente de Kolmogorov-Smirnov (KS) ilustrado no canto superior direito de cada subfigura. Caso esse valor seja superior a 0,010 correspondente ao *Valor-P*, a distribuição é considerada normal. A adoção pelo coeficiente de Kolmogorov-Smirnov (KS) está embasada no número/valores de coeficiente de atrito encontrado por segundo. Esse parâmetro é preferível para amostras com mais de 50 dados e o tamanho da amostra/população coletada foi de 3603. Logo, com base nesses argumentos, plotou-se a seguir os testes de normalidade (percentual x coeficiente de atrito) para cada concentração de boro presente na matriz ferrosa (Figura 57).

Figura 57. Teste de normalidade: 0,00%B, 0,20%B, 1,00%B, 3,00%B e 5,00%B.





5.1.1.3.1.2 Teste de correlação

Com base nos resultados afirmativos para o teste de normalidade, aplicou-se o coeficiente de correlação de Pearson R , método bastante consagrado para distribuições quantitativas lineares (distribuição Normal). Basicamente, trata-se de um índice adimensional com valores distribuídos entre 1 e -1, aos quais refletem o grau de intensidade, em termos de correlação, entre duas distribuições/conjuntos de dados. Ter o número 1 como resultado, exprime uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis. Em contrapartida, ter o -1 como resposta, exprime uma correlação perfeita negativa entre duas variáveis. Já o valor 0, significa que as duas variáveis não dependem ou não apresentam relação linear uma com a outra.

Na Tabela 14 são apresentados os valores de correlação linear por coeficiente de correlação de Pearson (r) dos resultados em termos de coeficiente de atrito das cinco concentrações de boro estudadas.

Tabela 14 – Valores do coeficiente de correlação de Pearson (r) dos resultados em termos de coeficiente de atrito das cinco concentrações de boro estudadas.

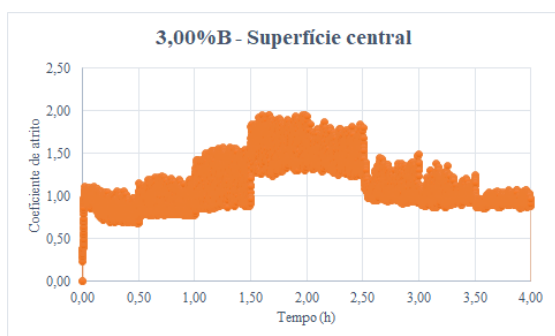
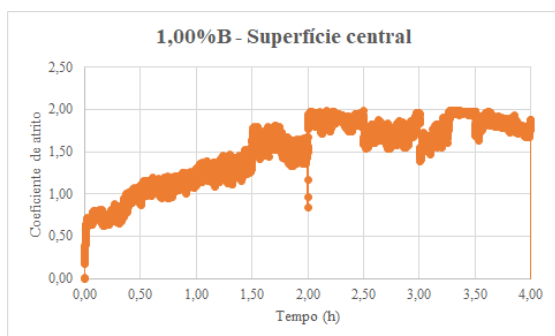
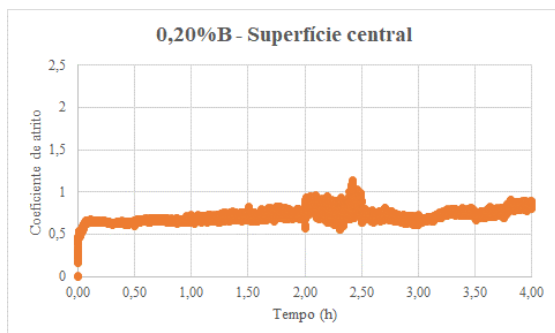
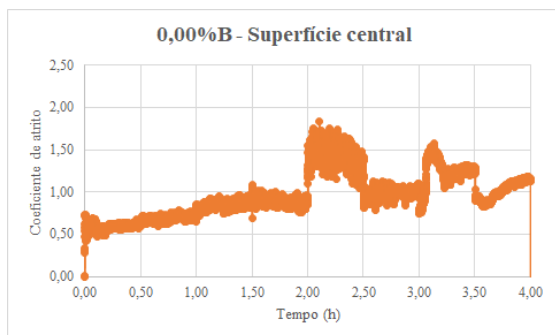
	<i>Amostra - 0,00%B</i>	<i>Amostra - 0,20%B</i>	<i>Amostra - 1,00%B</i>	<i>Amostra - 3,00%B</i>	<i>Amostra - 5,00%B</i>
<i>Amostra - 0,00%B</i>	1				
<i>Amostra - 0,20%B</i>	0,595102885	1			
<i>Amostra - 1,00%B</i>	0,222427003	0,615572928	1		
<i>Amostra - 3,00%B</i>	0,560372328	0,378299678	0,156592461	1	
<i>Amostra - 5,00%B</i>	0,534453157	0,250591810	-0,250940944	0,591942879	1

À medida que os valores variam em relação a 1 e -1, criou-se um gradiente de cores para facilitar a visualização e correspondência, em termos de correlação, entre os valores de coeficiente de atrito de cada amostra. Assim, com base nos valores apresentados na Tabela 14, percebe-se que não há necessariamente uma correlação de ascendência do coeficiente de atrito com o acréscimo da concentração de boro na matriz. Isso fica bem evidenciado quando correlacionado a *Amostra - 5,00%B* com a *Amostra - 1,00%B*. Nota-se que a correlação é fraca e ligeiramente oposta. Esse fato pode estar relacionado com a estrutura cristalina predominantemente nucleada para cada concentração de boro presente na matriz, visto que a correlação entre a *Amostra - 3,00%B* com a *Amostra - 5,00%B* conota uma correlação positiva moderada. De acordo com o diagrama de fases apresentado na Figura 47, quanto maior a concentração de boro, maior é a formação do composto Fe_2B até certa concentração. O Fe_2B cristaliza numa estrutura tetragonal de corpo centrado. A natureza da ligação química e da disposição estrutural dos átomos sugere uma estrutura bastante resistente, com direções e planos de escorregamento limitados. Logo, a predominância da nucleação dessa fase favorece o decréscimo do coeficiente de atrito, dado o contato entre duas superfícies rígidas (esfera e matriz $\rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$) pouco ou insignificativamente deformável plasticamente para a carga aplicada.

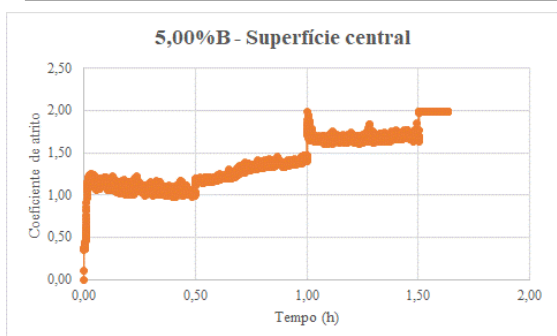
5.1.1.3.2 Carga e frequência alternadas

Assim como para a frequência e carga constante, o Quadro 4 apresenta os resultados referente a carga e frequência alternada, obedecendo aos parâmetros de processos estabelecidos na Figura 51.

Quadro 4 – Resultados do coeficiente de atrito das amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio nas concentrações de 0,00%B, 0,20%B, 1,00%B, 3,00%B e 5,00%B.



De acordo com as oscilações da carga e da frequência, nota-se flutuações significativas do coeficiente de atrito, dada as interações e perturbações descontínuas entre a esfera e o substrato da amostra. Com base nessas informações e fazendo uma associação as três leis do atrito, nota-se que para cada tribossistema em específico [material (metal, cerâmica, plástico ou compósito), meio (ao ar, aquoso, vácuo), estrutura cristalina ou amorfo, precipitação, fração precipitada, distribuição e dimensão dos precipitados, processo de fabricação (sinterizado, fundido, laminado ou extrudado), oxidação (natureza e dureza dos óxidos), deformação plástica das asperezas, interações químicas e físicas, temperatura do sistema e pontual do contato, transformação de fases, carga, pressão de contato Hertziana, frequência, grau de desgaste, desgaste abrasivo (dois ou três corpos) rugosidade da superfície etc], a dinâmica da curva será diferente e intrínseca.



5.1.2 Amostras Nitretadas

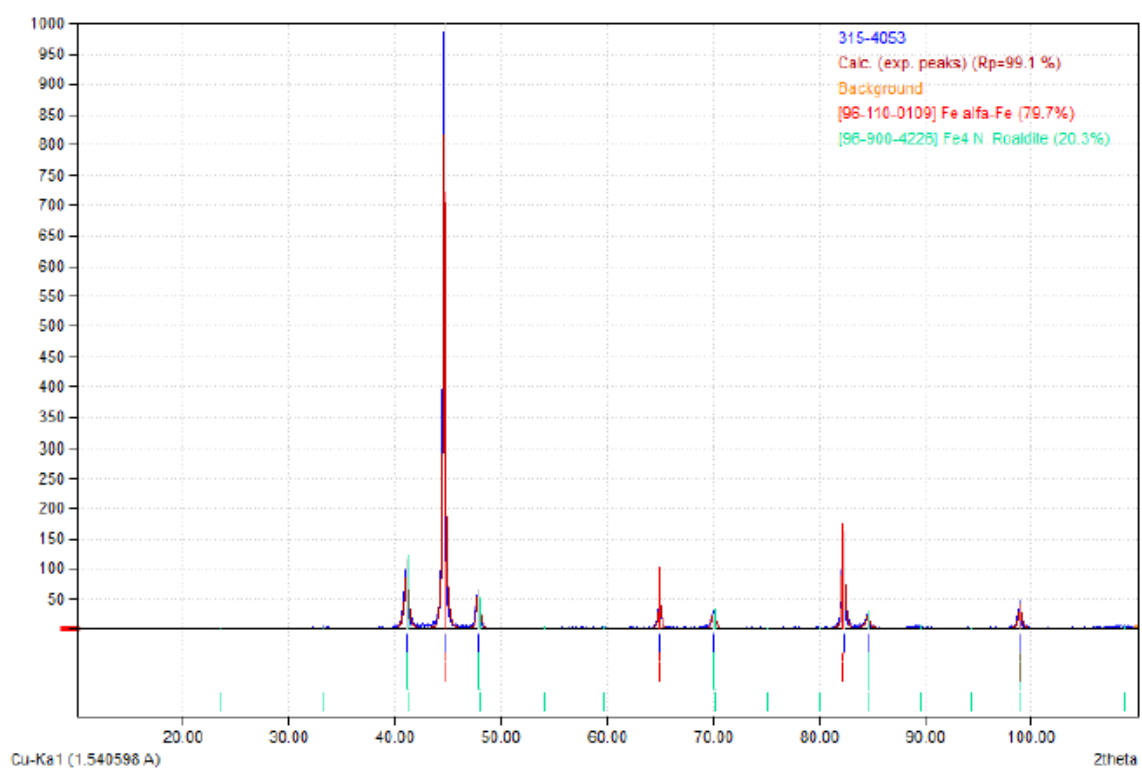
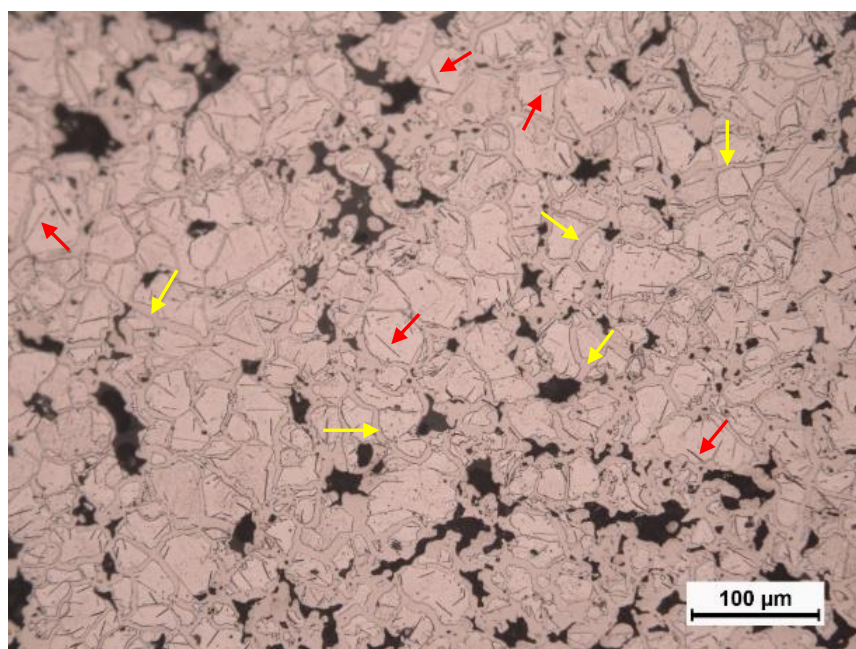
5.1.2.1 Análises de microscopia óptica (MO)

A Figura 58 abaixo apresenta as micrografias feitas por MO com ataque Nital 3% por 3 a 5 segundos, associadas aos respectivos difratogramas obtidos por DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa de 2θ entre 10 e 100°. O software utilizado para a geração dos gráficos e apontamento das fases e compostos, assim como os índices de Miller foi o Match!2.

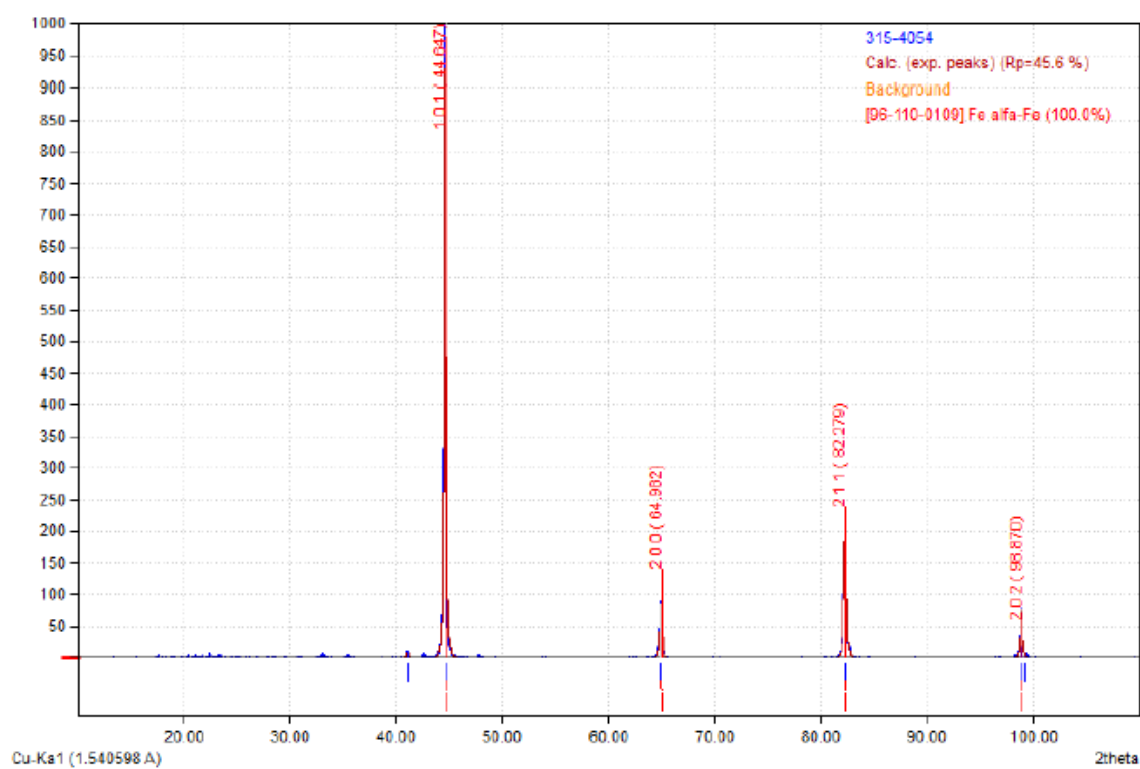
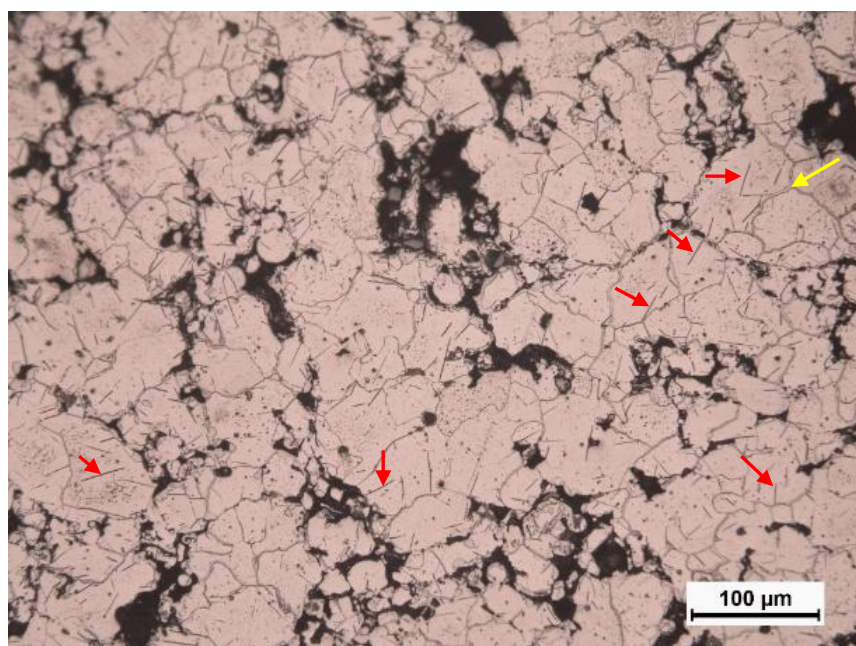
Figura 58 – Micrografias feitas por MO com ataque Nital 3% por 3 a 5 segundos, associadas aos respectivos difratogramas obtidos por DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa de 2θ entre 10 e 100°. Imagens feitas com aumento no microscópio de 200x.

As setas em amarelo revelam a camada branca nucleada nos contornos de grãos e poros. Já as setas vermelhas apontam para as agulhas de nitretos nucleados no interior dos grãos.

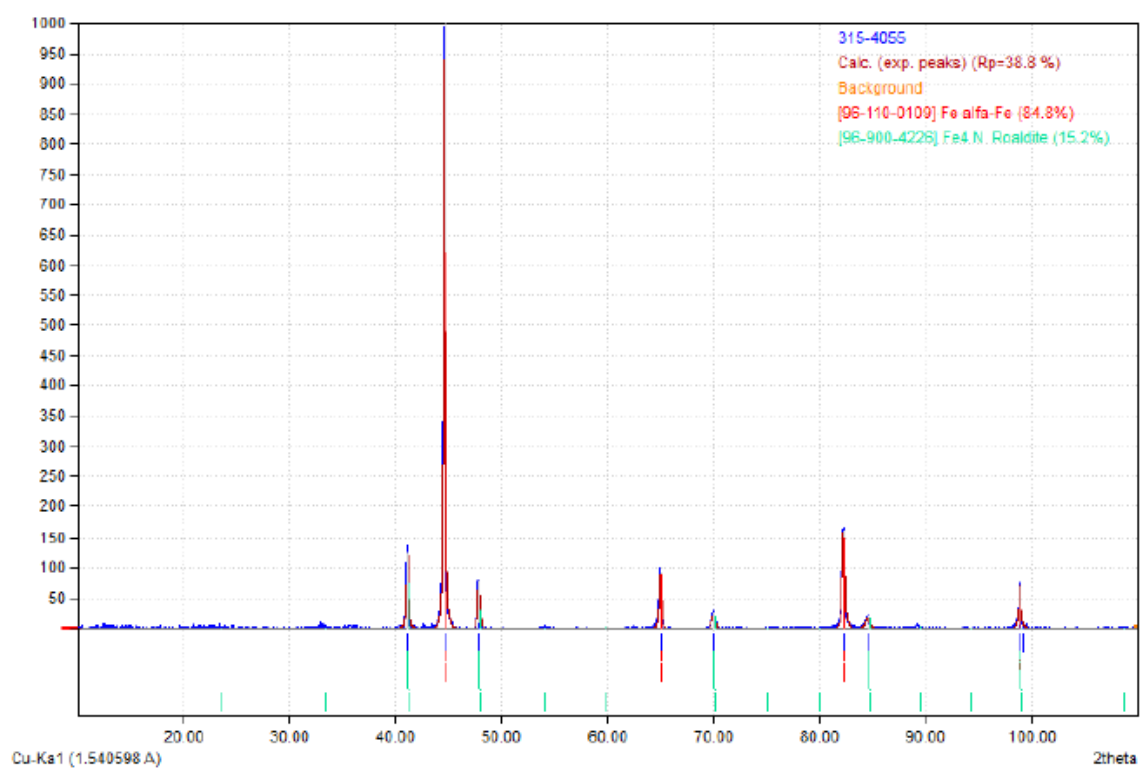
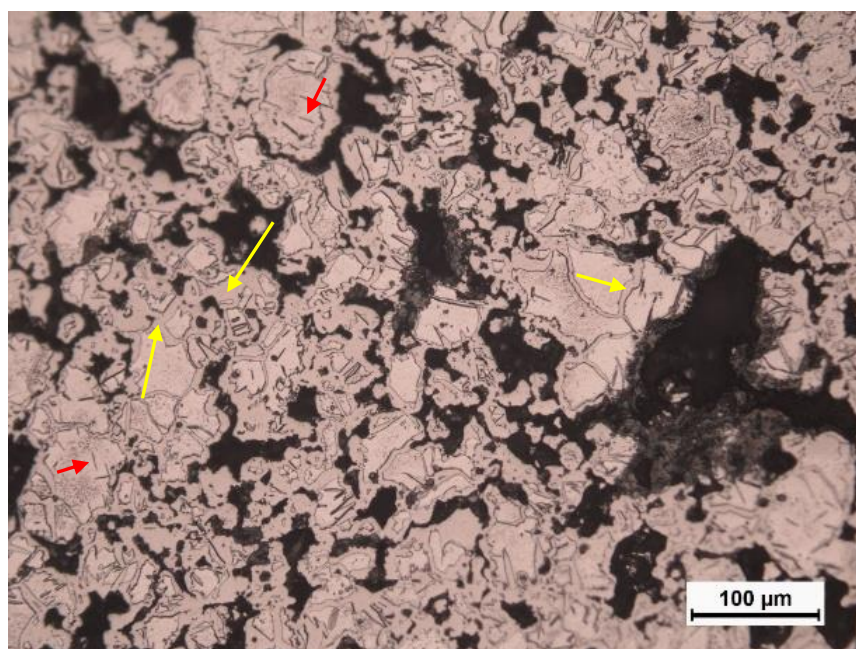
Além da camada branca e das agulhas de nitretos, há também as regiões pretas presentes em todas as amostras que são os poros.

(a) Puro

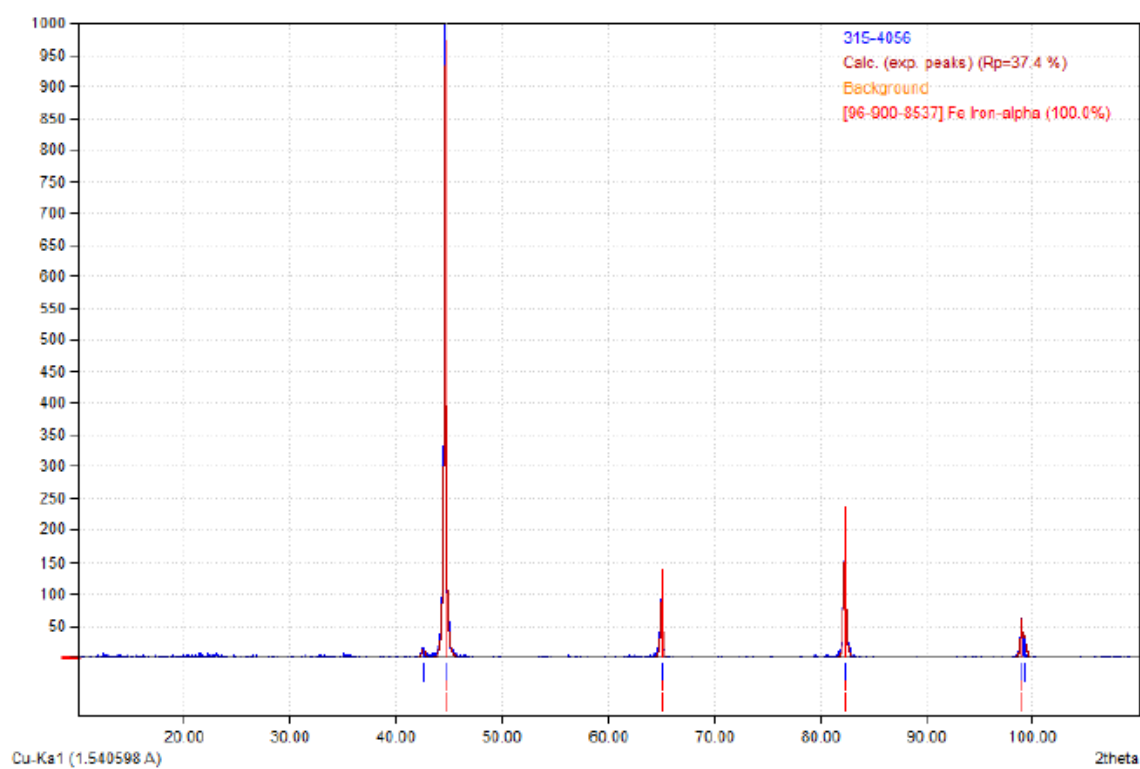
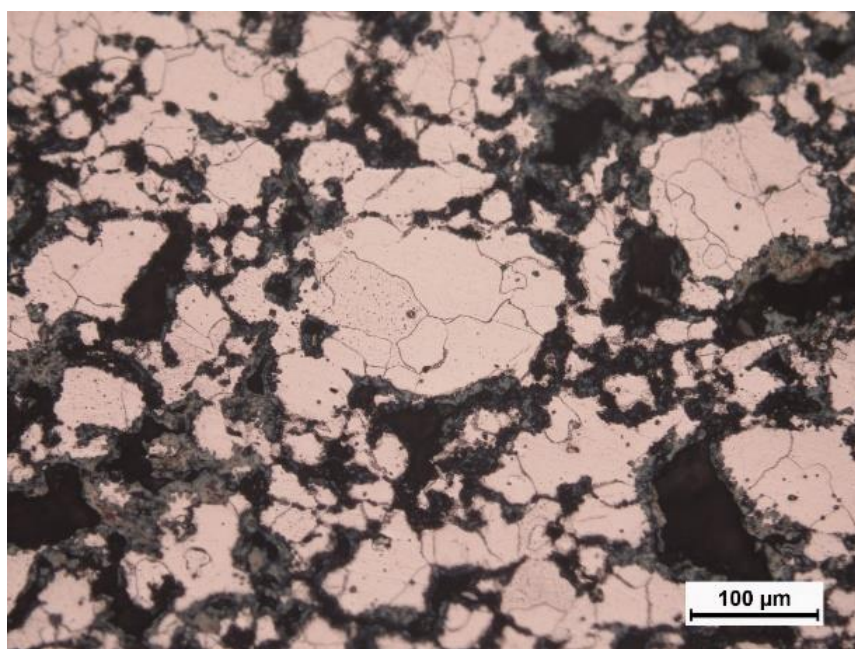
(b) 0,2%B

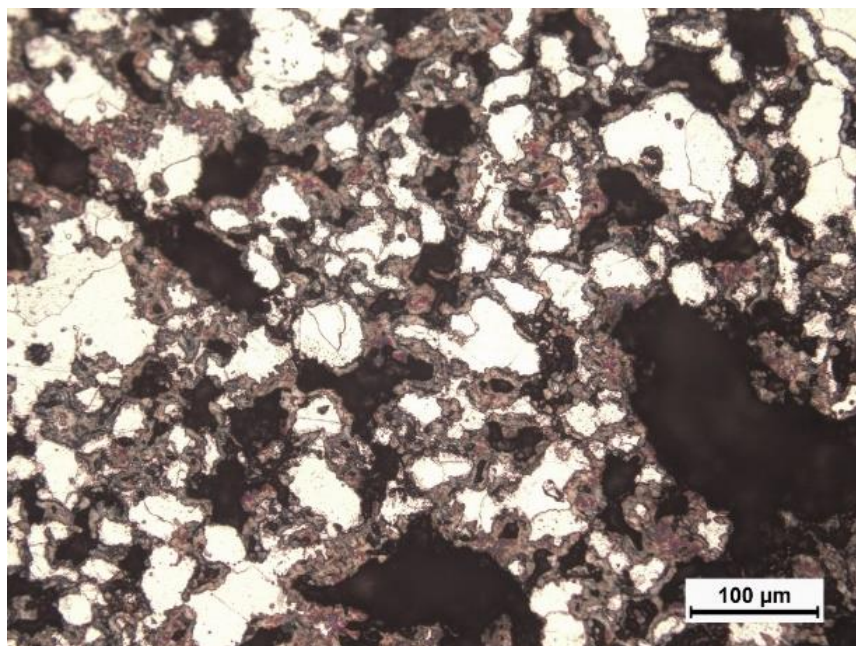


(c) 1,0%B



(d) 3,0%B



(e) 5,0%B

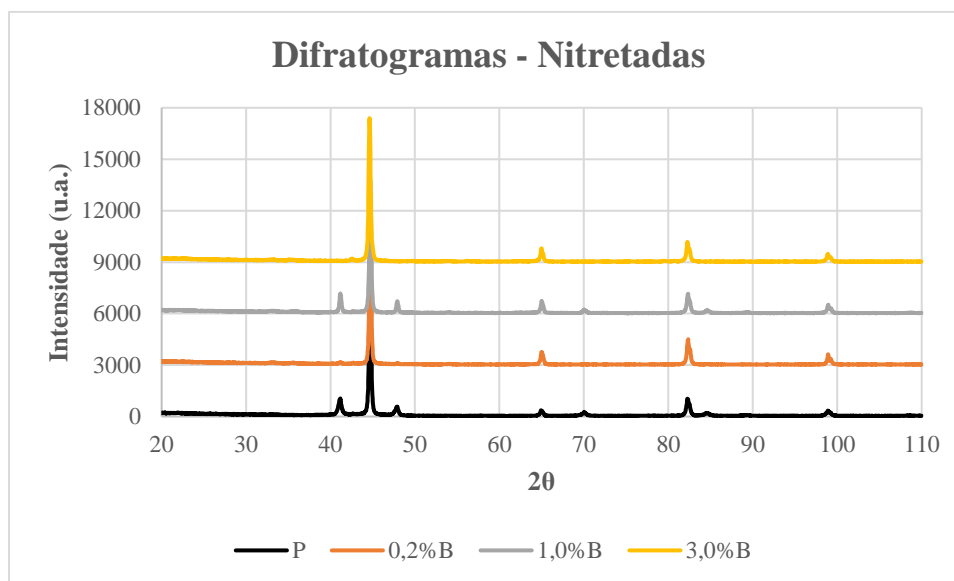
Na amostra com 5,0%B não foi possível realizar a análise de DRX, pois a amostra expandiu demasiadamente, exibindo muitas fissuras e falhas ao longo de todo o corpo de prova.

Ensaaios tribológicos também não foram realizados nessas amostras nitretadas, uma vez que a nucleação de h-BN, assim como nas amostras não nitretadas, também não foi encontrado. Além disso, as amostras sofreram grandes expansões após o tratamento termoquímico, fato claramente observado pelo aumento da concentração de poros nas micrografias acima, o que justifica ainda mais a escolha de não ter dado seguimento com os ensaios, dado a quantidade e dimensão dos poros incomuns.

5.1.2.2 Análises de DRX

Da mesma forma que as amostras não nitretadas, fez-se um compilado, plotando num único gráfico os quatro difratogramas resultantes (Figura 59).

Figura 59 - Difratomogramas das amostras contendo boro nitretadas, plotados num único gráfico.



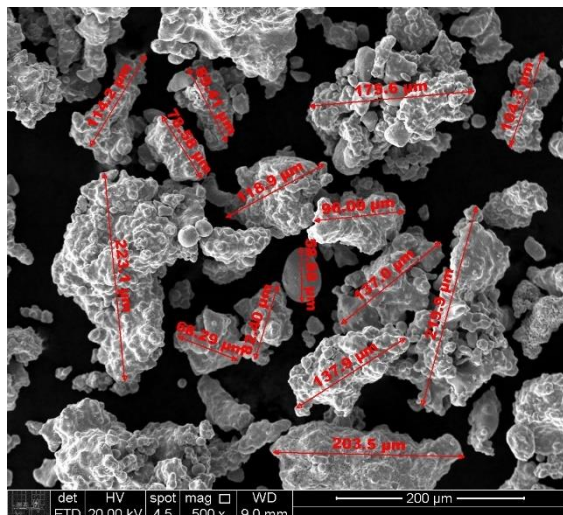
A explicação da nucleação de picos de Fe_4N encontrados somente nos espectros das amostras (Pura e com 1,0%B) está associado as condições e flutuações termodinâmicas do diagrama de fases ternário ferro, boro e nitrogênio.

5.2 AMOSTRAS CONTENDO FERRO FUNDIDO BRANCO

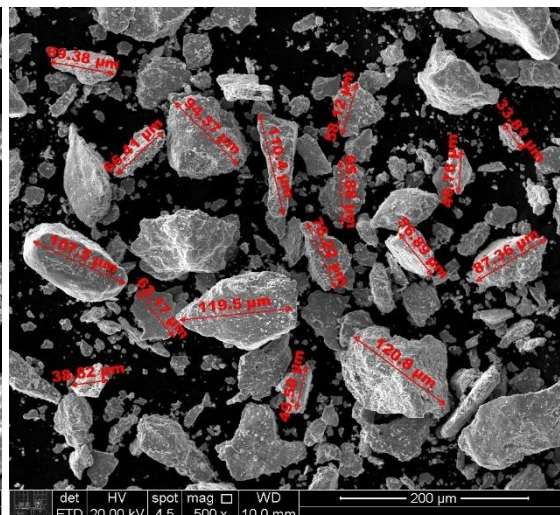
Para a fabricação das amostras com fofos, assim como fora feito nas amostras com boro, o mesmo pó de ferro (A705) foi utilizado, porém agora em associação com o pó de fofo branco. A Figura 60 abaixo, apresenta a forma e a dimensão dos referidos pós trabalhados feitos por MEV.

Figura 60 - Forma e dimensão dos pós de ferro (A705) [a] e de fofo branco [b] utilizados para a confecção dos corpos de prova.

[a] A705



[b] Fofo branco



Dimensão das partículas parecidas, porém aspectos completamente distintos. Enquanto o pó de ferro A705 apresenta satélites e aparência alveolar, o fofo branco apresenta partículas pontiagudas com bastante fragmentos e aparência frágil.

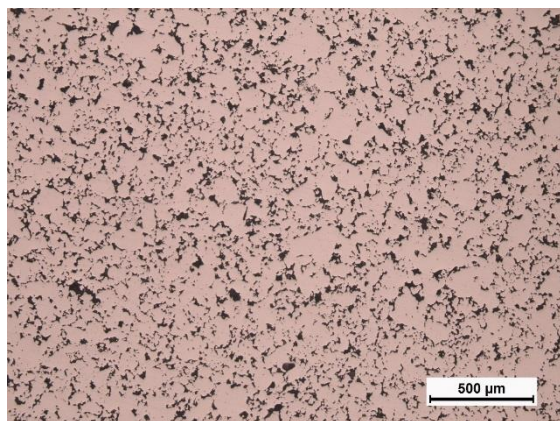
5.2.1 Análises de microscopia óptica (MO)

5.2.1.1 Amostras 1,4%C SEM ataque químico

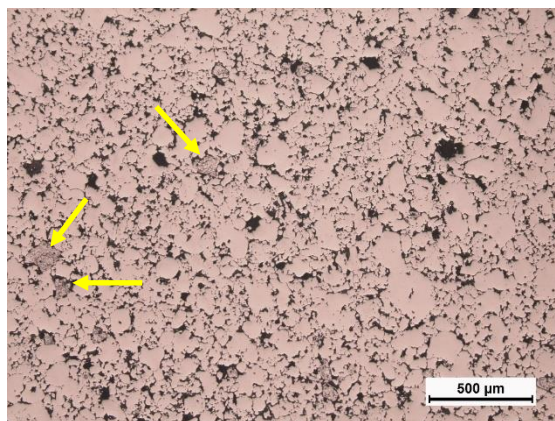
A fim de mostrar as diferenças encontradas entre as micrografias sem e com fofo branco, assim como a nucleação da grafita *in situ* das amostras contendo fofo branco, a Figura 61 apresenta uma sequência de quatro imagens: (a) 1,4%C (50x); (b) 1,4%C + 3,0% Fofo (50x); (c) 1,4%C + 3,0% Fofo (100x) e; (d) 1,4%C + 3,0% Fofo (500x).

Figura 61 – Imagens feitas por (MO) SEM ataque químico das amostras sem e com fofo branco: (a) 1,4%C (50x); (b) 1,4%C + 3,0% Fofo (50x); (c) 1,4%C + 3,0% Fofo (100x) e; (d) 1,4%C + 3,0% Fofo (500x).

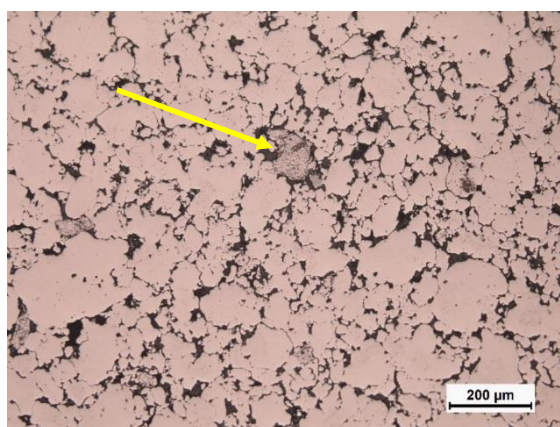
(a) 1,4%C (50x)



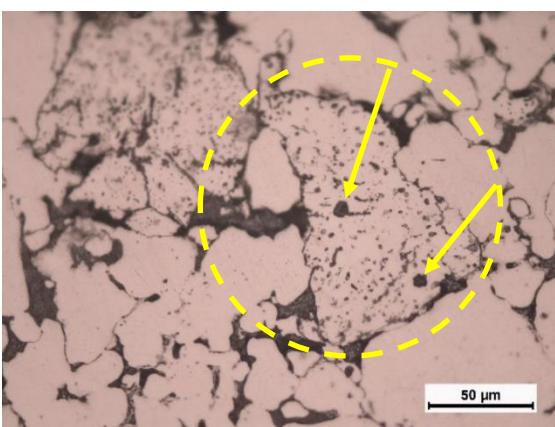
(b) 1,4%C + 3,0% Fofo (50x)



(c) 1,4%C + 3,0% Fofo (100x)



(d) 1,4%C + 3,0% Fofo (500x)



As setas nas imagens (b e c) apontam para as partículas de fofo branco envolta pela matriz ferrosa da amostra, as quais não podem ser vistas na imagem (a) que não contém fofo branco. Já na imagem (d), as setas apontam para nódulos de grafita bem pronunciados nucleados *in situ* dentro da partícula de fofo branco (delimitada pelo círculo amarelo tracejado).

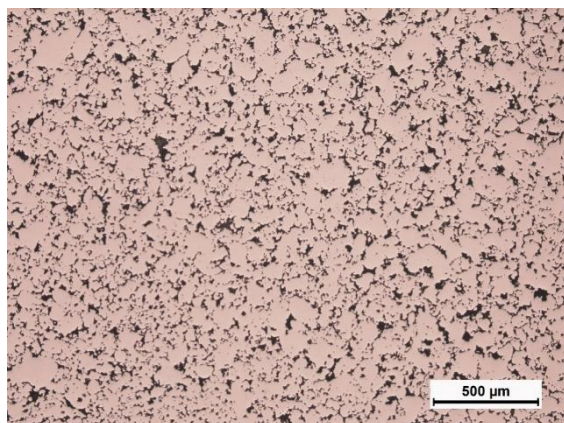
5.2.1.2 Amostras 2,0%C SEM ataque químico

Da mesma forma como elucidado nas amostras com 1,4%C, a Figura 62 apresenta uma sequência de quatro imagens: (a) 2,0%C (50x); (b) 2,0%C + 3,0% Fofo (50x); (c) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x); (d) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x); (e) 2,0%C + 3,0% Fofo (200x); (f) 2,0%C + 3,0% Fofo (200x); (g) 2,0%C + 3,0% Fofo (500x) e; (h) 2,0%C + 3,0% Fofo (1000x).

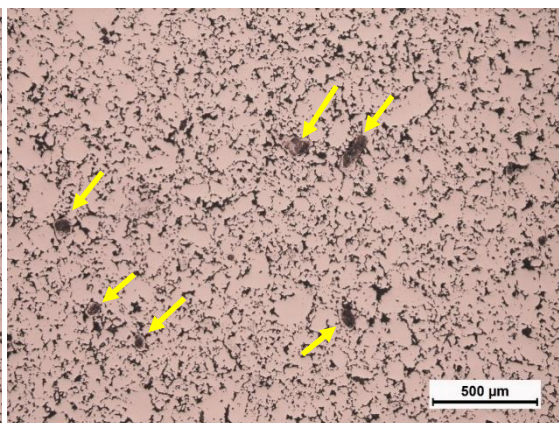
Nesse caso, nota-se que o gradiente de cores entre a matriz e as partículas de fofo branco são mais contrastadas. Enxerga-se também a nucleação de ferrita em torno da grafita decomposta.

Figura 62 - Imagens feitas por (MO) **SEM** ataque químico das amostras sem e com fofo branco: (a) 2,0%C (50x); (b) 2,0%C + 3,0% Fofo (50x); (c) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x); (d) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x); (e) 2,0%C + 3,0% Fofo (200x); (f) 2,0%C + 3,0% Fofo (200x); (g) 2,0%C + 3,0% Fofo (500x) e; (h) 2,0%C + 3,0% Fofo (1000x).

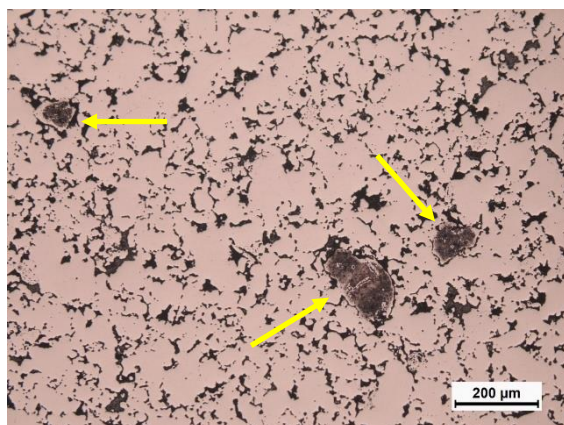
(a) 2,0%C (50x)



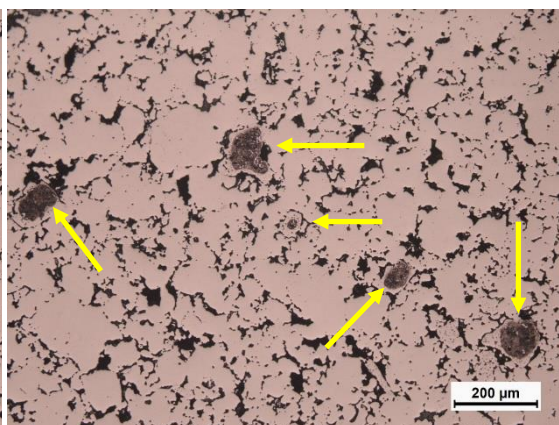
(b) 2,0%C + 3,0% Fofo (50x)



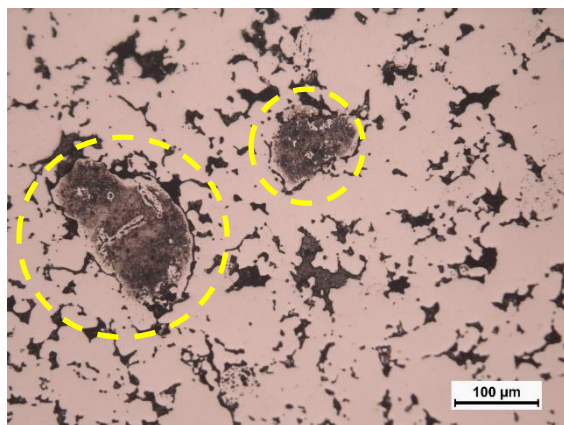
(c) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x)



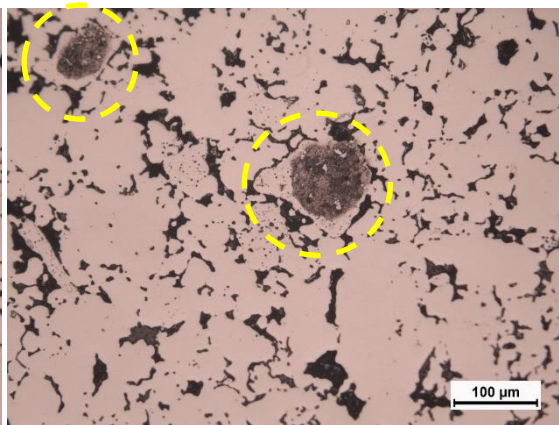
(d) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x)



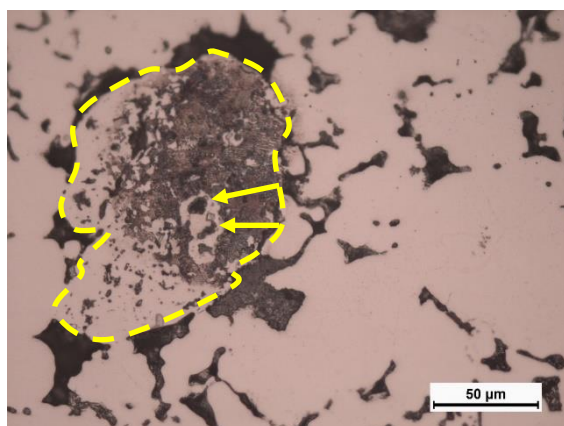
(e) 2,0%C + 3,0% Fofó (200x)



(f) 2,0%C + 3,0% Fofó (200x)



(g) 2,0%C + 3,0% Fofó (500x)



(h) 2,0%C + 3,0% Fofó (1000x)



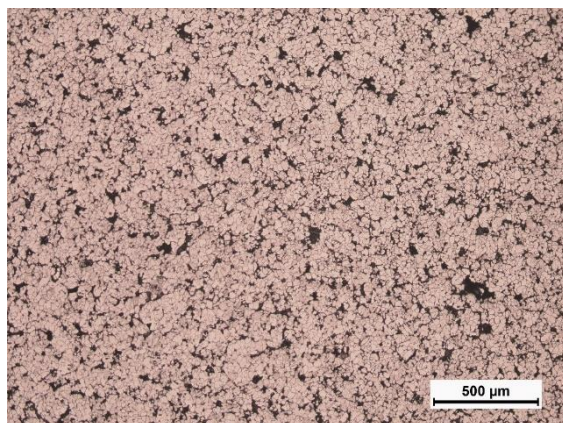
Nesse caso, as partículas de fofó branco são mais aparentes que nas amostras sinterizadas a 950°C (1,4%C + 3,0% Fofó). Essa cor mais escura está associada a estrutura perlítica, a qual dá para visualizar com mais nitidez e clareza nas análises sequenciais de MEV (Figura 68 – h). Um fato atípico a respeito desse contraste é que nessa primeira abordagem as amostras não foram atacadas quimicamente. Mais incomum ainda é o fato da matriz também ser perlítica, como mostra a Figura 64 (com ataque) e aqui não aparecer como aparece nas partículas de fofó branco.

5.2.1.3 Amostras 1,4%C COM ataque químico

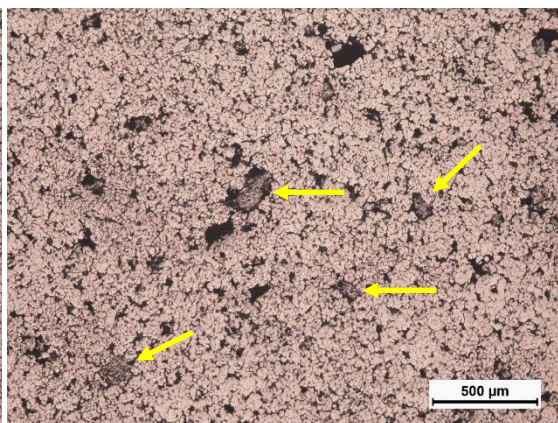
A fim de avaliar a microestrutura nucleada, a Figura 63 mostra os contornos de grãos, assim como a matriz ferrítica predominante, ilhas de perlita e cementita proeutetóide residual nos contornos de grãos. Com o ataque, verifica-se o escurecimento mais pronunciado das partículas de fofó branco, devido a oxidação do carbono/grafita.

Figura 63 - Imagens feitas por (MO) **COM** ataque químico das amostras sem e com fofo branco: (a) 1,4%C (50x); (b) 1,4%C + 3,0% Fofo (50x); (c) 1,4%C (100x); (d) 1,4%C + 3,0% Fofo (100x); (e) 1,4%C (200x); (f) 1,4%C + 3,0% Fofo (200x)

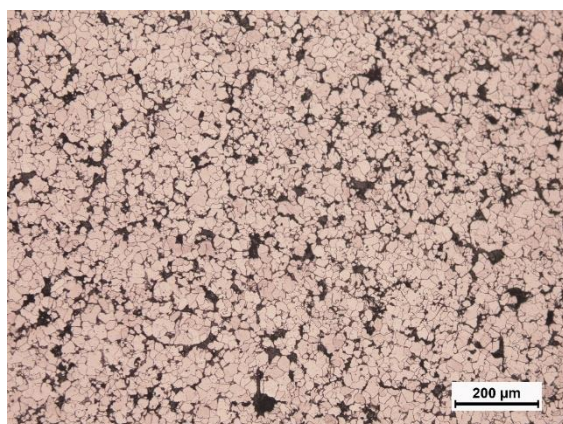
(a) 1,4%C (50x)



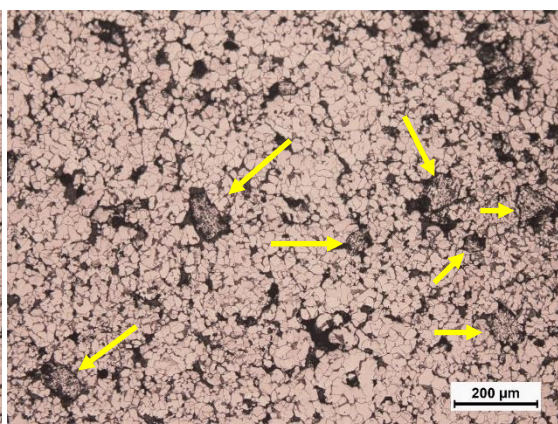
(b) 2,0%C + 3,0% Fofo (50x)



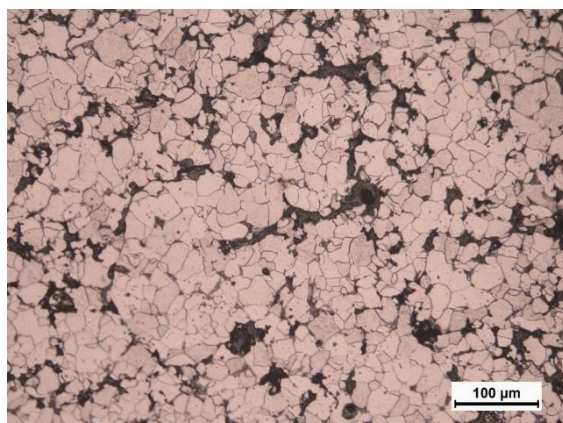
(c) 1,4%C (100x)



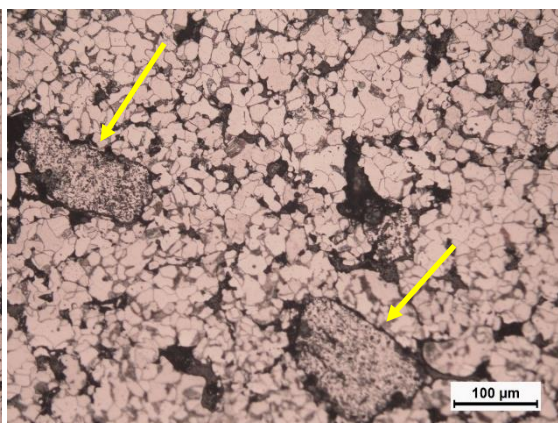
(d) 1,4%C + 3,0% Fofo (100x)



(e) 1,4%C (200x)



(f) 1,4%C + 3,0% Fofo (200x)



As setas indicam as partículas de fofo branco envoltas pela matriz. É perceptível também como o contorno entre as partículas e a matriz são bem pronunciados, o que é

indicativo de baixa eficácia no que tange ao transporte de massa/partição entre ambas as partes durante a sinterização. Em contrapartida, essa situação parece favorecer o aprisionamento de parte do carbono, permitindo que a grafita se precipite e se mantenha retida na partícula de fofo branco. Dessa forma, a porcentagem de carbono colocada na amostra para inibir o processo de dissolução do carbono da partícula para a matriz pode ser reduzida ou até mesmo incorporada outros elementos de liga para a produção de aços resistentes ao desgaste e autolubrificantes concomitantemente.

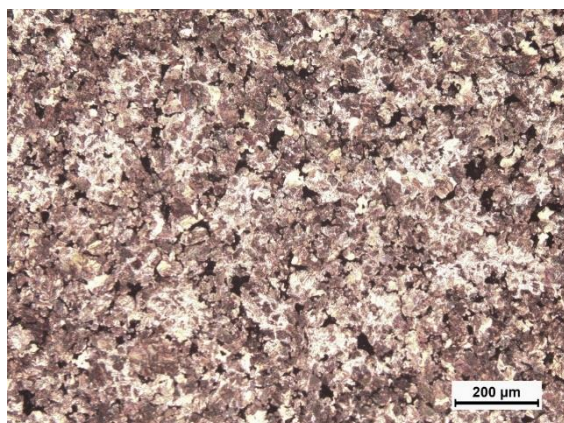
5.2.1.4 Amostras 2,0%C COM ataque químico

Idem ao tópico anterior, porém para esse volume de controle (2,0%C) a matriz é 100% perlítica. Além disso, o ataque químico impossibilita a distinção entre a matriz e as partículas de fofo branco. Nessa amostra a formação de cementita proeutetóide é muito evidente e pronunciada também.

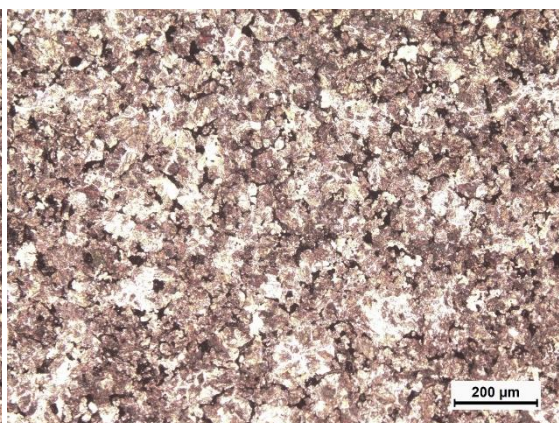
A Figura 64 abaixo apresenta uma sequência de imagens atacadas, sendo: (a) 2,0%C (100x); (b) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x); (c) 2,0%C (200x); (d) 2,0%C + 3,0% Fofo (200x); (e) 2,0%C (500x); (f) 2,0%C + 3,0% Fofo (500x);

Figura 64 - Imagens feitas por (MO) **COM** ataque químico das amostras sem e com fofo branco: (a) 2,0%C (100x); (b) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x); (c) 2,0%C (200x); (d) 2,0%C + 3,0% Fofo (200x); (e) 2,0%C (500x); (f) 2,0%C + 3,0% Fofo (500x).

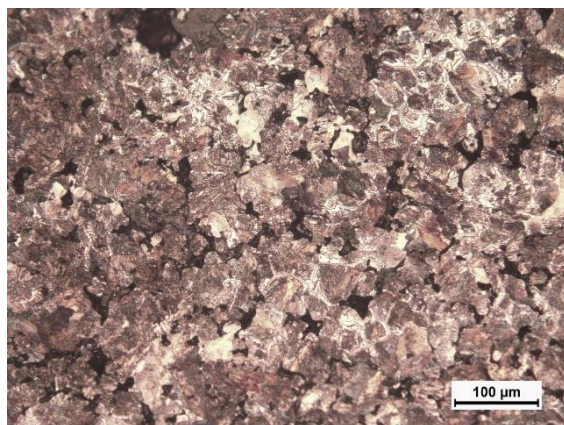
(a) 2,0%C (100x)



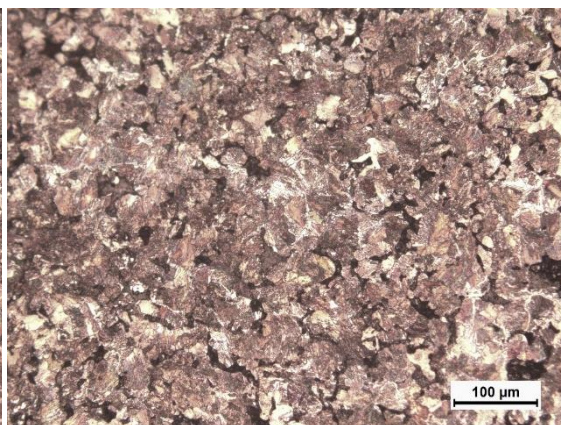
(b) 2,0%C + 3,0% Fofo (100x)



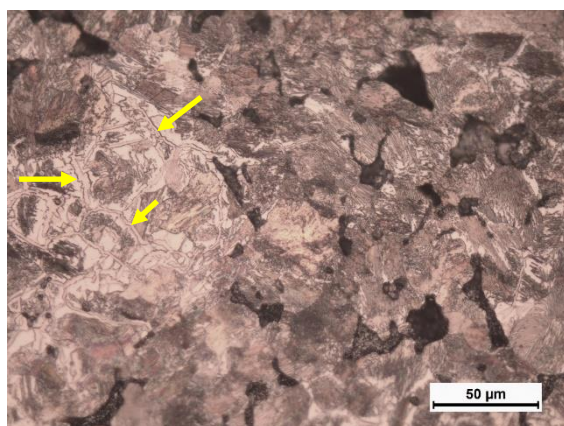
(c) 2,0%C (200x)



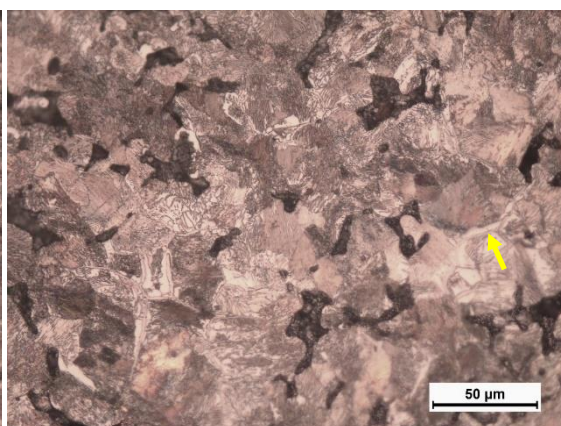
(d) 2,0%C + 3,0% Fofo (200x)



(e) 2,0%C (500x)



(f) 2,0%C + 3,0% Fofo (500x)



O ataque químico não permite a diferenciação entre as amostras com partículas de fofo branco e as amostras apenas com 2,0%C. No entanto, dá para notar a nucleação de cementita proeutetóide (setas amarelas) segregadas nos contornos de grãos nas imagens com 500x de aumento de ambas as amostras (com e sem as partículas de fofo branco).

5.2.2 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

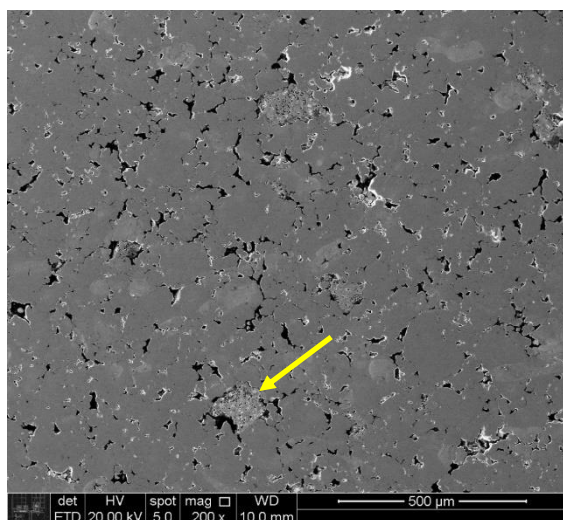
5.2.2.1 Amostras 1,4%C SEM ataque químico

Dada a dificuldade em termos de limitação da MO no que diz respeito ao foco e a magnificação, MEV foi necessária para explorar com mais detalhes os pontos de nucleação da grafita, assim como a dimensão dos nódulos, distribuição e formato. Nota-se que as grafitas nucleadas nas amostras com 1,4%C + 3,0% fofo branco, apresentaram uma forma inusitada, bastante definida e geométrica (cuboides).

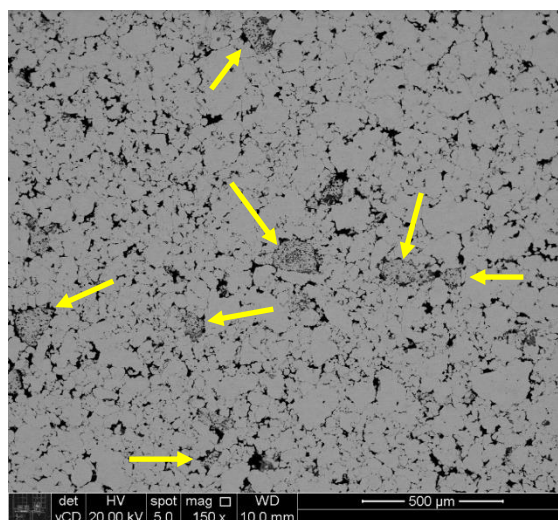
A Figura 65 abaixo mostra as ilhas (partículas de fofo branco) em meio a matriz ferrosa, bem como traz também as grafitas nucleadas dentro dessas partículas em 10 imagens sequenciais.

Figura 65 - Imagens feitas por (MEV) **SEM** ataque químico das amostras somente com fofo branco: (a) 1,4%C (EBS - 200x); (b) 1,4%C + 3,0% Fofo (SE - 150x); (c) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 1.500x); (d) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000x); (e) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000x); (f) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 10.000x); (g) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 1.500x); (h) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 1.000x); (i) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 2.000) e; (j) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000).

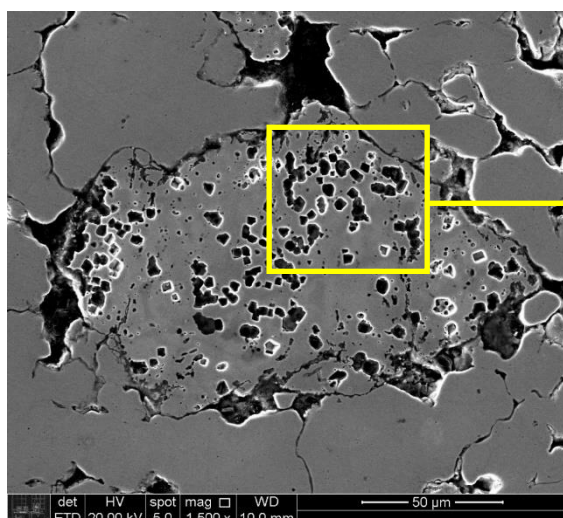
(a) 1,4%C + 3,0% Fofo (200x)



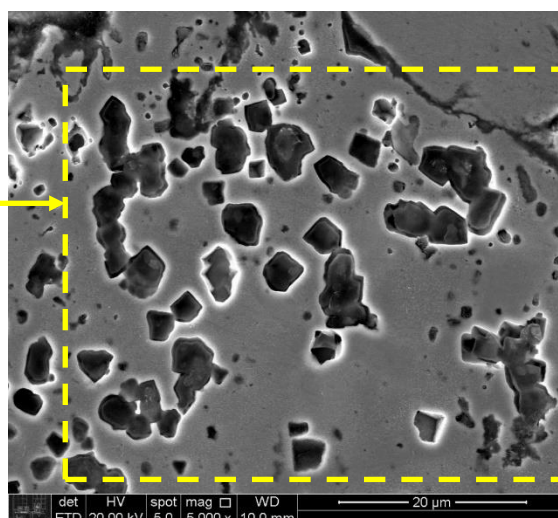
(b) 1,4%C + 3,0% Fofo (150x)



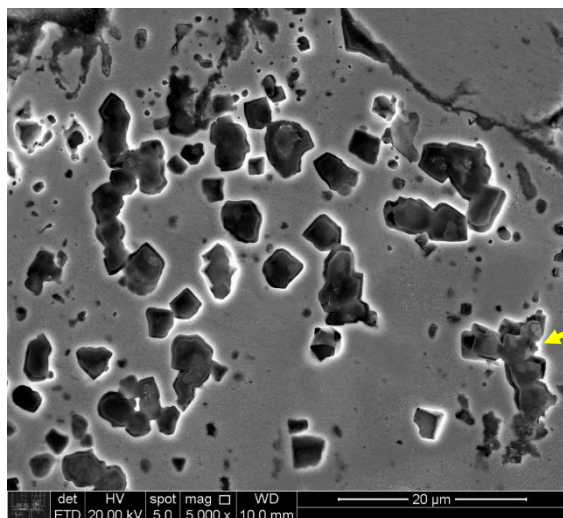
(c) 1,4%C + 3,0% Fofo (1500x)



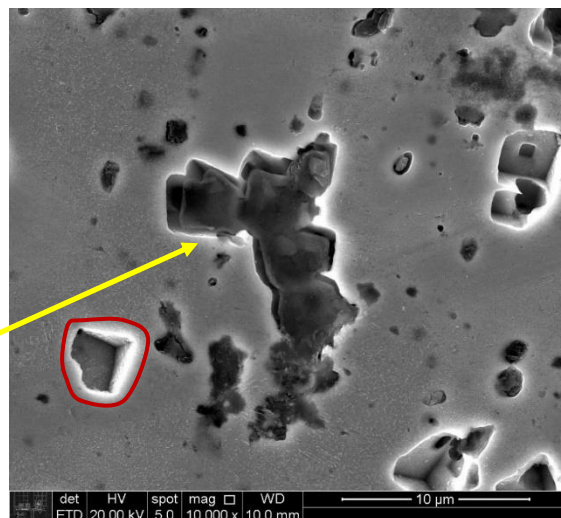
(d) 1,4%C + 3,0% Fofo (5000x)



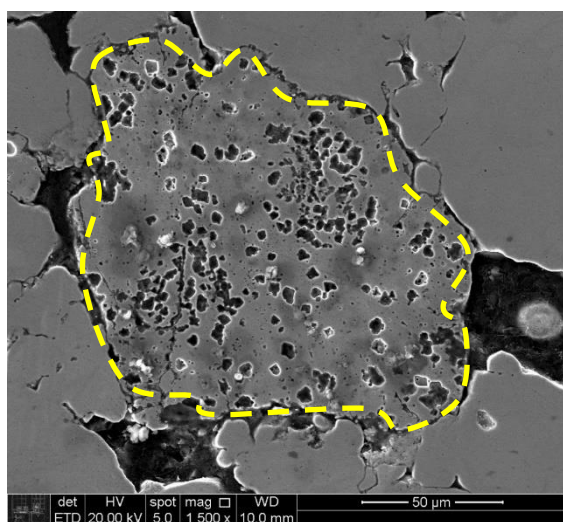
(e) 1,4%C + 3,0% Fofu (5000x)



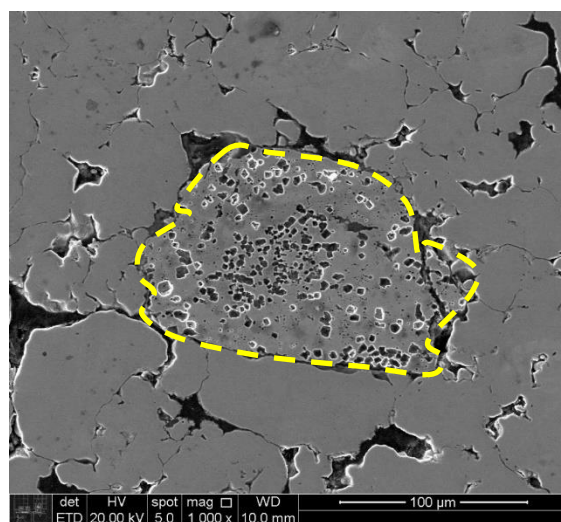
(f) 1,4%C + 3,0% Fofu (10000x)



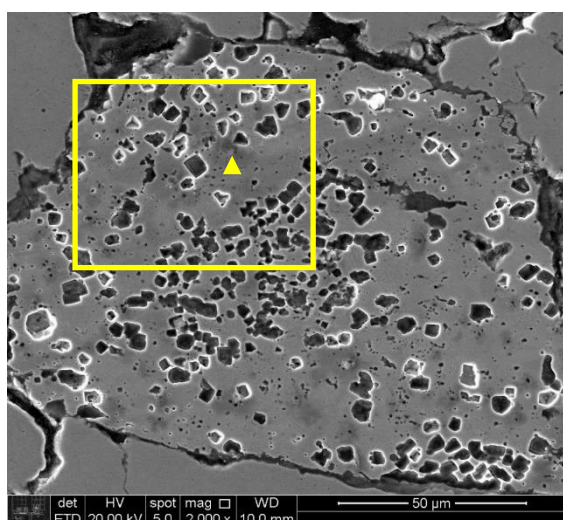
(g) 1,4%C + 3,0% Fofu (1500x)



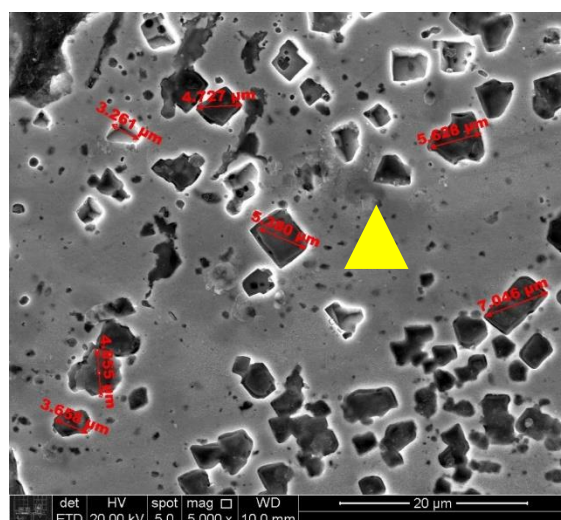
(h) 1,4%C + 3,0% Fofu (1000x)



(i) 1,4%C + 3,0% Fofu (2000x)



(j) 1,4%C + 3,0% Fofu (5000x)



É literal como as grafitas têm formas geométricas bem definidas, embora não apresentem uma distribuição perfeita no que diz respeito a forma. Além disso, as dimensões dos nódulos/cuboides se situam entre 3 a 10 μm e muitos foram expulsos durante a etapa de lixamento e polimento da amostra – imagem (f). Na região delimitada pelo traço vermelho enxerga-se um vazio – imagem (f). Vários outros vazios também são vistos nas outras imagens através do efeito de borda pronunciado.

Dá para notar também nas imagens (g) e (h) que a precipitação da grafita está delimitada somente na partícula de fofo branco e não na matriz. Isso significa que não houve dissolução do carbono (ou se houve, foi muito pouco) contido na partícula para a matriz.

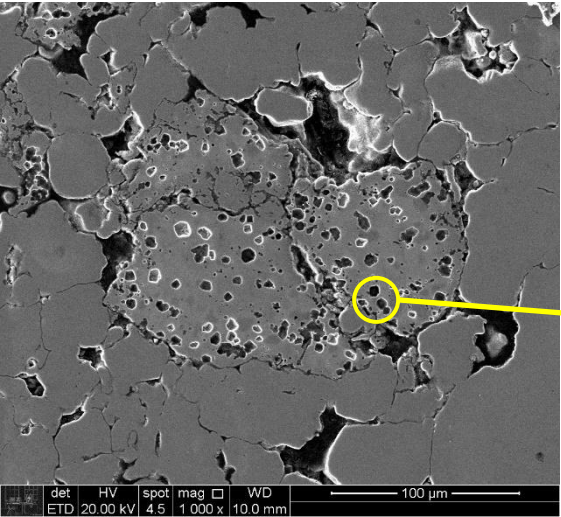
Um aspecto interessante é que a matriz é predominantemente ferrítica, o que é certamente contraditório, pois a quantidade de carbono incorporado as amostras foi de 1,4%C; logo, esperava-se cementita proeutetóide e perlita como matriz. No entanto, de acordo com a dissertação de Cobos (2003), parte do carbono contido nas amostras submetidas a sinterização (1130°C – 60 min – 1 atm) em atmosfera contendo hidrogênio, são fortemente passivas de sofrerem descarbonetação ($\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$) em fornos convencionais por aquecimento via resistência. Ainda, segundo o autor, o valor médio encontrado na sua dissertação foi de 76,9% nos casos da adição de 0,8% de carbono.

Além disso, o teor de carbono dissolvido na matriz pode ser ainda menor, pois dos 23,1% que permaneceram na amostra, há também aquela parcela que fica aprisionada/retida nos poros.

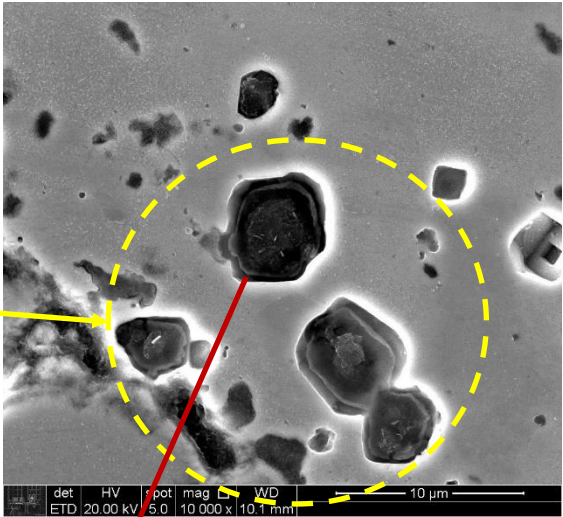
Análise de EDS foram feitas para comprovar a precipitação de grafita, de acordo com os espectros abaixo (Figura 66).

Figura 66 – Análise de EDS feitas nos nódulos de grafita nucleados *in situ*, dentro das partículas de fofo branco.

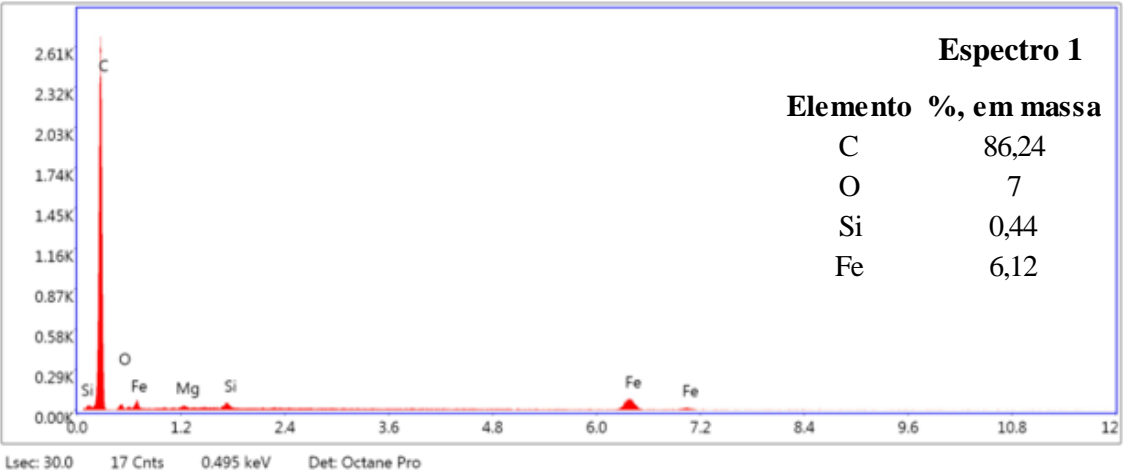
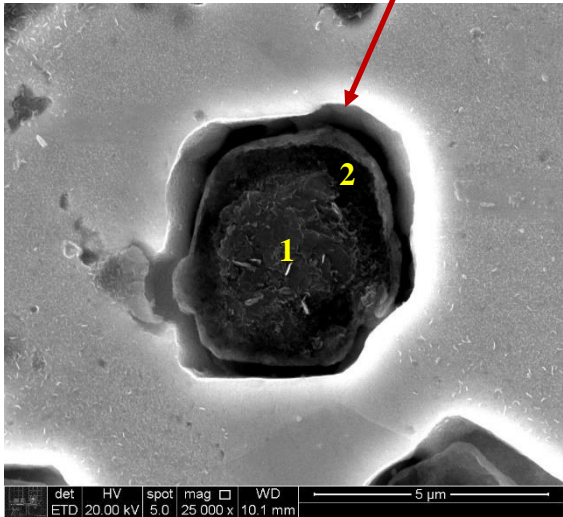
(a) 1,4%C + 3,0% Fofo (1000x)

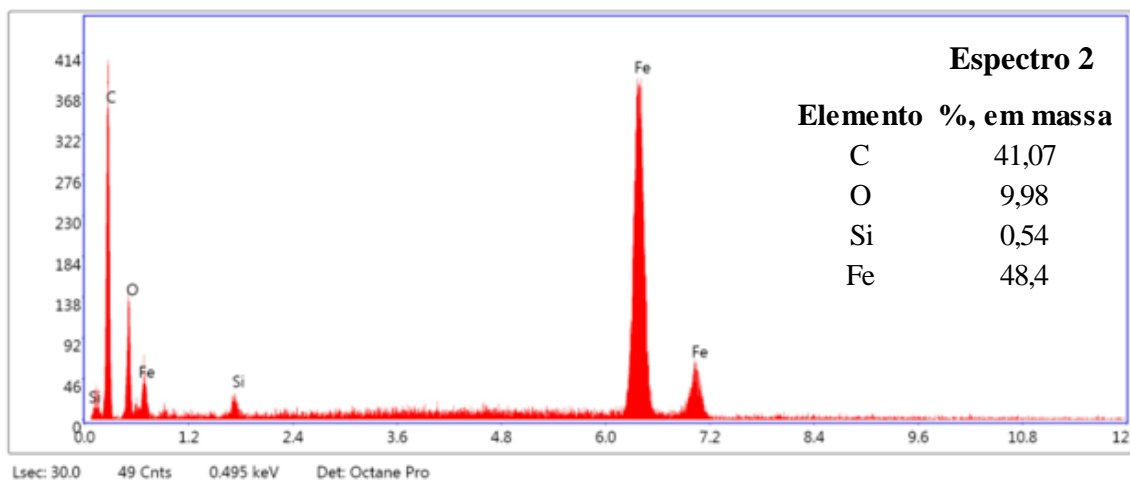


(b) 1,4%C + 3,0% Fofo (10.000x)



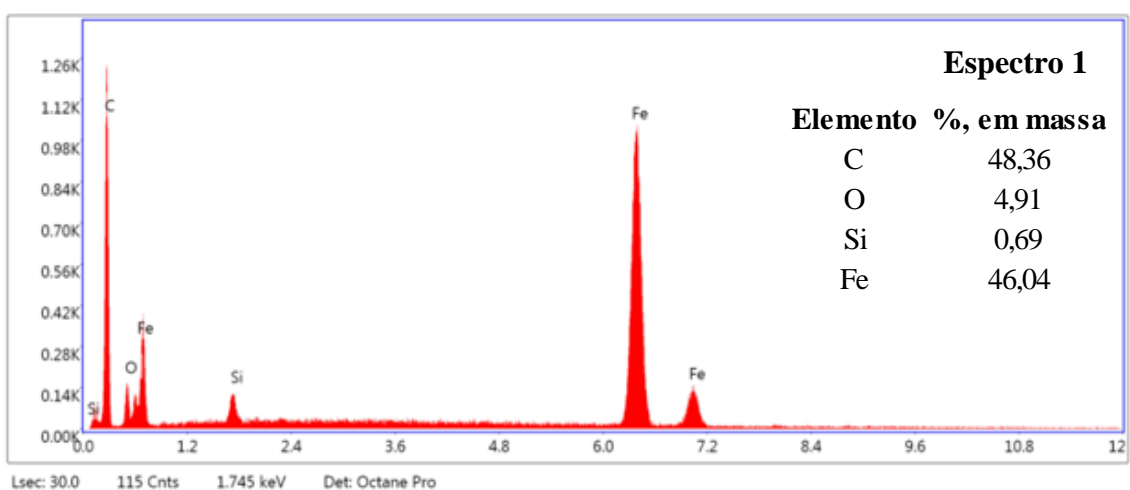
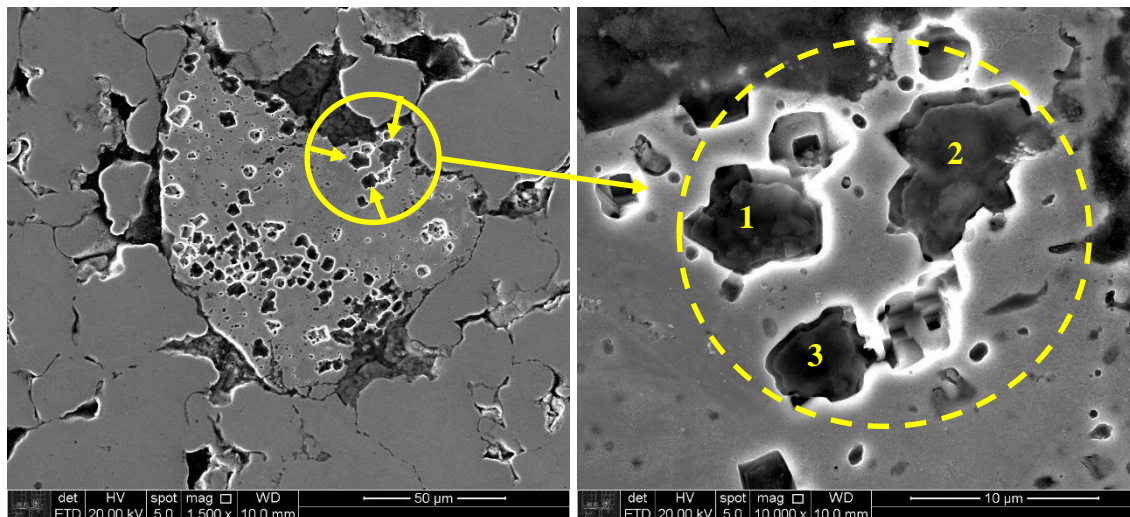
(c) 1,4%C + 3,0% Fofo (25.000x)

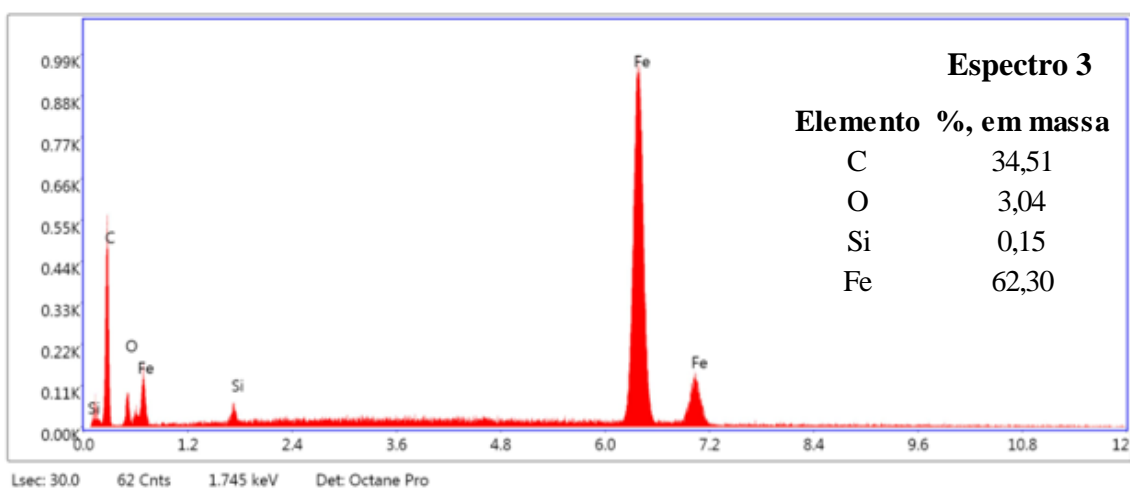
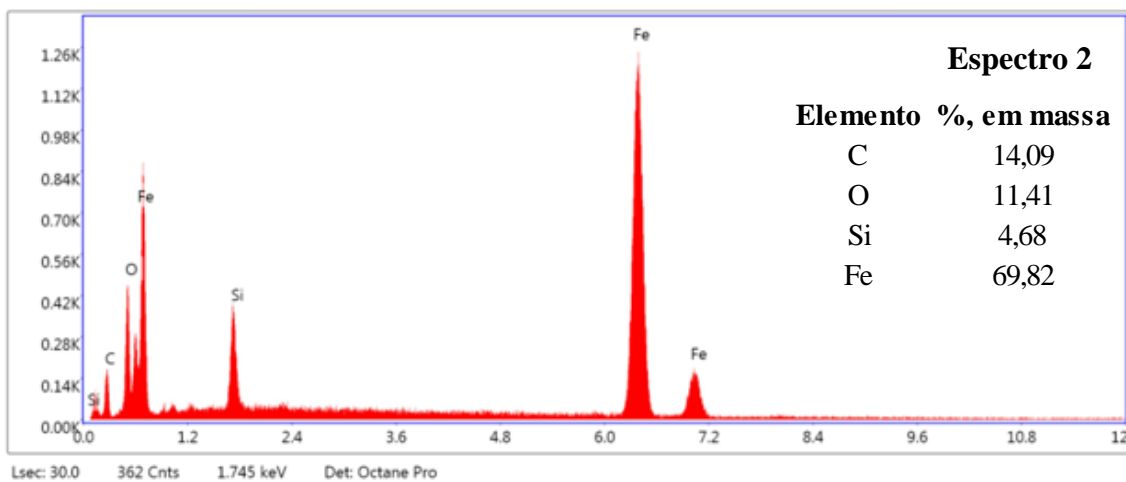




(d) 1,4%C + 3,0% Fofo (1.500x)

(e) 1,4%C + 3,0% Fofo (10.000x)



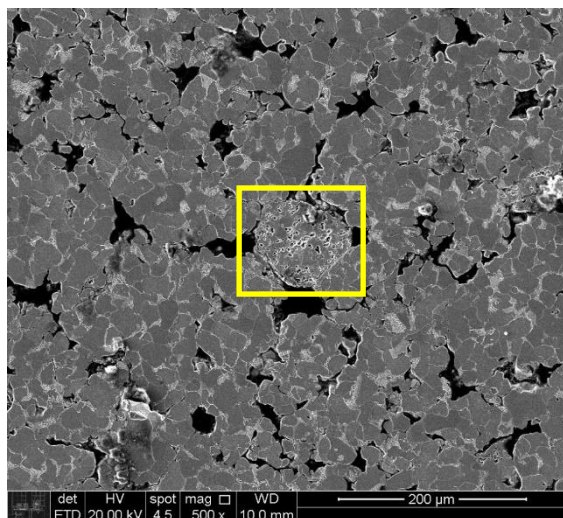


5.2.2.2 Amostras 1,4%C COM ataque químico

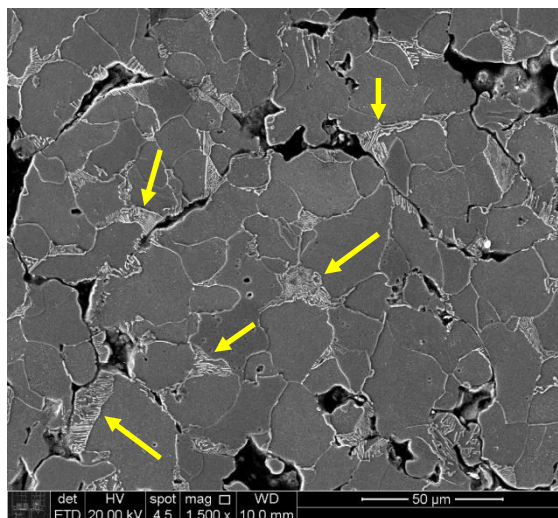
Da mesma forma como fora feita nas análises por MO, fez-se também análises via MEV (Figura 67) para avaliar com mais cuidado as microestruturas formadas, como a fase predominante, o espaçamento interlamelar perlítico e a cementita proeutetóide.

Figura 67 - Imagens feitas por (MEV) **COM** ataque químico das amostras somente com fofo branco: (a) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 500x); (b) 1,4%C + 3,0% Fofo (EBS - 1.500x); (c) 1,4%C (EBS - 500x); (d) 1,4%C (EBS - 1.500x);

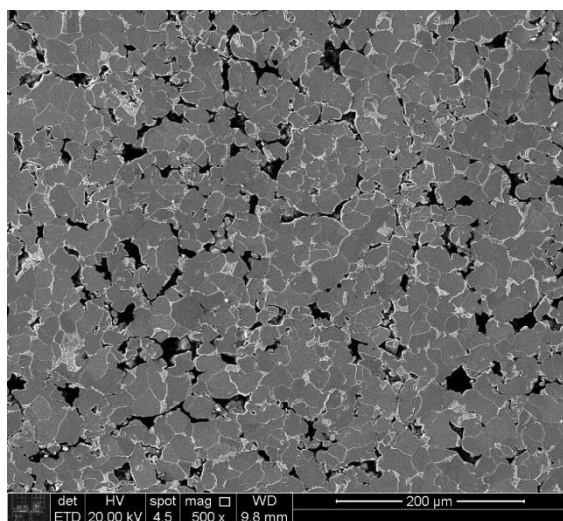
(a) 1,4%C + 3,0% Fofo (500x)



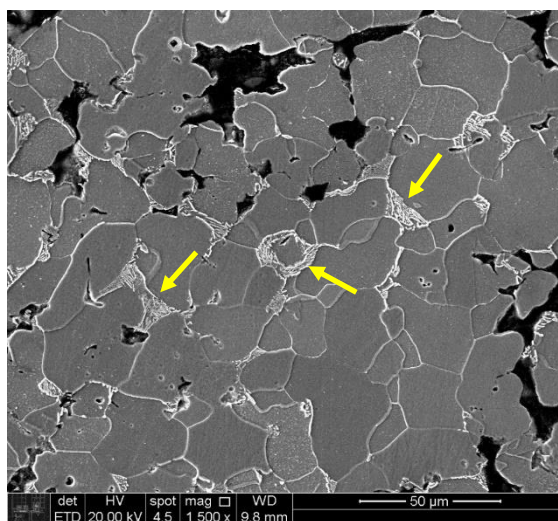
(b) 1,4%C + 3,0% Fofo (1.500x)



(c) 1,4%C (500x)



(d) 1,4%C (1.500x)



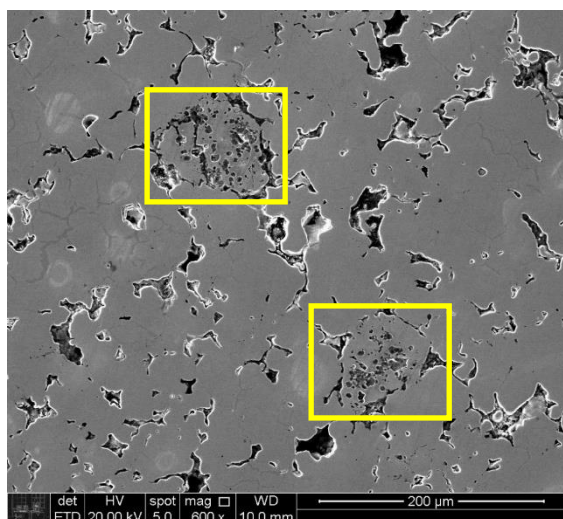
A área [quadrado amarelo – imagem (a)] mostra a partícula de fofo branco em meio a matriz de ferro comercialmente puro, A705. Já as setas indicam a formação da estrutura perlítica em meio a fase ferrítica predominante. Essa predominância da fase ferrítica é indicativo de que houve descarbonetação suficiente durante a sinterização para deslocar a concentração de carbono para patamares menores que 0,4% de carbono, dada a preponderância de fase ferrítica nucleada observada nas imagens.

5.2.2.3 Amostras 2,0%C SEM ataque químico

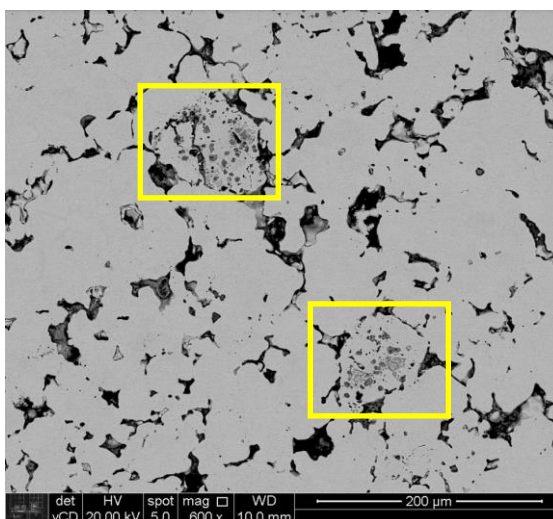
Na Figura 68 nota-se como os nódulos de grafita são pouco definidos em relação aos nódulos das amostras com 1,4%C.

Figura 68 - Imagens feitas por (MEV) **SEM** ataque químico das amostras somente com fofo branco: (a) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 600x); (b) 2,0%C + 3,0% Fofo (SE - 600x); (c) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 1.500x); (d) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 2.500x); (e) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 1.500x); (f) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000x); (g) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000x); (h) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 10.000x); (i) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 1.500x) e; (j) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 10.000x);

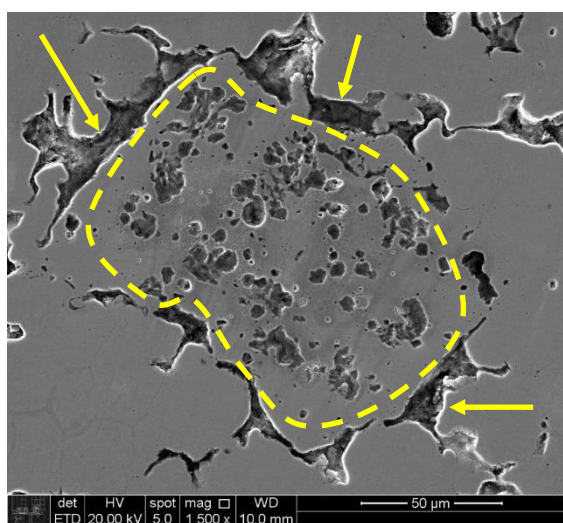
(a) 2,0%C + 3,0% Fofo (600x)



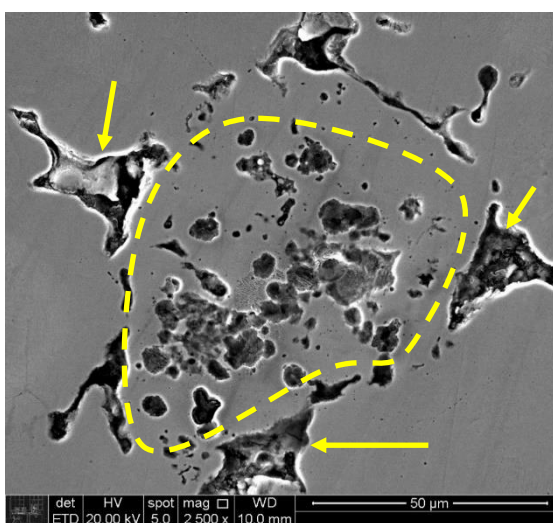
(b) 2,0%C + 3,0% Fofo (600x)



(c) 2,0%C + 3,0% Fofo (1.500x)



(d) 2,0%C + 3,0% Fofo (2.500x)

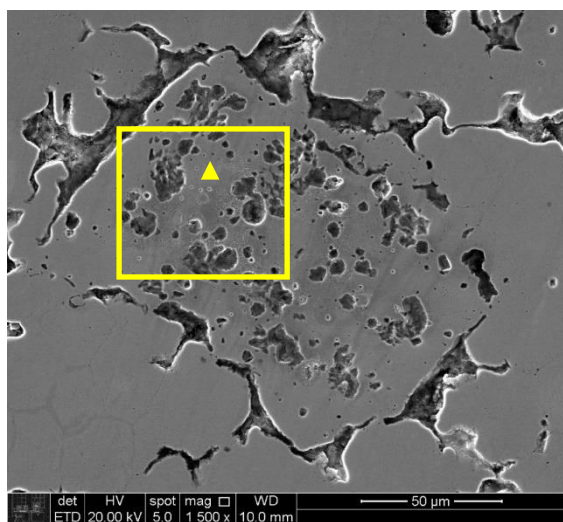


Nas imagens (a), (b), (c) e (d), nota-se um emaranhado de grafita (delimitação amarela tracejada), pouco definida e nebulosa, salvo para alguns pontos aleatórios

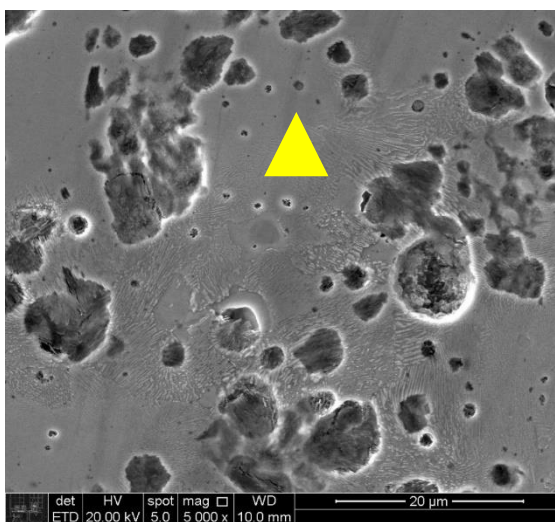
distribuídos no interior da partícula de fofo branco. Já as setas amarelas indicam os *gaps* ou poros em torno das partículas e a matriz.

Assim, percebe-se que para esse perfil de temperatura e tempo, a decomposição do carboneto de ferro encara uma transição, uma vez que coexistem dois tipos de estrutura do carbono: estrutura turbostrática (nódulos isolados) e estrutura amorfa (maior parte da grafita - emaranhado).

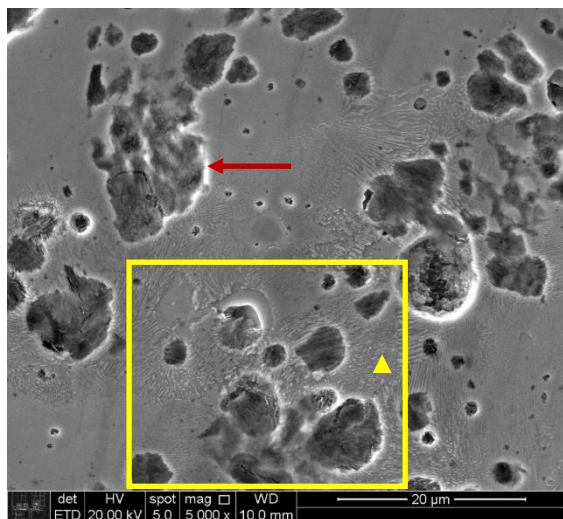
(e) 2,0%C + 3,0% Fofo (1.500x)



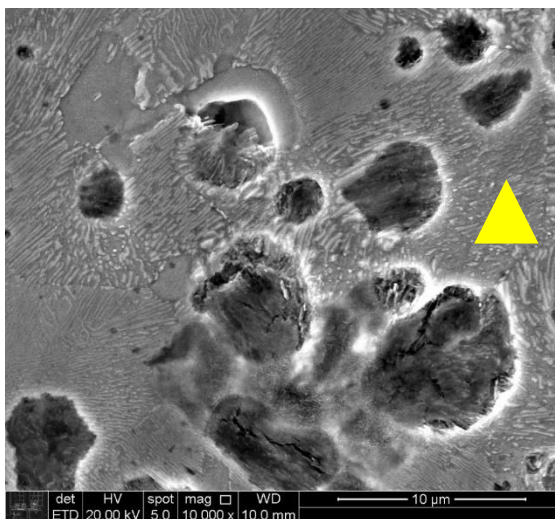
(f) 2,0%C + 3,0% Fofo (5.000x)



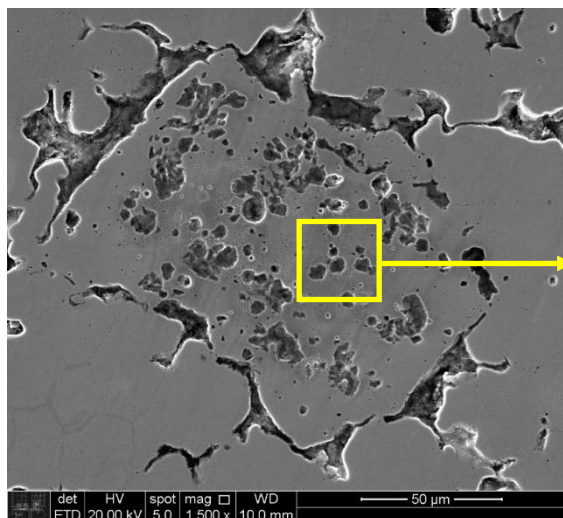
(g) 2,0%C + 3,0% Fofo (5.000x)



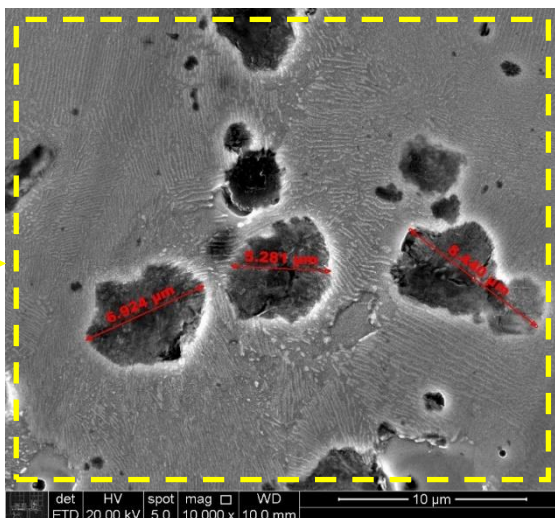
(h) 2,0%C + 3,0% Fofo (10.000x)



(i) 2,0%C + 3,0% Fofó (1.500x)



(j) 2,0%C + 3,0% Fofó (10.000x)



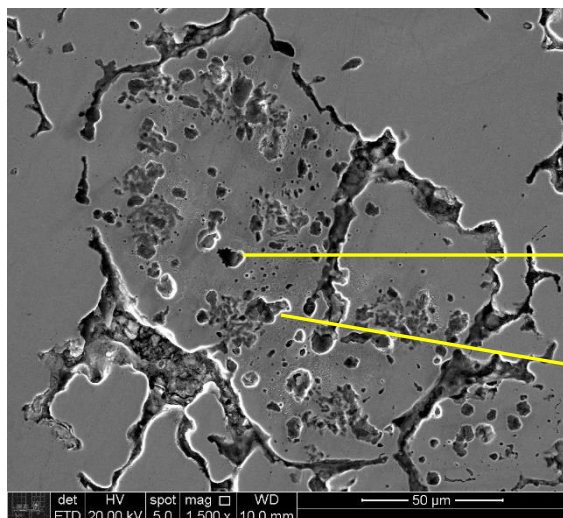
Nessas amostras os nódulos de grafita isolados também têm as mesmas medidas que as amostras com 1,4%C, ou seja, menores que 10 µm. É interessante notar também que a matriz das partículas de fofó branco são perlíticas e que em alguns nódulos – imagem (h) – vê-se a estrutura ferrítica (estabilizada pelo Si) contornando a grafita.

No que tange ao fenômeno de descarbonetação da matriz, aqui também ocorreu, porém a quantidade de carbono permaneceu acima do eutetóide dada a predominância da matriz perlítica e do surgimento da cementita proeutetóide. Já para as partículas de fofó branco, a ocorrência da estrutura perlítica é consequência apenas da estabilidade da cementita a altas temperaturas. Logo, a fração molar de carboneto dissociado é muito menor em relação as amostras sinterizadas a 950°C.

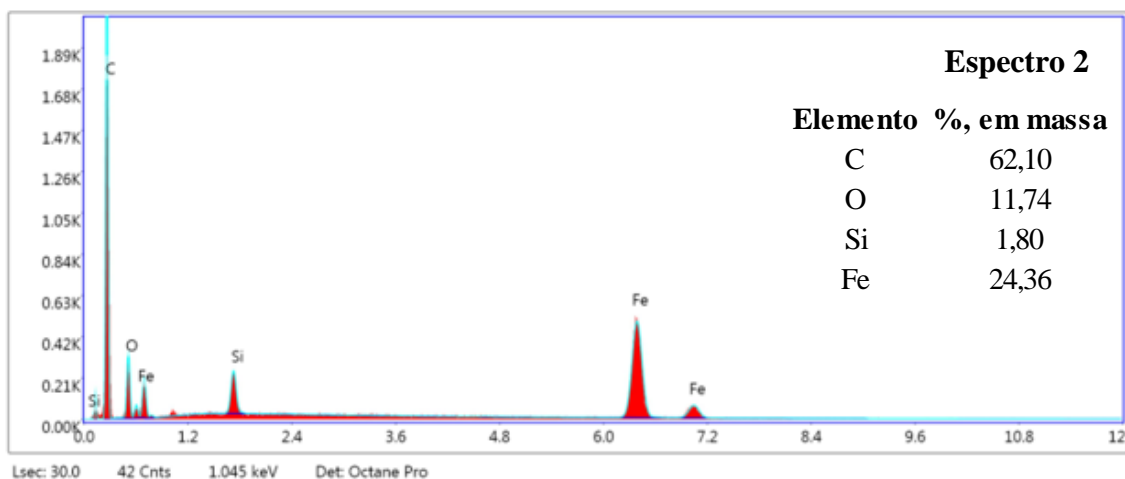
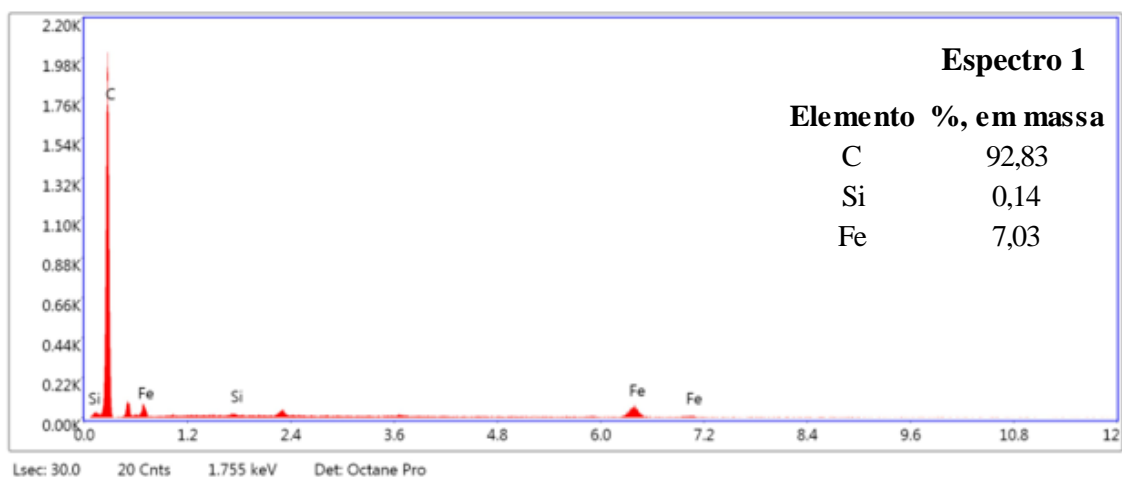
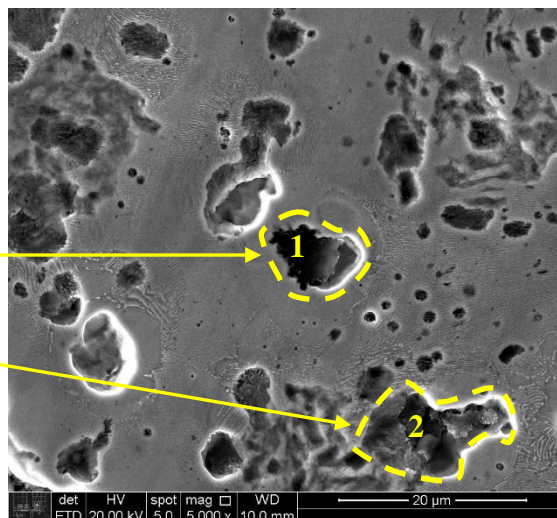
Análise de EDS também foram feitas para comprovar a precipitação das grafitas, de acordo com os espectros abaixo (Figura 69).

Figura 69 – Análise de EDS feitas nos nódulos de grafita nucleadas *in situ*, dentro das partículas de fofo branco.

(a) 2,0%C + 3,0% Fofo (1.500x)



(b) 2,0%C + 3,0% Fofo (5.000x)

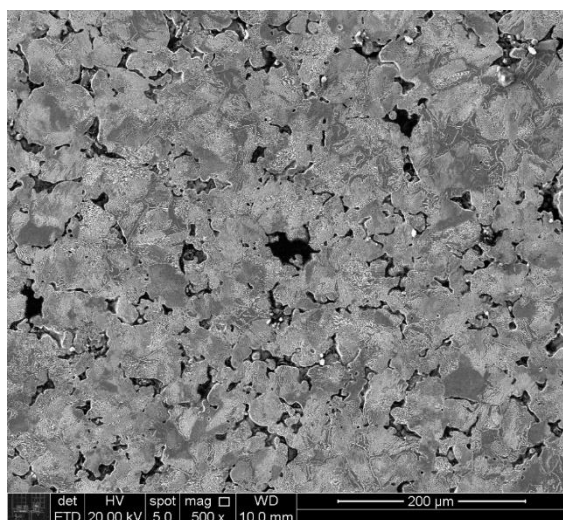


5.2.2.4 Amostras 2,0%C COM ataque químico

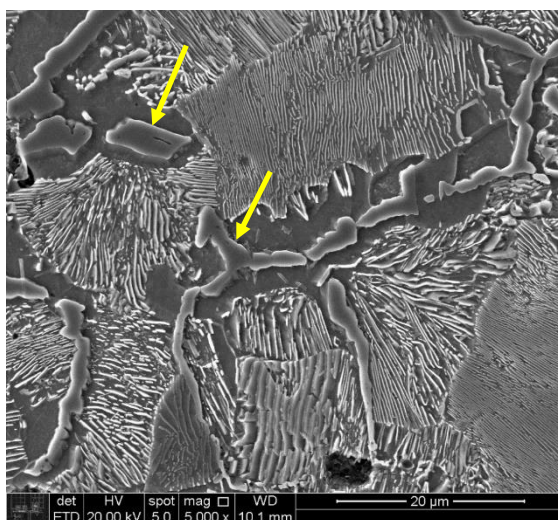
Com o ataque químico, assim como nas imagens feitas por MO, torna-se muito difícil localizar as partículas de fofo branco, pois toda a amostra apresenta predominância da estrutura perlítica (Figura 70).

Figura 70 - Imagens feitas por (MEV) **COM** ataque químico das amostras somente com fofo branco: (a) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 500x); (b) 2,0%C + 3,0% Fofo (EBS - 5.000x); (c) 2,0%C (EBS - 500x); (d) 2,0%C (EBS - 5.000x);

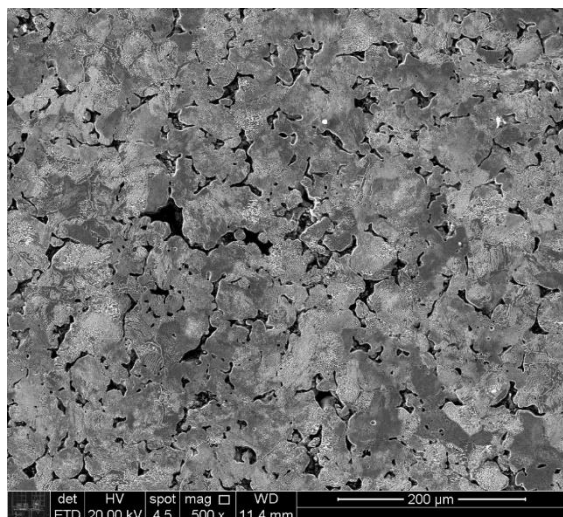
(a) 2,0%C + 3,0% Fofo (500x)



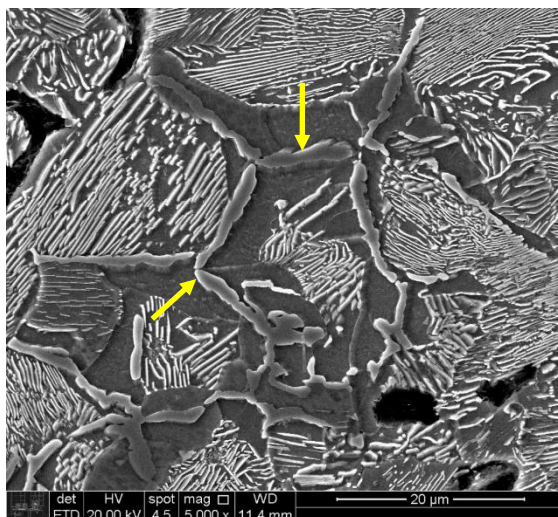
(b) 2,0%C + 3,0% Fofo (5.000x)



(c) 2,0%C (500x)



(d) 2,0%C (5.000x)



As setas indicam os veios de cementita proeutetóide nucleados nos contornos de grãos.

A fim de equiparar as duas estruturas gráficas nucleadas (**em forma de cuboides** - bem definidas e **amorfa** – emaranhado e sobrepostas) supõe-se que parte da construção da grafita esteja associada ao equilíbrio termodinâmico da cementita. Pois bem, considerando-se que a fusão da liga ferro-carbono envolve o equilíbrio $\text{Fe}_3\text{C} \leftrightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$, e sendo a cementita um composto endotérmico, temperaturas crescentes deslocam o equilíbrio no sentido de aumentar a concentração de Fe_3C e, portanto, desfavorece a nucleação dos nódulos perfeitos de grafita. Todavia, essa parece ser uma condição ideal e fronteira de equilíbrio, cuja nucleação dos nódulos é estruturada com tendências randômicas, isto é, a relação ID/IG se traduz numa grafita amorfa a turbostrática. Basicamente nessa situação o equilíbrio está ligeiramente deslocado para a direita, porém ainda é passivo de flutuações termodinâmicas, o que justifica o aparecimento de grafitas turbostráticas nas amostras sinterizadas a 1120°C e com 2,0%C, como mostram as análises por ER na sequência (Figura 72). Nesse patamar de temperatura, a esmagadora maioria dos nódulos de grafita avaliados por ER apresentaram uma densidade de bandas D e G alargadas e muito pouco definidas.

No entanto, para as amostras sinterizadas a 950°C com 1,4%C essa transição não ocorre, isto é, não há emaranhados de grafita transientes entre o estado amorfo a turbostrático, mas sim uma definição/delimitação nítida e perfeita. Nesse caso, os argumentos referentes a reação de formação da cementita como composto endotérmico são bastantes satisfatórios, pois a reação no sentido contrário (reação exotérmica) é fortemente favorecida em baixas temperaturas. Logo, a decomposição do carboneto em $3\text{Fe} + \text{C}$ é o caminho de menor energia, o que explica também o surgimento da matriz ferrítica em sua totalidade nas partículas de fofo branco.

Quanto à forma icônica de cuboides, sem dúvidas, em parte, está associada a temperatura de sinterização, visto que as amostras utilizadas em ambos os experimentos são derivadas da mesma população de fofo branco adquirida. No entanto, sugere-se ainda que possa ter havido um conjugado de fatores interdependentes, como a composição química do fofo branco e o tempo de processamento que responde a esses aspectos nesses patamares de temperatura.

5.2.3 Análises de espectroscopia Raman (ER)

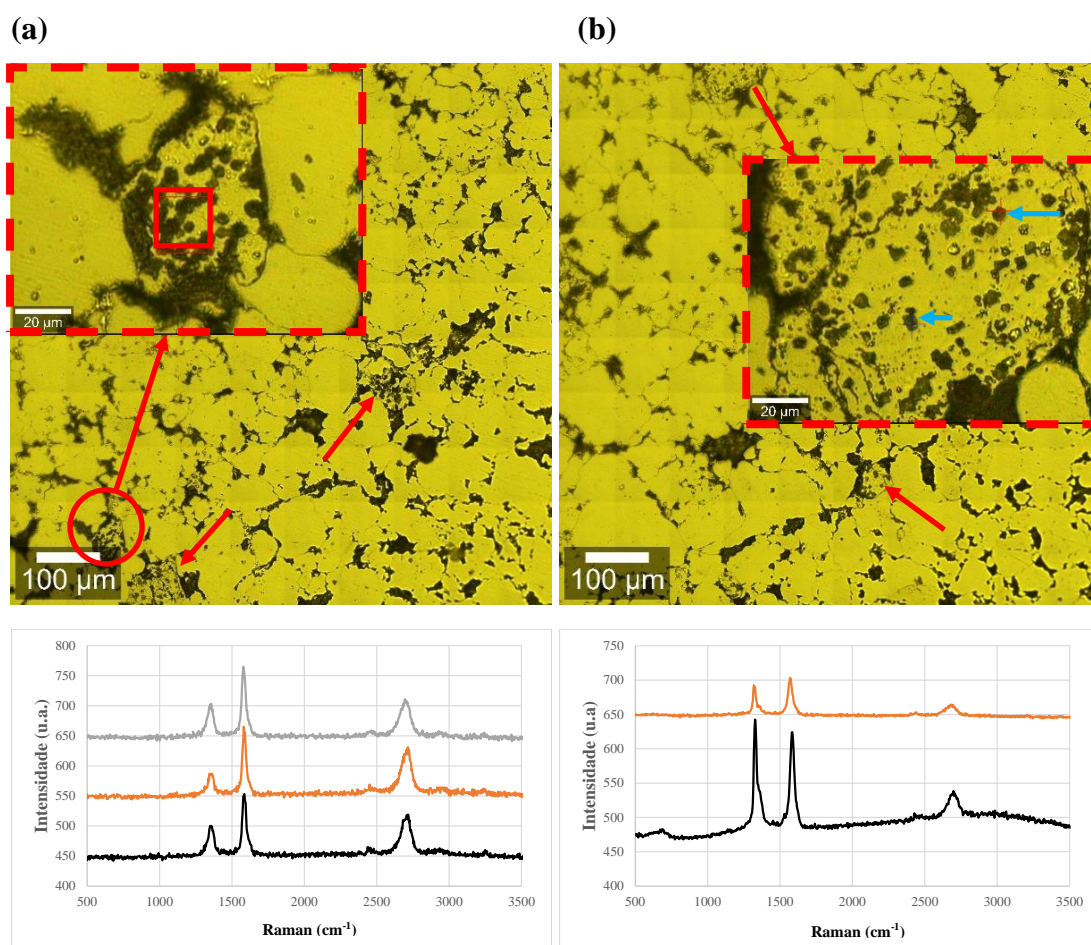
Análises por (ER) apontaram a nucleação de grafita *in situ* com valores de ID/IG variando de 0,815 a 1,004 para as amostras com 1,4%C. De acordo com a literatura, esses

resultados remetem a estrutura turbostrática, a qual é representada e conhecida pela estruturação deficiente e desalinhada dos planos basais (evidência pronunciada pela banda D). Por outro lado, nas amostras contendo 2,0%C os espectros identificaram a nucleação de grafita amorfa com valores de ID/IG de 1,571. Essa forma pode ser ainda mais interessante e promissora (em termos tribológicos), pois as interações entre os planos basais são assimétricas, logo a força de cisalhamento necessária para escorregar as camadas de grafeno é muito menor ou quase inexistente.

5.2.3.1 Amostras 1,4%C

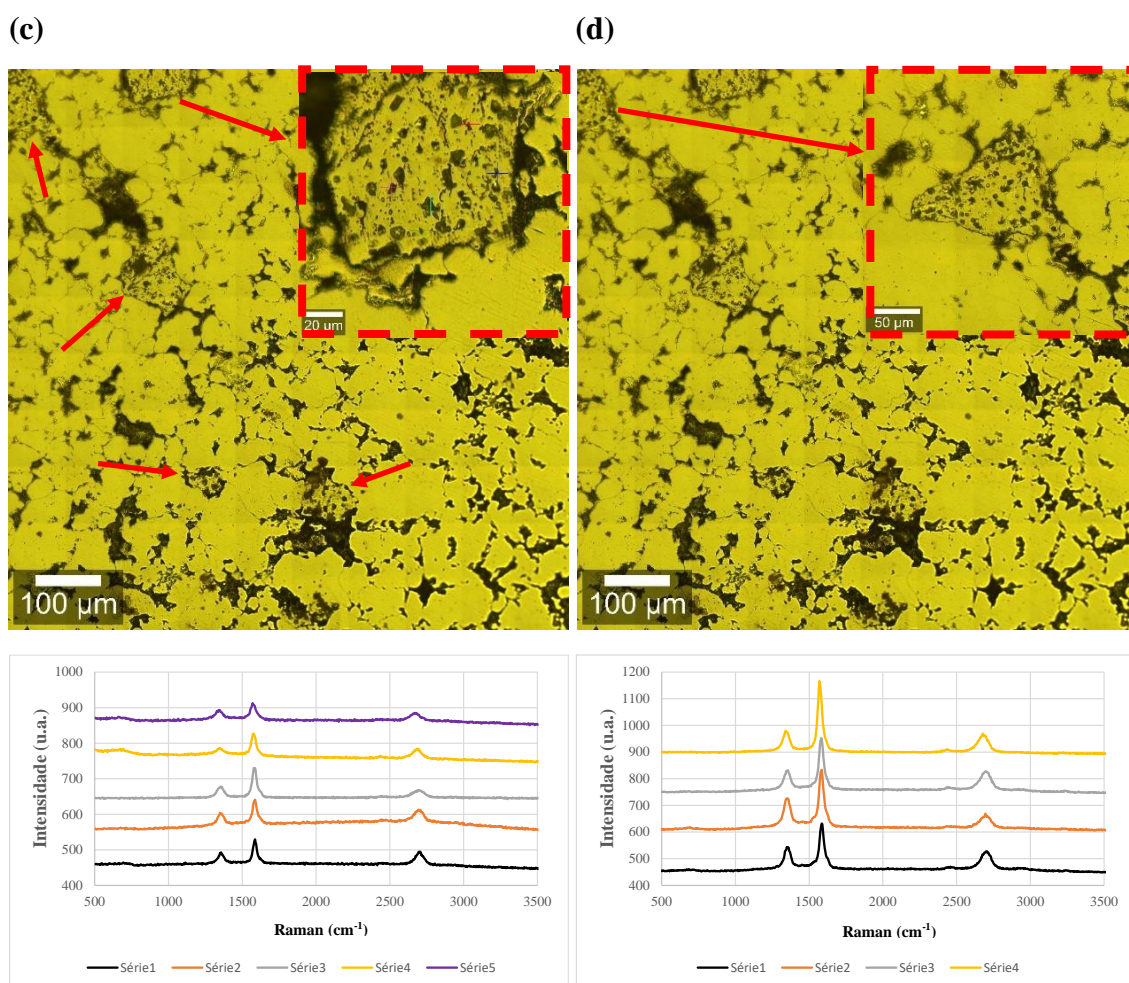
Através do mapeamento da amostra, selecionou-se as regiões de interesse (regiões das partículas de fofo branco) e fez-se as análises aleatoriamente de modo pontual e por uma área definida, conforme Figura 71 abaixo.

Figura 71 - Análises por espectroscopia Raman das amostras com 1,4%C seguido dos seus respectivos espectros.



Nota-se que os picos são bem definidos e estreitos, porém com certa flutuação no espectro preto da imagem (b). Essa flutuação a partir da banda G (ligeira ondulação) é também indicativo de grafita turbostrática, respaldada e validada pela banda D pronunciada e superior em relação a banda G.

A média da relação ID/IG é de 0,885 com desvio padrão de 0,022 para os espectros em (a) e 1,004 com desvio padrão de 0,036 para os espectros em (b).



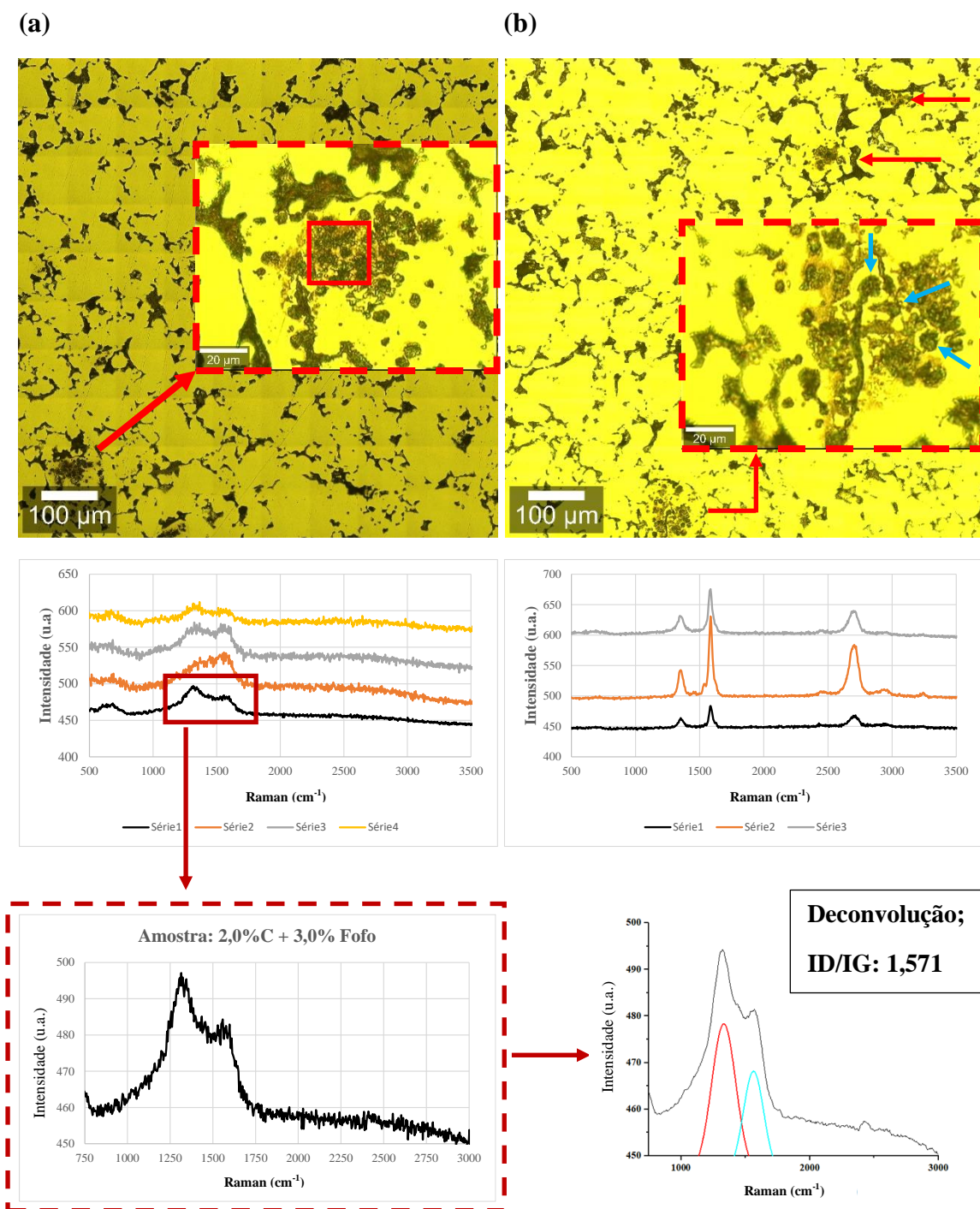
Da mesma forma que os espectros anteriores, observa-se uma constância em termos dos picos aparentes (D, G e 2D), relação de altura entre eles, largura das bandas e linearidade.

A média da relação ID/IG é de 0,930 com desvio padrão de 0,022 para os espectros em (c) e 0,815 com desvio padrão de 0,053 para os espectros em (d).

5.2.3.2 Amostras 2,0%C

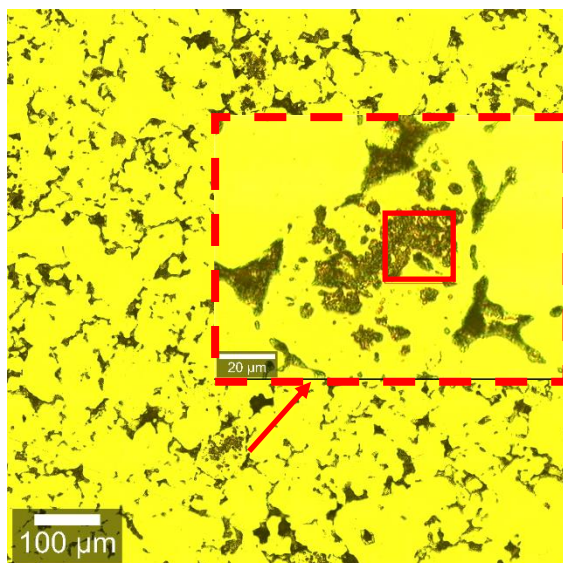
Nas amostras com 2,0% de carbono a grafita nucleada *in situ* apresenta um aspecto entre a estrutura turbostrática e amorfa. Mais amorfa que turbostrática. Em alguns pontos em específico, com baixa densidade de grafita, onde a grafita se encontra mais isolada e definida aparentemente, a estrutura é turbostrática. Na Figura 72 é mostrado as áreas escolhidas e mapeadas, bem como as grafitas aleatórias (células eutéticas perfeitamente visíveis) e conseguintes espectros.

Figura 72 - Análises por espectroscopia Raman das amostras com 2,0%C seguido dos seus respectivos espectros.

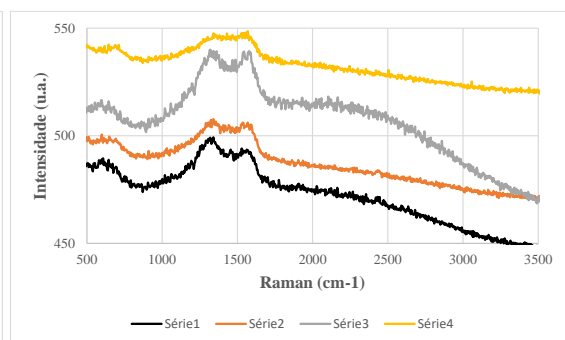
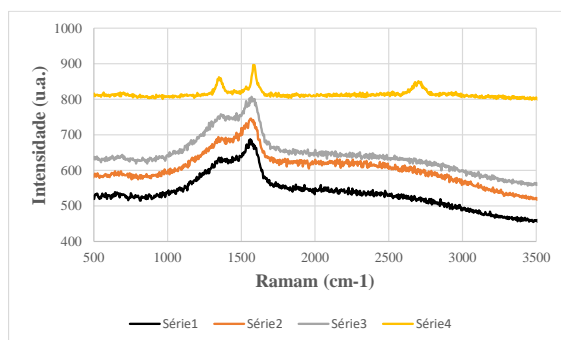
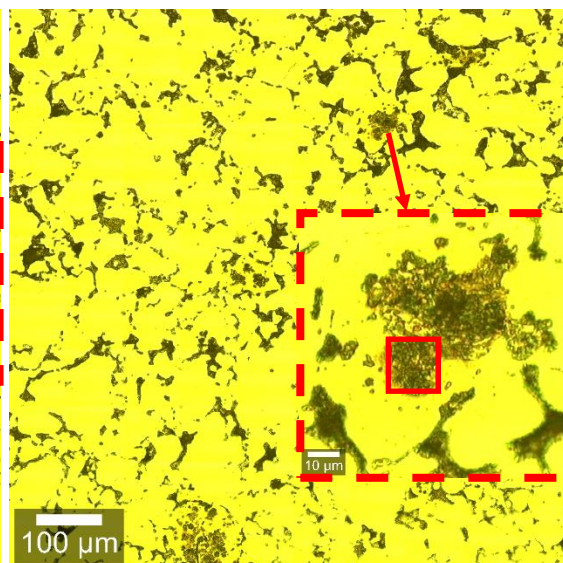


Por esses espectros dá para notar a diferença em termo de análises do emaranhado de grafitas – imagem (a), e das grafitas (células eutéticas) bem definidas e pontuais – imagem (b) – setas azuis. A média da relação ID/IG é de 0,908 com desvio padrão de 0,056 para os espectros em (b) e 1,571 para o espectro explorado e apresentado em (a).

(c)



(d)



De acordo com os espectros em (c), as grafitas são amorfas, salvo um ponto que tem aspecto turbostrático, evidenciado pelo espectro amarelo. Por outro lado, os espectros da imagem (d), embora apresente amorfismo, o grau de amorfismo parece ser superior ao grau de amorfismo da área analisada na imagem (c). É perceptível como os espectros sofrem oscilações e tendem a puxar a banda D para maiores intensidades.

6 CONCLUSÃO

Fase [1] -

- À medida que a concentração de boro aumenta na amostra, menor é a eficácia do processo de sinterização, e, portanto, mais porosa, frágil e fraca a amostra se torna;
- O nitrogênio gasoso puro utilizado como atmosfera de proteção no processo de sinterização não foi dissociado em nitrogênio atômico como precursor necessário para difundir no corpo de prova e reagir com o ferro ou com o boro; não é descartada a hipótese de que uma parcela muito pequena do gás tenha se dissociado, mesmo o gás sendo formado quase que inteiramente de moléculas diatômicas; também não é descartada a hipótese de formação residual de BN amorfo;
- No processo de sinterização, houve apenas a nucleação significativa de Fe_2B nas amostras com 3,0%B e 5,0%B;
- Em ambas as amostras (somente sinterizada e sinterizada seguida da nitretação a gás) não foi identificado picos nas análises de DRX de BN cristalino;
- Nas amostras nitretadas a nucleação de nitretos de ferro acontece substancialmente apenas para duas concentrações de boro, de acordo com as análises de DRX: 0,0%B e 1,0%B; nessas amostras, as agulhas de nitreto são claramente visualizadas nas imagens por MO, assim como a camada branca segregada nos contornos de grãos. Já nas amostras com 0,2%, 3,0% e 5,0% de boro, não há agulhas aparentes no interior dos grãos e nem camada branca nos contornos de grãos. No lugar, há uma segregação amarronzada apenas em torno dos poros (possível BN amorfo ou boro segregado, já que Fe_2B também não foi encontrado);
- A questão de aleatoriedade encontrado na nucleação de nitretos em relação a concentração de boro após a nitretação está intrinsecamente correlacionado com as entalpias desses três elementos conjugados: Fe, B e N;
- Nos ensaios tribológicos com carga e velocidade constante, os coeficientes de atrito se mantiveram lineares e parcialmente constantes; houve apenas uma pequena inversão de comportamento (queda), quando equiparado as amostras com 1,0%B e 5,0%B;

- Para os ensaios com carga e velocidade alternada, os resultados em termos de coeficiente de atrito são muito diferentes para cada patamar e gradiente estabelecido. Todavia, ainda dá para notar certo padrão a cada mudança de rampa entre as amostras, salvo para as amostras com 0,2%B e 3,0%B;

Fase [2] – Fofó branco

- A nucleação de grafita *in situ* pôde ser plenamente observada após os processos de sinterização, assim como o caráter turbostrático (ID/IG) buscado para aplicações no campo da tribologia;
- A temperatura de sinterização tem papel fundamental na estrutura cristalina da grafita nucleada, visto que para menores patamares, a presença de grafita turbostrática é predominante, enquanto para patamares mais altos de temperatura, a fase amorfa é a que prevalece;
- A relação ID/IG média ponderada de ambas as amostras (sinterizadas a 950°C e sinterizadas a 1120°C – após a deconvolução) é da ordem de 0,898 e 1,571, respectivamente. Todavia, a largura da banda das amostras sinterizadas a 1120°C é cerca de três vezes superior à largura da banda das amostras sinterizadas a 950°C. Logo, essa característica intrínseca polimórfica do grafite, sem dúvidas, poderá corroborar em mudanças de redução do coeficiente de atrito, visto que quanto maior o caráter turbostrático, menos intensas são as interações interplanares, dado os espaçamentos descontínuos e deslocados dos planos de grafeno;
- Quanto à forma icônica das grafitas em ambas as temperaturas de tratamento, em especial com 1,4%C, é um aparecimento inédito e que está certamente associada a curva térmica do processo, visto que nas diferentes temperaturas, formas diferentes foram encontradas para a mesma porção de pó de fofó branco utilizado. Certamente não só a temperatura seja a responsável por esta morfologia, mas sim um conjugado de fatores interdependentes, como a composição química do fofó branco e o tempo do processo de sinterização, por exemplo;
- Nas amostras sinterizadas a 1120°C, houve coalescência em alguns pontos das partículas de fofó branco com a matriz, porém aparentemente, não o suficiente para que houvesse a difusão total (transferência de massa) para a ocorrência da dissolução da grafita contida na partícula na matriz. Já nas amostras sinterizadas a 950°C, esse fenômeno foi ainda mais desfavorável, pois não foi identificado

formação de pescoços ou regiões de junções expressivas entre as partículas de fofo branco e a matriz; Assim, a saturação de carbono para mitigar a dissolução iminente da grafita nucleada *in situ* é um ponto necessário a ser estudado, pois é provável que não seja necessário teores tão altos (considerando os aços) para suprir a austenita na temperatura de tratamento durante o processo de sinterização.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fase [1]

- No processo de compactação, ter duas entradas independentes de pós; encher a cavidade da peça com o metal base e depositar apenas um filme/camada superficial com boro elementar;
- Na sinterização, fazer uso de amônia craqueada como atmosfera protetiva para que nitrogênio atômico esteja disponível e possa difundir na superfície da amostra proposta com enchimento por duas cavidades;

Fase [2]

- Recozer as partículas de fofo branco antes de preparar a mistura para diminuir a densidade de discordâncias na partícula; isso poderá auxiliar na formação do pescoço durante o processo de sinterização, potencializando o tratamento e garantido melhor desempenho em termos de propriedades mecânicas do material;
- Aumentar a porcentagem de partículas de fofo branco para 5%, 7,5%, 10% e 15%;
- Realizar o mesmo experimento dessa dissertação, porém sem adicionar grafite na amostra, a fim de quantificar o percentual de grafita dissociada em ambas as temperaturas de sinterização;
- Não adicionar grafita como forma de suprir a partição de carbono, mas sim adicionar o suficiente para obter uma matriz dura e forte pensando numa possível têmpera;
- Oscilar o tempo de tratamento, a fim de traçar uma curva tempo x tamanho dos nódulos de grafita x morfologia da grafita nucleados *in situ*;
- Incorporar cobre na matriz (cerca de 2% em massa) para a nucleação de cobre livre (fase líquida), a fim de melhorar a resistência mecânica e ao desgaste do material; avaliar a ocorrência de partição do carbono entre as partículas de fofo branco e a matriz; conduzir ambos os estudos em patamares de temperatura de 1120°C;
- Utilizar partículas de fofo branco de descendência maleável, isto é, sem magnésio na sua composição; verificar o *delay* para decomposição da cementita e a relação ID/IG das grafitas nucleadas;

- Realizar ensaios tribológicos com carga e frequência baixa (7N e 2Hz) para esfera com 5 mm de diâmetro; oscilar a carga e a frequência para encontrar o ponto ótimo; fazer os ensaios estratificados de acordo com a alotropia do nódulo de grafite obtido: turbostrático e amorfo;

Observação: Assim como nas análises de micro dureza de fofos nodulares e cinzentos, é necessário extrair uma considerável quantidade de pontos/medidas para se chegar em resultados plausíveis e confiáveis, visto que a grafita é um material muito fraco e fratura sob tal pressão exercida pelo indentador. De forma análoga as análises de dureza, o mesmo acontece para os ensaios tribológicos pino-disco e esfera/plano, pois a área de contato entre o pino ou esfera com o plano é muito limitada, logo a depender do diâmetro da grafita em relação ao diâmetro da área de contato entre os corpos, poderá haver a fratura da grafita e consequentemente o afundamento do pino/esfera, caso essa relação seja igual ou menor que 1. Esse afundamento é extremamente prejudicial, pois eleva o coeficiente de atrito, visto que agora é necessário vencer a força de atrito atribuída a parede de material envolta lateralmente no pino/esfera afundado. Em contrapartida, com nódulos menores que a área de contato entre os corpos, sob o reflexo de uma matriz dura, a grafita poderá cisalhar facilmente sem que haja a fratura por afundamento do pino. Vale ressaltar também que a pressão de contato é fator agravante e complementar para a redução ou ascensão do coeficiente de atrito, visto que a depender da magnitude da força normal e dos materiais envolvidos (módulo de Young e LE), a área de contato entre os corpos poderá ser maior ou menor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMSALLEM, C.; GAUCHER, A.; GUILHOT, G. The unlubricated frictional behaviour of sintered iron. *Wear*, v. 23, p. 97-112, 1973.

ASM HANDBOOK. Heat treating, Metals Park, ASM, 1991 . Vol. 4., pág. 17, 746, 881.

BACZEWSKA, J., K.; ROSSO, M. Effect of boron on microstructure and mechanical properties of PM sintered and nitrided steels, *Powder Metallurgy*, v.44, n.3, p. 221-227, 2001,

BADESHIA, H., K., D., H.; HONEYCOMBE, R. Steels: Microstructure and properties, 3.ed., 2006. , pág. 8, 21.

BHUSHAN, B. Principles and applications of tribology, 2. Ed, 2013, pág. 181, 182, 183, 344 – 346.

BINDER, C. Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada ao baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção. 2009. 80 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CALICCHIO, L. Efeito do “shot peening” sobre a nitretação de peças de ferro produzidas por metalurgia do pó. Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN da Universidade de São Paulo, 2009.

CALLISTER, W., D. Fundamentals of Materials Science and Engineering, 5. ed, 2001, pág. 34 e 35.

CAMPOS, K., R.; KAPSA, P.; BINDER, C.; KLEIN, A., N.; DE MELO J., D., B. Tribological evaluation of self-lubricating sintered steels. *Wear*, v. 332-333, p. 932–940, 2015.

CAO, Y.; DU, L.; HUANG, C.; LIU, W.; ZHANG, W. Wear behavior of sintered hexagonal boron nitride under atmosphere and water vapor ambiances. *Applied Surface Science*, v. 257, 10195–10200, 2011.

CLAUSS, F., J. Solid lubricants and self-lubricating solids, 1972, pág 15-17.

COBOS, A. Estudo da descarbonetação durante a sinterização por plasma de aço carbono. Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CONSONI, D., R. Caracterização da morfologia e estrutura dos nódulos de grafite gerado pela dissociação de carvão de silício na sinterização de misturas de pós de ligas ferrosas. Doutorado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

DE MELLO, J., D., B.; BINDER, C.; HAMMES, G.; BINDER, R.; KLEIN, A., N. Tribological behaviour of sintered iron based self-lubricating composites. *Friction*, v.5, n.3, 3, p. 285–307, 2017.

DRESSELHAUS, M., S. Future directions in carbon science. *Annu. Rev. Mater. Sci.* v. 27, p. 1-34, 1997.

NNET, C.; ERDEMIR, A. Solid lubricant coatings: recent developments and future trends. *Tribology Letters*, v. 17, no. 3, October 2004.

EICHLER, J.; LESNIAK, C. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, v.28, 1105-1109, 2008.

FANG, Z., Z. Sintering of advanced materials: fundamentals and processes, 2010, pág 3, 4, 35, 38, 45.

FARÈ, S.; LECIS, N.; BRESCIA, E.; MAZZOLA, M. Role of grain boundaries in diffusional phenomena during gas nitriding of pure iron. *Procedia Engineering*, v. 10, p. 2943-2948, 2011.

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

GEIM, A.; K.; NOVOSELOV, K., S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p., 183-191, 2007.

GEGNER, J. Tribology fundamentals and advancements, 2ed., pág 72, 2016.

GERMAN, R., M. Liquid phase sintering. Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, 1985, pág 1, 65-147.

GUESSER, W., L.; KUHL, R. Ferros fundidos maleáveis. 1.ed. Joinville, 1-84, 1984.

HAACK, M., S. Caracterização de grafeno obtido por diferentes métodos utilizando espectroscopia Raman. Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

HALLING, J. Principles of tribology, 1978, pág 1 – 5.

HAMMES, G.; MUCELIN, K., J.; GONÇALVES, P., D., C.; BINDER, C.; BINDER, R.; JANSSEN, R.; KLEIN, A., N.; DE MELLO, J., D., B. Effect of hexagonal boron nitride and graphite on mechanical and scuffing resistance of self-lubricating iron based composite. *Wear*, v. 376-377, 1084–1090, 2017.

HOGANÃS [1] Handbook for Sintered Components. Material and powder properties. Dezembro, p 96, 100-104, 2013.

HOGANÃS [2] Handbook for Sintered Components. Production of sintered components. Dezembro, 2013, pág 66.

HOGANÃS [3] Handbook for Sintered Components. Iron and steel powders for sintered components. February 2017, pág 107.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. Tribology: friction and wear of engineering materials, 2. Ed., p. 100, 101, 2017.

IERVOLINO, F. A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental - Grupo setorial de metalurgia do pó. 2009. p. 38.

INAGAKI, M. New carbons: control of structure and functions, 2000. p. 10 e 11.

INAM, A.; BRYDSON, R.; EDMONDS, D., V. Raman spectroscopy study of the crystallinity of graphite formed in an experimental free-machining steel. Materials Characterization, v. 163, 110264, 2020.

JACK, D., H. The iron-nitrogen system: The crystal structures of ϵ -phase iron nitrides. Acta Cryst., v. 5, p. 404, 1952.

JACK, D., H.; JACK, K., H. Carbides and nitrides in steel. Materials Science and Engineering, v. 11, p. 1-27, 1973.

JEONG, JI-HOON; BAE, HEUNG-TAEK; LIM, DAE-SOON. The effect of iron catalysts on the microstructure and tribological properties of carbide-derived carbon. CARBON, v. 48, p. 3628 –3634, 2010.

KANG, S., J., L. Sintering: densification, grain growth and microstructure, 2005, pág 3, 39-74.

KEDDAM, M.; BOUAROUR, B.; KOUBA, R.; CHEGROUNE, R. Growth kinetics of the compound layers: Effect of the nitriding potential. Physics Procedia, v. 2, p.1399-1403, 2009.

KELLY, A.; KNOWLES, K., M. Crystallography and crystal defects. 2. ed., 2012.

KIMURA, Y.; WAKABAYASHI, T.; OKADA, K.; WADA, T.; NISHIKAWA, H. Boron nitride as a lubricant additive. Wear, v. 232, p. 199–206, 1999.

KLEIN, A., N.; FURLAN, K., P.; SCHROEDER, R., M.; HAMMES, G.; BINDER, C.; NETO, J., B., R.; PROBST, S., H.; MELLO, J., D., B. Thermodynamic aspects during the processing of sintered, Powder Technology, February 2015.

KNOX, J., H.; KAUR, B.; MILLWARD, G., R. Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography. Journal of chromatography, v. 352, p. 3-25, 1986.

KORECKA, E., W.; MICHALSKI, J.; KUCHARSKA, B. Kinetic aspects of low-pressure nitriding process. Vacuum, v. 155, p. 292–299, 2018.

KUCZYNSKI, G., C. Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles. Transactions of the AIME, v. 85, p. 59-64, 169-178, 1949.

KUCZYNSKI, G., C.; USKOKOVIC, D., P.; PALMOUR III, H.; RISTIC, M., M. Sintering '85. Proceedings of the Institute for the Science of Sintering, VI World Round Table Conference on Sintering, held September 2-6, 1985, in Herceg-Nov, Yugoslavia".

LIU, S., W; WANG, H., P.; XU, Q; MA, T., B.; YU, G.; ZHANG, C.; GENG, D.; YU, Z.; ZHANG, S.; WANG, W.; HU, Y., Z.; WANG, H.; LUO, J. Robust microscale superlubricity under high contact pressure enabled by graphene-coated microsphere. *Nat Commun*, v. 8, n. 1, p. 14029. <https://doi.org/10.1038/ncomms14029>. Acesso em: 27/01/2021.

LOBERTO, A. Efeito da adição de boro e da atmosfera de sinterização na densificação e nas propriedades mecânicas da liga Fe-0,3%C produzida por metalurgia do pó. Mestrado. Universidade Federal do ABC, 2012.

LOBERTO, A.; GENOVA, L., A.; SILVA, M., C., A. A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental - Grupo setorial de metalurgia do pó. p. 209, 2009.

LUDEMA, K., C. Friction, wear, lubrication, 1996, pág 77, 78, 101.

MCNALLAN, M.; ERSOY, D.; ZHU, R.; LEE, A.; WHITE, C.; WELZ, S.; GOGOTSI, Y.; ERDEMIR, A.; KOVALCHENKO, A. Nano-structured carbide-derived carbon films and their tribology. *Tsinghua Science and Technology*, v. 10, n.6, p. 699-703, Dec. 2005.

MIYOSHI, K.: Solid lubricants and coatings for extreme environments: State-of-the-Art Survey, pág. 3, NASA/TM – 2007-214668.

MOSLEH, M.; ATNAFU, N., D.; BELK, J., H.; NOBLES, O., M. Modification of sheet metal forming fluids with dispersed nanoparticles for improved lubrication. *Wear*, v. 267, p. 1220-1225, 2009.

MUCELIN, K., J.; GONÇALVES, P., C.; HAMMES, G.; BINDER, R.; JANSSEN, R.; KLEIN, A., N.; MELLO, J., D., B. Tribological study of self-lubricating composites with hexagonal boron nitride and grafite as solid lubricantes, 2014.

OGATA, P., H. Compósitos ferro-grafita para componentes de motores com propriedades tribológicas melhoradas. Doutorado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

PADILHA, A., F. Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades, São Paulo, 2000. p. 59-67, 104, 121-137, 147-175.

PADILHA, A., F.; JUNIOR, F., S. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. 3. ed., São Paulo, 2005, p. 122-127.

PAULING, L. The structure and properties of graphite and boron nitride, 1966.

PAWLAK, Z.; KALDONSKI, T.; PAI, R.; BAYRAKTAR, E.; OLOYEDE, A. A comparative study on the tribological behaviour of hexagonal boron nitride (h-BN) as

lubricating micro-particles—An additive in porous sliding bearings for a car clutch. *Wear*, v. 267, p. 1198–1202, 2009.

PEREVISLOV, S.; N. Structure, properties and applications of graphite-like hexagonal boron nitride. *Refractories and Industrial Ceramics*, v. 60, n. 3, Sept., 2019. DOI 10.1007/s11148-019-00355-5 Acesso em: 20/08/2021.

PODGORNIK, B.; KOSEC, T.; KOCIJAN, A.; DONIK, C. Tribological behaviour and lubrication performance of hexagonal boron nitride (h-BN) as a replacement for graphite in aluminium forming. *Tribology International*, v. 81, p. 267–275, 2015.

PYE, D. Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing, 2002, pág 1-3, 16, 17, 23-25, 31-35, 127-129.

ROCHA, A., S. Estudo da nitretação iônica aplicada aos aços rápidos. Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

ROCHA, J., C. Estudo da influência das características do pó de nitrato de silício sobre a sinterabilidade e propriedades mecânicas do sinterizado. Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN da Universidade de São Paulo, 1995.

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.

ROTHERY, W., H. Estrutura das ligas de ferro: Introdução elementar, 1968, pág 16-20, 21-25, 42-51, 150-155.

ROZENDAAL, H., C., F.; MITTEMEIJER, E., J.; COLIJN, P., F.; VAN DER SCHAAF, P., J. The Development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron. *Metallurgical Transactions A*, v. 14, n.2, 395-399, 1983.

SARAZOLA, M.; GÓMEZ-ACEBO, T.; CASTRO, F. Liquid generation during sintering of Fe–3.5%Mo powder compacts with elemental boron additions. *Acta Materialia*, v. 52, p. 4615–4622, 2004.

SCHARF, T., W.; PRASAD, S., V. Solid lubricants: a review. *Journal of Materials Science*, v. 48, p. 511-531, 2013.

SHEWMON, P., G. Transformation in metals, New York, McGraw-Hill, 2007. p. 17-19.

STACHOWIAK, G., W.; BATCHELOR, A., W. Engineering Tribology. 4. ed., 2013. p. 429

TAY, R., Y. Chemical vapor deposition growth and characterization of two dimensional hexagonal boron nitride, Springer Theses, 2018. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8809-4_1. Acesso em: 27/01/2022.

THELNING, K., E. Steel and its heat treatment, 2. ed., 1984, pág 120.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J., L. Raman spectrum of graphite. The Journal of Chemical Physics, v. 53, n. 3, Aug., 1970.

YILMAZ, R.; EKICI, M., R. Microstructural and hardness characterization of sintered low alloyed steel. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, v, 31, n. 1, Nov. 2008.

WANG, Y.; LI, H.; JI, L.; ZHAO, F.; KONG, Q.; WANG, Y.; LIU, X.; QUAN, W.; ZHOU, H.; CHEN, J. Microstruture, mechanical and tribological properties of graphite-like amorphous carbon films prepared by unbalanced magnetron sputtering. Surface & Coatings Technology, v. 205, p. 3058-3065, 2011.

WARNER, T., E.; FRAY, D., J. Nitriding of iron boride to hexagonal boron nitride. Journal of Materials Science, v. 35, p. 5341-5345, 2000.

WU, S.; TIAN, S.; MENEZES, P., L.; XIONG, G. Carbon solid lubricants: role of different dimensions. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05297-8>. Acesso em: 18/11/2021.