



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Maurício Vitor Kozerski Giaretton

Desenvolvimento de Pastilhas de Freio Sinterizadas com Matrizes Metálicas: Liga de Cobre para Alto Desempenho e Matriz Ferrosa *Eco-friendly*

Florianópolis

2025

Maurício Vitor Kozerski Giaretton

Desenvolvimento de Pastilhas de Freio Sinterizadas com Matrizes Metálicas: Liga de Cobre para Alto Desempenho e Matriz Ferrosa *Eco-friendly*

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.

Florianópolis

2025

Giaretton, Maurício Vitor Kozerski

Desenvolvimento de pastilhas de freio sinterizadas com matrizes metálicas: liga de cobre para alto desempenho e matriz ferrosa eco-friendly / Maurício Vitor Kozerski Giaretton ; orientador, Aloisio Nelmo Klein, 2025. 125 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Metalurgia do pó. 3. Material de fricção. 4. Pastilha de freio sinterizada . 5. Eco-friendly. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Maurício Vitor Kozerski Giaretton

**Desenvolvimento de Pastilhas de Freio Sinterizadas com Matrizes Metálicas: Liga de Cobre
para Alto Desempenho e Matriz Ferrosa *Eco-friendly***

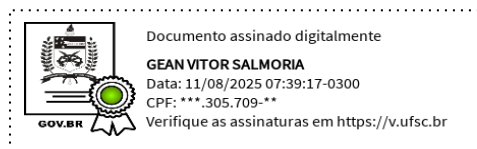
O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 15 de maio 2025, pela banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Carlos Henrique Selle Pereira, Dr.
Frasle Mobility

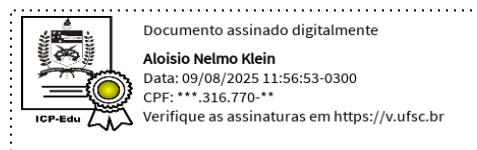
Joel Boaretto, Dr.
Instituto Hercílio Randon

Isadora Schramm Deschamps, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

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



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2025.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela sua excelência e por proporcionar todo o suporte durante minha formação, desde o início da minha graduação em 2012 até hoje, além de oferecer uma infraestrutura completa (física, financeira e de recursos humanos) que foi essencial para a conclusão do meu doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) da UFSC, reconhecido internacionalmente pela sua excelência (conceito 7 na CAPES), que me possibilitou a melhor formação possível por meio de seus docentes, discentes, infraestrutura e recursos disponibilizados.

Ao meu orientador, Prof. Aloisio Nelmo Klein, pela orientação, paciência, troca de conhecimentos e amizade, fundamentais para o desenvolvimento desta tese com a eficácia necessária.

Ao Sistema Único de Saúde (SUS) de Florianópolis, especialmente aos seus profissionais, que me apoiaram e permitiram que eu concluísse este doutorado. Em particular, agradeço ao médico André, que foi essencial em um dos momentos mais difíceis da minha vida, permitindo que eu finalizasse esse trabalho.

Aos meus bolsistas de iniciação científica, especialmente André Françoze, Arthur Garcia e Augusto Vidal, que me auxiliaram com dedicação ao longo do desenvolvimento da tese. Sou grato, também, pela amizade que construímos.

Aos meus companheiros e amigos de trabalho do Laboratório de Materiais da UFSC (Labmat), em especial Lau, Tainá, Alicia, Isadora, Fred, Chon, Fernando e Paty, além dos outros professores do laboratório, pelo apoio constante e colaboração.

Aos meus amigos, como Anderson, Debatin, Iara, Helenita, Prof. Celso, Ítalo, Douglas, Daniel Ávila, Rodrigo, Pedro, Leandro, Maikon, entre outros, que me ajudaram em diversos momentos da minha vida e durante o doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro pela bolsa durante o meu doutorado (Processo nº 88887.495269/2020-00), essencial para o desenvolvimento desta tese, especialmente pelo suporte durante a pandemia de COVID-19, que foi crucial para a continuidade do trabalho.

A todas as outras entidades que financiaram bolsas de estudo para o desenvolvimento de projetos durante o meu doutorado, como a FINEP e a EMBRAPPII - Frasle Mobility, que também tiveram um papel fundamental nesse percurso.

“To love oneself is the beginning of a lifelong romance.”

(WILDE, 1895)

RESUMO

As pastilhas de freio sinterizadas com matrizes metálicas desempenham um papel fundamental nos sistemas de frenagem, convertendo energia cinética em calor por atrito e dissipando-o. Para garantir um desempenho eficiente, essas pastilhas devem manter um coeficiente de atrito (*coefficient of friction* – COF) elevado e estável, além de apresentar baixa taxa de desgaste e alta condutividade térmica. Neste trabalho, foram desenvolvidas pastilhas de freio sinterizadas com matriz metálica. Os desafios variaram desde a obtenção de um compósito de matriz de liga de cobre com microestrutura homogênea e formulação otimizada para alto desempenho até o desenvolvimento de um compósito de matriz ferrosa ecologicamente sustentável (*eco-friendly*). A pastilha de liga de cobre foi projetada para aplicações que exigem alta dissipação térmica e frenagens intensas, como veículos militares, trens de alta velocidade e turbinas eólicas. Já a pastilha ferrosa foi desenvolvida com uma composição ambientalmente sustentável, em conformidade com regulamentações rigorosas do setor de materiais de fricção. Entre elas, destaca-se a *Better Brakes Law*, vigente nos estados da Califórnia e Washington (EUA), que restringe o uso de metais pesados, como chumbo, cádmio e mercúrio, e estabelece limites progressivos para a diminuição do teor de cobre em veículos leves, com eliminação total prevista para 2025. Além disso, sua formulação provavelmente atende às diretrizes ambientais europeias, que visam reduzir a liberação de partículas finas prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Na formulação de pastilhas de freio com matriz à base de liga de cobre, foram utilizados pós de fases precursoras (como NiO e SiC) na mistura de pós, que geraram elementos de liga para endurecimento da matriz *in situ* durante a etapa de sinterização por reação entre os componentes da mistura, além de partículas de atrito e lubrificantes sólidos (grafite). Após a otimização, esse material apresentou um COF superior e uma taxa de desgaste semelhante à de uma pastilha de freio comercial de mesma matriz metálica. Já a pastilha de matriz ferrosa *eco-friendly*, desenvolvida com o intuito de atender a *Better Brakes Law*, incorporou compostos, como o FeCr, FeNb, Fe-Mn e SiC, que originaram elementos de liga como Si, Mn e Cr, resultando em uma matriz predominantemente bainítica, com dureza em torno de 450 HV. O grafite foi utilizado como lubrificante sólido, enquanto o FeNb atuou como partícula atritante, reagindo *in situ* com o carbono para formar NbC. A otimização, conduzida por meio de um planejamento experimental variando os teores de FeNb e grafite, resultou em uma pastilha com maior COF e menor taxa de desgaste em comparação com uma pastilha sinterizada comercial de matriz de liga de cobre. A pastilha ferrosa *eco-friendly* também se mostrou promissora para veículos de passeio, apresentando alto desempenho e menor taxa de desgaste em relação às pastilhas fenólicas tradicionais, além de provavelmente atender às exigências das regulamentações ambientais mais recentes no setor de fricção.

Palavras-chave: pastilha de freio sinterizada metálica; metalurgia do pó; material de fricção.

ABSTRACT

Sintered brake pads with metallic matrices play a crucial role in braking systems by converting kinetic energy into heat through friction and dissipating it. To ensure efficient performance, these pads must maintain a high and stable coefficient of friction (COF), as well as exhibit low wear rate and high thermal conductivity. In this study, sintered brake pads with metallic matrices were developed. The challenges ranged from achieving a copper alloy matrix composite with a homogeneous microstructure and an optimized formulation for high performance, to the development of an environmentally sustainable iron-based (eco-friendly) matrix composite. The copper alloy pad was designed for applications requiring high thermal dissipation and intense braking, such as military vehicles, high-speed trains, and wind turbines. In contrast, the iron-based pad was developed with an environmentally sustainable composition, in compliance with strict regulations in the friction materials sector. Among them, the Better Brakes Law, in effect in the states of California and Washington (USA), stands out. It restricts the use of heavy metals such as lead, cadmium, and mercury, and sets progressive limits for reducing copper content in light vehicles, with a complete phase-out scheduled for 2025. Additionally, the formulation is likely to meet European environmental guidelines aimed at reducing the release of fine particles harmful to health and the environment. In the formulation of copper alloy-based brake pads, precursor phase powders (such as NiO and SiC) were used in the powder mixture, generating alloying elements for in situ matrix hardening during the sintering stage through reactions among the mixture components, in addition to friction particles and solid lubricants (graphite). After optimization, this material exhibited a higher COF and a wear rate comparable to that of a commercial brake pad with the same metallic matrix. The eco-friendly iron-based pad, developed to comply with the Better Brakes Law, incorporated compounds such as FeCr, FeNb, Fe-Mn, and SiC, which generated alloying elements like Si, Mn, and Cr, resulting in a predominantly bainitic matrix with a hardness around 450 HV. Graphite was used as a solid lubricant, while FeNb acted as a friction particle, reacting in situ with carbon to form NbC. Optimization, carried out through a design of experiments varying the contents of FeNb and graphite, led to a pad with a higher COF and lower wear rate compared to a commercial sintered pad with a copper alloy matrix. The eco-friendly iron-based pad also proved promising for passenger vehicles, showing high performance and lower wear rate compared to traditional phenolic pads, while likely complying with the latest environmental regulations in the friction materials sector.

Keywords: metallic sintered brake pad; powder metallurgy; friction material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema de freio de pastilha de freio de um veículo e apresentação dos componentes do sistema: pastilhas de freios, <i>caliper</i> e disco de freio.	22
Figura 2 - Aplicações de pastilhas de freio sinterizadas, com o veículo e sua respectiva pastilha de freio ao seu lado. É importante destacar que na linha do trator, possui um disco de embreagem e não uma pastilha de freio.	24
Figura 3 - Pastilha de freio comercial e sua composição. A matriz é de uma liga de Cu (bronze), os materiais atritantes são mulita e cromo, enquanto que o lubrificante sólido é o grafite.	26
Figura 4 - Microestrutura de uma pastilha de freio de resina fenólica (2.a), e na direita, a microestrutura de uma pastilha de freio sinterizada (2.b).	27
Figura 5 - Processo tradicional da metalurgia do pó na prática industrial.	29
Figura 6 - Segregação de grafite durante a mistura, bem como o cisalhamento dos compostos lamelares devido a pressão de compactação. Imagem A é de Zhang et al. (2019) e imagem B é de Zhao et al. (2020).	30
Figura 7 - Arranjo das partículas após o preenchimento da matriz (imagem da esquerda) e após a compactação (imagem da direita).	31
Figura 8 - Aumento da densidade relativa do material mediante o aumento da pressão de compactação aplicada.	32
Figura 9 - O pescoço (<i>neck</i>) entre dois pós durante a sinterização, bem como os mecanismos de difusão.	34
Figura 10 - Os três estágios da sinterização. (1) Estágio inicial. (2) Estágio intermediário. (3) Estágio final.	35
Figura 11 - Comparação entre compósito de matriz de cobre reforçado por carbeto de nióbio formado <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> . Formação <i>in situ</i> promove distribuição mais fina e homogênea e com menos defeitos do que a <i>ex situ</i> , resultando no aumento da dureza da matriz	36
Figura 12 - Perfil da topografia da superfície e a sua divisão em rugosidade, ondulação e forma.	38
Figura 13 - Variação do coeficiente de atrito (μ) quando é variado a razão da tensão de cisalhamento necessário para cisalhar um componente na superfície (τ_i) e a tensão de cisalhamento do material do componente (τ_0).	41
Figura 14 - Estrutura cristalina do grafite e do dissulfeto de molibdênio.	42
Figura 15 - Mecanismos de desgaste de abrasão com dois corpos (a), abrasão de três corpos (b) e o mecanismo de desgaste erosivo (c).	44

Figura 16 - Material distribuído homogeneamente por precipitação <i>in situ</i> , e distribuído com maior espaçamento entre si (processo de produção <i>ex situ</i>).	46
Figura 17 - Variação do coeficiente de atrito com a temperatura do disco e temperatura de sinterização.	50
Figura 18 - Microestrutura do degradê de composição nas camadas da pastilha de freio.	53
Figura 19 - Fluxograma de desenvolvimento do produto, pastilha de freio, utilizado na tese.	60
Figura 20 - Ciclo de sinterização com as taxas de aquecimento e patamares de sinterização para as ligas de bronze (com Sn) e de Cu (sem Sn), além das ligas de Fe, além do detalhe da extração do querosene.	66
Figura 21 - Contra corpo cilíndrico. "R" é o raio do cilindro, "b" é a largura média da pista desgastada medida no microscópio óptico, "t" é a espessura do cilindro. A região vermelha representa a área desgastada na visão 2D do cilindro.	71
Figura 22 - Peça de uma pastilha de freio comercial a base de Cu (do fabricante A) que foi aplicada em um carro de combate.	74
Figura 23 - Pastilha comercial de liga de Cu, e o desenvolvimento das pastilhas realizadas pelo autor. As imagens são: comercial (a), grafite fino granuloso (b), grafite grosso granuloso (c), grafite sintético com querosene (d). Matriz é a cor mais clara (bronze), o 2º tom de cinza mais claro é do cromo, o tom de cinza escuro é da mulita, e o tom quase preto é do grafite.	76
Figura 24 - Comparação em porcentagem de área/volume das imagens adquiridas por MEV em 100x de magnificação óptica da pastilha comercial e pela desenvolvida pelo autor.	78
Figura 25 - Comparativo dos valores de microdureza mensurado para a pastilha comercial e da pastilha desenvolvida nesse trabalho.	78
Figura 26 - Variação do coeficiente de atrito durante o ensaio no tribômetro com contra corpo de ferro fundido cinzento. Os primeiros 600 segundos foram para amaciamento da pastilha de freio.	79
Figura 27 - Pista de desgaste e tribocamada formada na pastilha de freio comercial em modo BSE (A) e da pastilha de freio desenvolvida em modo BSE (B e C) e modo SE (D).	80
Figura 28 - Análise da composição química da tribocamada na região da pista de desgaste após o ensaio tribológico realizado por análise de EDS.	81
Figura 29 - Resumo estatístico da análise de DOE em relação as respostas (propriedades tribológicas) e dados de entrada (sílica e mulita).	84
Figura 30 - Os gráficos de contorno para as 3 respostas tribológicas em relação as variáveis de entrada (grafite e mulita), além da sobreposição dos gráficos de contorno com a formulação otimizada.	85

Figura 31 - Variação do coeficiente de atrito (COF) durante o tempo do ensaio tribológico e a média do COF considerando apenas após os 600 segundos de ensaio, devido a instabilidade durante a formação da tribocamada.....	87
Figura 32 - Diagrama de fase experimental do Cu-Mn.	89
Figura 33 - Diagrama de fase experimental de Cu-Si.	90
Figura 34 - Simulação das transformações de fases a partir da composição inicial de 6,12% Fe_2Al_5 +13,88%NiO+80% Cu.....	92
Figura 35 - Simulação termodinâmica das fases presentes a partir da composição de 4,46% Fe_2Al_5 +23,07%NiO+2,48%SiC+70%Cu (em massa).	93
Figura 36 - Teste usando 30% de grânulo de $5\text{SiC} + 2\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 25\text{NiO}$ em uma matriz de cobre, que foi sinterizada em 1050°C por 3h, e verifica-se a formação de uma fina e densa camada de alumina ao redor da partícula de Fe-Al e a dissociação parcial do NiO em Ni, devido ao interrompimento da reação por falta do fornecimento de Al para o NiO.....	94
Figura 37 - À esquerda o método de partículas finas sem granulação, no qual impede a difusão da matriz de cobre na sinterização e, na direita, o método com a granulação de partículas finas, o que permite a densificação da matriz e uma maior condutividade térmica.	95
Figura 38 - Imagem superior esquerda: aumento de 100x na seção transversal na direção do ensaio tribológico, destacando os grânulos e a matriz. Imagem superior direita: aumento de 200x na seção longitudinal ao ensaio tribológico, evidenciando uma região escura correspondente a um grânulo de SiC não dissociado. Imagem inferior esquerda: aumento de 100x. Imagem inferior direita: aumento de 5000x, mostrando um grânulo de SiC dissociado e a formação de depósitos de grafite.	97
Figura 39 - Mapa de composição química obtido por EDS no MEV. Os elementos cobre, níquel, silício e grafite são representados pelas cores laranja, azul, verde e vermelho, respectivamente.	99
Figura 40 - Relação entre o teor volumétrico de grânulo de $2\text{NiO}+\text{SiC}$ na matriz de cobre e a dureza da matriz.....	100
Figura 41 - Comparativo da continuidade da matriz de cobre com 10% (esquerda) e 25% (direita) em volume de grânulo de $2\text{NiO} + \text{SiC}$	101
Figura 42 - Comparativo da continuidade da matriz de cobre com grânulo de 53 a 125 μm (esquerda) e 106 a 250 μm (direita) em volume de grânulo de $2\text{NiO} + \text{SiC}$	101
Figura 43 - Os gráficos de contorno (contourn plot) para as 3 respostas tribológicas em relação as variáveis de entrada (SiC e grafite), além da sobreposição dos gráficos de contorno com a formulação otimizada (DOE otimizado).	104

Figura 44 - a) Microestrutura em BSE, mostrando a distribuição das fases abrasivas (Cr e FeNbC), lubrificante sólido (grafite) e a matriz; b) Microestrutura em SE, ilustrando a morfologia da microestrutura; c) A região central apresenta uma partícula de cromo que passou por dissociação parcial (poros de Kirkendall) devido ao seu grande tamanho, superior a 50 µm; d) Partícula de FeNb reagida, exibindo partículas de NbC submicrométricas (cinza claro) de até 2 µm dispersas com uma fina camada de Fe entre elas; e) e f) Microestrutura com ataque de Nital a 2%, destacando as fases bainita e ferrita."	108
Figura 45 - Espectros adquiridos por EDS no MEV, nos quais foram avaliadas a composição de uma região da matriz (<i>spectrum</i> 107) e a composição macro da área da imagem (<i>spectrum</i> 114).	110
Figura 46 - Gráfico da variação do coeficiente de atrito (COF) durante o tempo de ensaio. Após os 10 minutos (600s), o COF tende a estabilizar.	112
Figura 47 - Em A e B, a região cinza mais escura, é referente a tribocamada formada, que é uma mistura dos elementos químicos do material de fricção e do contra corpo. Em C, é evidenciado a tribocamada , além de algumas regiões de cinza mais claro (partícula atritante, Fe-NbC), enquanto D, imagem de SE, evidencia o desgaste abrasivo, devido a presença de sulcos. Além disso, ainda em D, há trincas e deslocamentos, resultando em um modo de desgaste abrasivo com algumas rachaduras e deslocamentos.	113
Figura 48 - Resumo estatístico da análise de DOE em relação as respostas (propriedades tribológicas) e dados de entrada (FeNb e grafite).	115
Figura 49 - Os gráficos de contorno (contourn plot) para as 3 respostas tribológicas em relação as variáveis de entrada (grafite e FeNb), além da sobreposição dos gráficos de contorno com a formulação otimizada (DOE otimizado).	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das pastilhas de freio de acordo com o seu material.	23
Tabela 2 - Formulação química típica de pastilhas orgânicas com os teores dos elementos em porcentagem mássica (wt.%).	28
Tabela 3 - Formulação química típica de uma pastilha de freio sinterizada metálica em porcentagem mássica (wt.%).	28
Tabela 4 - Código de freios automotivo. No exemplo de freio, "1" é a identificação do fabricante, "2" é o número de formulação da pastilha de freio, e "3" a primeira letra é o coeficiente de atrito e frio e a segunda letra é a quente. Sendo, G a frio e F a quente.	47
Tabela 5 - Composição química da pastilha de freio à base de Cu (wt%).	51
Tabela 6 - Composição química da pastilha de Cu variando os teores de B ₄ C e TiC.	52
Tabela 7 - <i>Leaftmarks</i> e suas letras de designação, além dos teores máximos permitidos de metais pesados e de Cu. Ainda há as datas limites para cumprir as normas no estado da Califórnia e de Washington.	56
Tabela 8 - Matérias primas utilizadas na pastilha de freio.	61
Tabela 9 - Matérias primas e suas densidades, bem como a variação dos teores em volume na composição da pastilha de freio a base de cobre.	62
Tabela 10 - Matérias primas e suas densidades, bem como a variação dos teores em volume na composição da pastilha de freio a base de ferro.	63
Tabela 11 - Resumo das propriedades obtidas da pastilha desenvolvida pelo autor e da pastilha de freio comercial à base de Cu. *Representa uma estimativa segundo o fornecedor, pois esta propriedade não foi mensurada pelo autor.	82
Tabela 12 - Formulação das amostras utilizadas no DOE de atritante (sílica) versus lubrificante sólido (grafite)	83
Tabela 13 Resumo das propriedades tribológicas, coeficiente de atrito médio (COF), taxa de desgaste da amostra e taxa de desgaste do contra corpo, mensuradas em todas as amostras do DOE de grafite vs mulita após os ensaios tribológicos.	83
Tabela 14 - Resumo das propriedades tribológicas mensuradas da amostra otimizada pelo DOE de mulita e grafite.	87
Tabela 15 - Composição química do grânulo, com proporção mássica e volumétrica	96
Tabela 16 - Formulação das amostras utilizadas no DOE de atritante (SiC) versus lubrificante sólido (grafite)	102

Tabela 17 - Resumo das propriedades tribológicas, coeficiente de atrito médio (COF), taxa de desgaste da amostra e taxa de desgaste do contra corpo, mensuradas em todas as amostras do DOE de grafite vs mulita após os ensaios tribológicos.	103
Tabela 18 - Resumo das propriedades tribológicas mensuradas da amostra otimizada pelo DOE de SiC e grafite, com adição de 3% de Cr.	105
Tabela 19 - Formulação com percentual (% volumétrico) das matérias primas iniciais e identificação das amostras do DOE de grafite versus FeNb.	106
Tabela 20 - Composição química do material de fricção após a sinterização (isto é, após as reações <i>in situ</i> ocorridas durante a sinterização em wt.%), e as relações exatas de Cr/Fe, Mn/Si e Cr/FeCr.	107
Tabela 21 - Microdureza da matriz mensurada em HV _{0.1} , com a média e desvio padrão realizada após 5 medidas de microdureza.	111
Tabela 22 - Resumo das propriedades tribológicas, coeficiente de atrito médio (COF), taxa de desgaste da amostra e taxa de desgaste do contra corpo, mensuradas em todas as amostras do DOE após os ensaios tribológicos	112
Tabela 23 - Propriedades tribológicas médias da amostra após otimização da formulação da pastilha de freio.	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
BDEC	Base de Dados de Estrutura Cristalina
BSE	<i>Backscattered Electrons</i> (Elétrons Retroespalhados)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
COF	<i>Coefficient of Friction</i> (Coeficiente de Atrito)
DOE	<i>Design of Experiments</i> (Planejamento de Experimentos)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Dispersão de Energia)
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos EUA)
EU	<i>European Union</i> (União Europeia)
FIJI	<i>Fiji is Just ImageJ</i> (extensão do ImageJ)
HV	Dureza Vickers
HV _{0.1}	Dureza Vickers com carga de 100 gf
ImageJ	<i>Software</i> de processamento de imagens
LabMat	Laboratório de Materiais
MEV	<i>Scanning Electron Microscope</i> (Microscópio Eletrônico de Varredura)
MO	Microscópio Óptico
PM ₁₀	Partículas com diâmetro máximo de 10 µm
PM _{2.5}	Partículas com diâmetro máximo de 2,5 µm
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i> (Sociedade de Engenheiros Automotivos)
SE	<i>Secondary Electrons</i> (Elétrons Secundários)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UMT	<i>Universal Mechanical Tester</i> (Tribômetro)
US\$	Dólar Americano
vol.	Volume (porcentagem em volume)
wt%	Massa (porcentagem em massa)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO.....	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1	PASTILHAS DE FREIO.....	21
3.1.1	Categorias e classificações.....	22
3.2	METALURGIA DO PÓ	28
3.2.1	Mistura	29
3.2.2	Compactação	30
3.2.3	Sinterização	33
3.2.4	Compósitos <i>ex situ</i> e <i>in situ</i>	36
3.3	TRIBOLOGIA.....	37
3.3.1	Superfície	37
3.3.2	Atrito.....	39
3.3.3	Modelo de atrito deslizante.....	39
3.3.4	Características dos metais, dos cerâmicos e dos compostos lamelares.....	40
3.3.5	Desgaste	43
3.3.6	Fatores que afetam o desgaste	44
3.3.7	Ensaio e normas de qualidade em pastilhas de freio	46
3.3.8	Testes tribológicos.....	46
3.3.9	Ensaio mecânicos.....	49
3.4	LEVANTAMENTO DA LITERATURA DE PASTILHAS DE FREIO SINTERIZADAS RELACIONADAS COM ESSE TRABALHO	49
3.5	NORMAS AMBIENTAIS	54
3.6	ESTIMATIVA DE MERCADO	57
3.7	SUMARIZAÇÃO DO CAPÍTULO	58
4	MATÉRIAS E MÉTODOS.....	60
4.1	MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS	61
4.2	PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DAS PASTILHAS DE FREIO	63
4.2.1	Granulação	63
4.2.2	Mistura	64
4.2.3	Compactação	64
4.2.4	Sinterização	65
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PASTILHAS DE FREIO ...	66

4.3.1	<i>Software imagej e análise de imagens</i>	66
4.3.2	<i>Imagej</i>	66
4.3.3	<i>Plugins</i>	67
4.3.4	<i>Processamento e análise das imagens</i>	68
4.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	68
4.5	DESEMPENHO TRIBOLÓGICO	69
4.5.1	<i>Ensaio em tribômetro</i>	69
4.5.2	<i>Interferômetro</i>	69
4.5.3	<i>Taxa de desgaste</i>	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.1	DESENVOLVIMENTO DE PASTILHA DE FREIO SINTERIZADA.....	74
5.1.1	<i>Caracterização da pastilha comercial</i>	74
5.1.2	<i>Desenvolvimento da pastilha de freio com homogeneidade</i>	74
5.2	COMPARATIVO DE PASTILHAS DE FREIO DE COBRE DESENVOLVIDA COM PASTILHA COMERCIAL	77
5.2.1	<i>Otimização do teor de grafite e mulita da pastilha de freio</i>	82
5.3	PASTILHA DE FREIO DE MATRIZ DE LIGA DE COBRE COM REAÇÃO <i>IN</i> <i>SITU</i> PARA ENDURECIMENTO DA MATRIZ	88
5.3.1	<i>Escolha das matérias-primas por termodinâmica computacional</i>	88
5.3.2	<i>Grânulo de NiO+SiC: proporção volumétrica e dimensional</i>	96
5.3.3	<i>Otimização da performance da pastilha de cobre com endurecimento in situ</i>	102
5.4	PASTILHA DE FREIO SINTERIZADA DE MATRIZ FERROSA	105
5.4.1	<i>Matriz e concepção geral da pastilha de freio</i>	105
5.4.2	<i>DOE de teor de grafite e FeNb</i>	110
6	CONCLUSÃO	118
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
	REFERÊNCIAS.....	121

1 INTRODUÇÃO

As pastilhas de freio desempenham um papel fundamental no sistema de frenagem de um veículo, convertendo energia cinética em calor por atrito e dissipando-o. Para garantir um desempenho adequado, é essencial que as pastilhas mantenham um coeficiente de atrito estável e alto com o disco de freio em diferentes temperaturas e, conseqüentemente devam possuir boa resistência ao desgaste, alta condutividade térmica e capacidade de frenagem suave. As pastilhas de freio são compostas por três principais tipos de materiais: matriz, componentes lubrificantes sólidos (como grafite) e componentes atritantes (materiais duros, metais e intermetálicos) (ANDERSON, 1984). A matriz é crucial, pois define o grupo ao qual a pastilha pertence, podendo ser orgânica (resina sintética ou fenólica), metálica (base de Fe, Cu ou Al) ou carbono-carbono, além de misturas desses materiais.

As pastilhas de freio sinterizadas metálicas, geralmente com matriz de liga de Cu ou ferrosa, destacam-se por sua elevada resistência ao desgaste, estabilidade em altas temperaturas e coeficiente de atrito elevado, proporcionando maior durabilidade, eficiência de frenagem e menor desgaste do sistema de freio. Essas pastilhas são amplamente utilizadas em indústrias, como a automotiva, a militar (carros de combate e caças), a ferroviária (trens de alta velocidade) e os veículos pesados (ônibus e caminhões). O processo de fabricação da pastilha sinterizada envolve metalurgia do pó (compactação uniaxial a frio e sinterização em forno contínuo), garantindo assim, consistência, qualidade e alta produtividade devido ao elevado grau de automatização.

Estudos mostram que a temperatura de sinterização influencia as propriedades das pastilhas de freio. Quando sinterizadas em temperaturas mais altas aumentam a resistência ao desgaste (GYIMAH, HUANG e CHEN, 2014). A adição de materiais como Cr e FeCr melhora a resistência ao lascamento da tribocamada (ZHANG et al., 2019). Recobrimentos superficiais em partículas abrasivas (como SiC) melhoram as propriedades tribológicas, principalmente pela melhor adesão entre as partículas e a matriz. Compósitos formados com precipitados gerados durante a sinterização favorecem uma melhor adesão com a estrutura cristalina do material.

As pastilhas de freio sinterizadas geram menos resíduos de desgaste (*debris*) do que as orgânicas, e alguns desses *debris*, como os particulados de cobre, podem ser tóxicos para o meio ambiente. Na Europa e nos estados da Califórnia e Washington dos Estados Unidos da América (EUA), estão sendo exigidos níveis reduzidos de cobre (máximo de 0,5% em massa) e outros elementos nas pastilhas de freio até 2025 (Ecology, 2023). Exceções são feitas para veículos militares, trens de alta velocidade e hélices de turbinas eólicas.

Economicamente, o mercado de pastilhas de freio sinterizadas deve ultrapassar 50 bilhões de dólares por ano, incluindo veículos leves e pesados, trens, freios de turbinas eólicas, aplicações militares e bicicletas (MORDOR INTELLIGENCE, 2023). No Brasil, poucas empresas produzem pastilhas de freio sinterizadas, com mais de 90% do mercado utilizando pastilhas de resina fenólica. Isso representa uma oportunidade para indústrias nacionais migrarem para o mercado de pastilhas sinterizadas, tanto nacionalmente quanto internacionalmente.

Com base no exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver novas pastilhas de freio sinterizadas com matriz metálica: uma de liga de cobre para alto desempenho e outra de matriz ferrosa com composição *eco-friendly*. Para garantir a competitividade dos produtos desenvolvidos, foram feitas melhorias no desempenho em relação ao que estava comercialmente disponível. Isso foi alcançado utilizando matérias-primas mais acessíveis, como óxidos, carbetos e intermetálicos, que formaram *in situ* as fases lubrificantes sólidas e atritantes da matriz ferrosa, bem como os elementos de liga da matriz de cobre. Esses materiais foram definidos com base em termodinâmica computacional e da literatura. Assim, o produto final empregou matérias-primas que formaram *in situ* partículas lubrificantes sólidas, atritantes e elementos de liga durante a sinterização, oferecendo uma nova abordagem na produção de pastilhas de freio sinterizadas. Após o desenvolvimento do processo de produção de material de fricção homogêneo, foram avaliadas a sinterabilidade, a homogeneidade da matriz, o desempenho tribológico (coeficiente de atrito e taxa de desgaste) e as propriedades mecânicas (dureza).

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver novos tipos de pastilhas de freio sinterizadas com matriz metálica: uma de liga de cobre para alto desempenho e outra de matriz ferrosa com composição *eco-friendly*. A pastilha de liga de cobre utiliza grânulos de 2NiO+SiC para dissociar e endurecer a matriz de cobre *in situ*, aumentando sua dureza e reduzindo a taxa de desgaste. A pastilha de matriz ferrosa visa criar um produto *eco-friendly*, visando atender as legislações da Califórnia e de Washington dos EUA e da Europa. Além disso, o produto final emprega matérias-primas que formam *in situ* partículas lubrificantes sólidas, atritantes e elementos de liga durante a sinterização, oferecendo uma nova abordagem na produção de pastilhas de freio sinterizadas.

Para alcançar o objetivo proposto, as seguintes etapas específicas foram definidas:

- Desenvolver um método de fabricação capaz de produzir um material de fricção homogêneo, sem segregação da fase lubrificante sólida.
- Identificar e validar matérias-primas a partir de óxidos, carbetos e/ou intermetálicos que dissociem e reajam durante a sinterização para formar partículas/fases atritantes e lubrificantes sólidas, além de endurecer a matriz por precipitação e/ou solução sólida.
- Caracterizar e avaliar o desempenho tribológico do material compósito sinterizado, por meio de coeficiente de atrito (COF) e taxa de desgaste do conjunto tribológico (corpo e contra corpo).
- Realizar análise de DOE (*design of experiments*) para otimizar a formulação química dos materiais de fricção, correlacionando formulação com propriedades tribológicas.

Além disso, as metas para as pastilhas de freio sinterizadas de matriz metálica são:

1. Para as pastilhas de freio com matriz de ligas de Cu: alcançar dureza superior a 100 HV, taxa de desgaste inferior à das pastilhas comerciais de Cu, e coeficiente de atrito igual ou superior ao das pastilhas comerciais de Cu ($\text{COF} \geq 0.15$).
2. Para as pastilhas de freio com matriz ferrosa: alcançar dureza superior à da ferrita (>100-250 HV) e inferior à da martensita (<600-1000 HV), coeficiente de atrito igual ou superior ao das pastilhas comerciais de cobre ($\text{COF} \geq 0.15$) e taxa de desgaste menor ou igual à das pastilhas comerciais de cobre.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

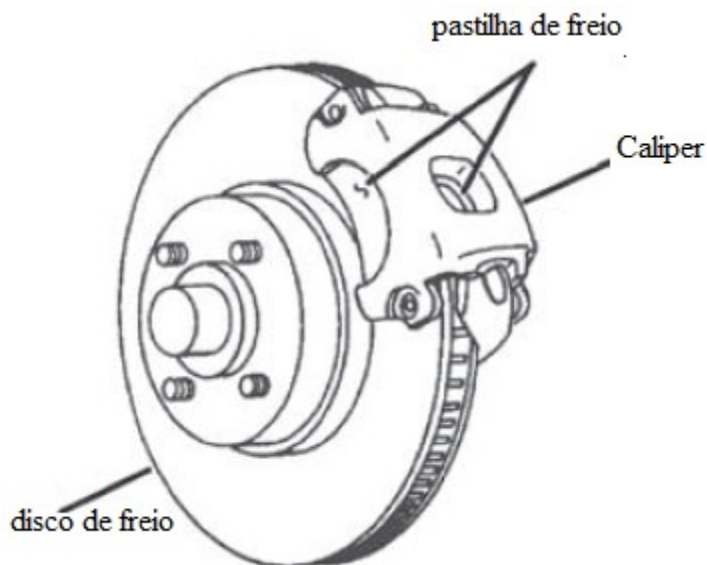
Neste capítulo, apresenta-se a fundamentação teórica e o estado da arte das pastilhas de freio sinterizadas. Inicialmente, descrevem-se as pastilhas de freio, com enfoque nas de matriz metálicas sinterizadas. Em seguida, explica-se o processo de metalurgia do pó e aborda-se a ciência da tribologia e de suas propriedades, discutindo-se como estas influenciam a performance das pastilhas de freio sinterizadas. Por fim, abordam-se os aspectos ambientais e econômicos relacionados às pastilhas de freio, além de resumir a importância do capítulo para o desenvolvimento do trabalho.

3.1 Pastilhas de freio

A pastilha de freio é um componente essencial do sistema de freio de um veículo, cuja função é converter energia cinética em calor e dissipá-lo (ANDERSON, 1984). Para atender aos requisitos necessários, é importante que as pastilhas de freio mantenham um coeficiente de atrito alto e estável com o disco de freio em diferentes temperaturas, além de possuir resistência ao desgaste, alta condutividade térmica, resistência mecânica e térmica, capacidade de frenagem suave, resistência ao efeito *fade* (diminuição do coeficiente de atrito devido a altas temperaturas atingidas na região, devido à grande energia dissipada na frenagem) e a capacidade de operar em diferentes condições ambientais (CHAN e STACHOWIAK, 2004; KANNAN, 2019).

Uma grande parte dos automóveis de passeio fabricados atualmente possuem freios a disco principalmente nas rodas dianteiras e alguns com maiores exigências de segurança, também possuem nas rodas traseiras, conforme ilustrado na Figura 1 (LIMBERG, 2023). O funcionamento da pastilha de freio pode ser visualizado na Figura 1, sendo que o sistema de freio disco/pastilha consiste na inserção de duas pastilhas de freio no interior do *caliper* (pinça de freio), o qual tem como função pressionar as pastilhas contra o disco de freio. O sistema é acionado com o auxílio de pistões hidráulicos internos.

Figura 1 - Sistema de freio de pastilha de freio de um veículo e apresentação dos componentes do sistema: pastilhas de freios, *caliper* e disco de freio.



Fonte: Adaptado de Totten (2017).

O sistema de freio a disco e pastilha apresenta maior estabilidade quando comparado ao sistema de freio a tambor e lona. Essa característica se deve principalmente à geometria do sistema, que proporciona uma relação linear entre o coeficiente de atrito e o torque de frenagem gerado (CASARIL, 2013). Essa vantagem é fundamental para garantir uma resposta precisa e previsível do sistema de freio, o que é essencial para a segurança do veículo e seus ocupantes. As aplicações das pastilhas de freios são: veículos leves, pesados e de alto desempenho, motocicletas, bicicletas, aplicações militares (caças ou aeronave de combate e carro de combate), trens (de carga e de alta velocidade), para hélices de turbinas eólicas, entre outros.

3.1.1 Categorias e classificações

A composição da pastilha de freio é complexa, composta por pelo menos três tipos distintos de materiais: a matriz, os componentes lubrificantes (grafite e sulfetos) e os aditivos de atrito (materiais duros, como a Al_2O_3 e o SiC) (ANDERSON, 1984). A matriz é um elemento crucial, pois define o grupo ao qual a pastilha de freio pertence, podendo ser orgânico (resina sintética ou fenólica), metálico (baseado em ligas de Fe, de Cu ou de Al) ou cerâmico, além de pastilhas de freio com mistura desses três materiais. Com isso, as três principais classificações de materiais de pastilha de freio são: resina orgânica, sinterizadas e carbono-carbono (cerâmico) (TOTTEN, 2017). Na Tabela 1, há um resumo dos tipos de

pastilhas de freio existentes no mercado, de acordo com o seu material, o processo e as principais aplicações.

Tabela 1 - Classificação das pastilhas de freio de acordo com o seu material.

Tipo de material	Ligante / matriz	Processo	Principais aplicações
Resina orgânica	Polímero orgânico (resina fenólica)	<i>Hot press</i> (<300°C)	Automóveis, aviões leves, helicópteros, caminhões
Metal Sinterizado	Metal sinterizável (principalmente ferro e cobre)	Sinterização (700 – 1200°C)	Automóveis, carros de corrida, caminhões, trens (incluindo os de alta velocidade), aviões comerciais, caças, veículos militares (viatura blindada)
Carbono - Carbono	Carbono (polímeros)	Pirolise e Carbonização	Aviões comerciais, caças, carros de corrida

Fonte: Adaptado de Totten (2017).

As pastilhas de freio com resina orgânica são comumente usadas em freios de veículos de passeio (carros e motos), bem como em caminhões e são classificados em quatro tipos com base em seu conteúdo de metal/cerâmica (TOTTEN, 2017):

- *cerâmica*: possui normalmente cerâmica e polímero como ligante
- *non asbestos organic* (NAO) ou orgânico sem amianto: contém fibras, vidro, borracha, kevlar e cobre, que é adicionado para reduzir o ruído e aumentar a dissipação de calor:
- *low metallic*: tem ferro e metais não ferrosos, numa quantidade de 10 à 20% em massa)
- *semi-metallic*: contém ferro e metais não ferros, num conteúdo de 30 à 65% em massa

As pastilhas de freio de resina orgânica são mais baratas, mas não são adequadas para altas temperaturas, devido ao efeito *fade*, e por não suportar frenagem de alta carga e alta temperatura (acima dos 300 °C) (XIAO et al., 2020).

As pastilhas de freio de carbono-carbono são freios compostos usados para aeronaves e carros de corrida onde o peso é crítico e o desempenho é exigente. Embora as pastilhas de freio de carbono-carbono ofereçam baixa densidade e excelente desempenho em altas temperaturas, elas têm um custo mais alto por aterrissagem do freio e são sobretudo utilizadas em freios de aeronaves. Pastilhas e lonas de freio orgânicas são usadas em aeronaves mais

antigas e menores e em freios de rotor de helicóptero (TOTTEN, 2017).

As pastilhas de freio sinterizadas são especialmente indicadas para aplicações de alto desempenho que exigem frenagens bruscas em altas velocidades e temperaturas, como trens de alta velocidade e veículos esportivos (GAO et al., 2007; LIMBERG, 2023, SEO et al., 2020; KHERADMAND, 2022), hélices de turbinas eólicas, veículos militares, bicicletas e discos de embreagens de veículos pesados como veículos de mineração e da agricultura (DANTE, 2016), que podem ser visualizados na Figura 2.

Figura 2 - Aplicações de pastilhas de freio sinterizadas, com o veículo e sua respectiva pastilha de freio ao seu lado. É importante destacar que na linha do trator, possui um disco de embreagem e não uma pastilha de freio.

APLICAÇÃO	VEÍCULO / EQUIPAMENTO	PASTILHA DE FREIO SINTERIZADA
Veículos de alto desempenho		
Trens de alta velocidade		
Turbinas eólicas		
Veículos militares (caças e carros de combate)		

		
Bicicletas		
Veículos pesados como tratores e escavadeiras (é um disco de embreagem)		
Outras (aviões, quadriciclos, jipes e caminhões)		

Fonte: Do autor (2025).

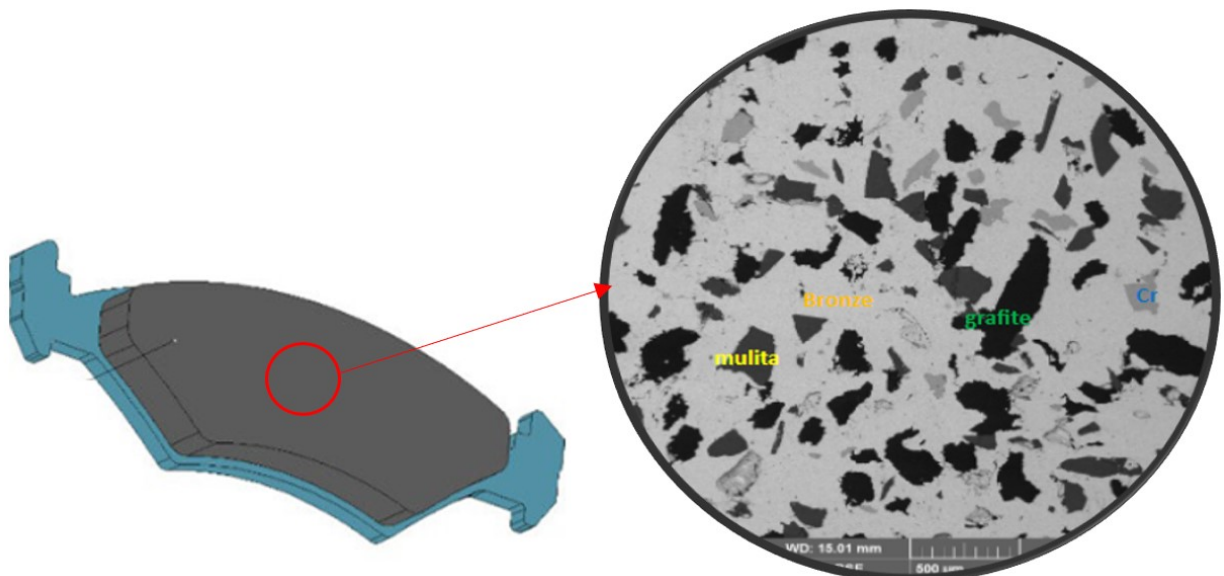
As pastilhas de freio sinterizadas são produzidas pelo processo tradicional de metalurgia do pó, que envolve compactação uniaxial à frio e sinterização. Como pode ser visto na Figura 3, este tipo de pastilha de freio tem no mínimo três materiais diferentes (ANDERSON, 1984; GAO et al., 2007; DANTE, 2016; TOTTEN, 2017; KANNAN et al., 2019; ZHANG et al., 2019; XIAO et al., 2020; ZHAO et al., 2020; Wu et al., 2022):

- Matriz: sendo normalmente ligas de Fe, ligas de Cu e ligas de Al. Os pós de cobre e ferro são comumente utilizados para formar matrizes metálicas por meio do processo de sinterização a altas temperaturas (ANDERSON, 1984; TOTTEN, 2017). A matriz metálica presente nas pastilhas sinterizadas pode melhorar ainda mais a resistência ao desgaste (quando comparada a pastilha de freio de matriz fenólica) e a dissipação térmica. O uso de ferro e cobre juntos

pode fornecer características complementares de fricção para atingir o desempenho desejado, como o endurecimento da matriz de Cu (TOTTEN, 2017).

- Atritantes: normalmente materiais cerâmicos como Al_2O_3 , SiC, mulita, silicato de zircônia ($\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$), B_4C , TiC; bem como outros metais e intermetálicos como Fe, Cr, FeCr. Esses elementos têm como função aumentar e estabilizar o coeficiente de atrito.
- Lubrificantes sólidos: normalmente compostos lamelares como grafite, dissulfeto de molibdênio (MoS_2), nitreto de boro hexagonal (h-BN) e talco. Esses materiais apresentam uma organização cristalina em camadas, onde as forças de ligação entre os planos são predominantemente do tipo secundário (van der Waals). Essa característica estrutural resulta em uma baixa energia de cisalhamento, permitindo o deslizamento relativo entre as camadas com mínima resistência. O mecanismo de lubrificação é, portanto, diretamente associado à facilidade de cisalhamento entre os planos cristalinos, que confere a esses materiais suas propriedades lubrificantes sólido.

Figura 3 - Pastilha de freio comercial e sua composição. A matriz é de uma liga de Cu (bronze), os materiais atritantes são mulita e cromo, enquanto que o lubrificante sólido é o grafite.

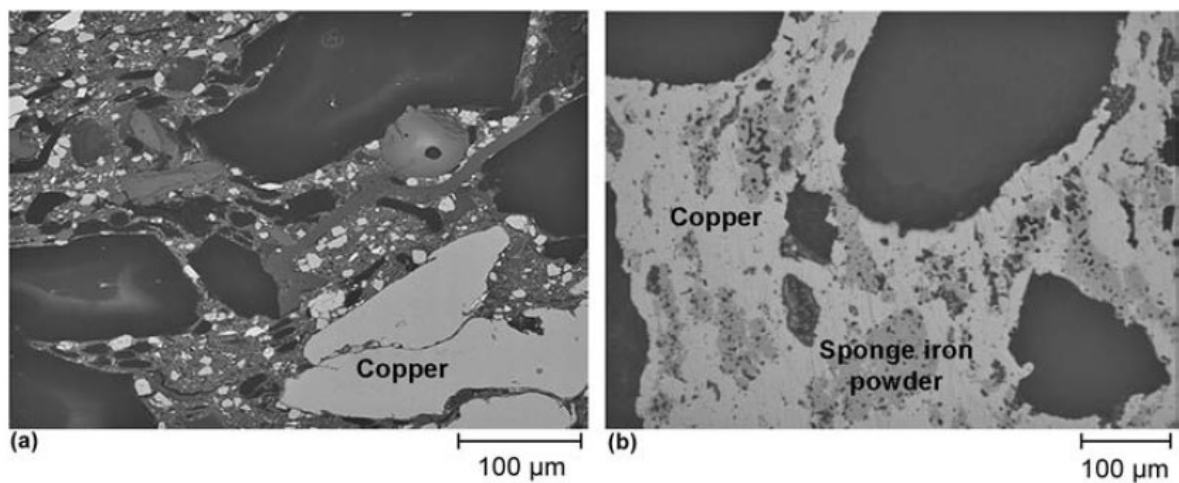


Fonte: Do autor (2025).

Além disso, as pastilhas de freio sinterizadas tem alta resistência ao desgaste e estabilidade em altas temperaturas, o que reduz *hot-spots* e o efeito *fade*. Essas características

proporcionam maior durabilidade e vida útil às pastilhas, além de melhor eficiência na frenagem (SEO et al., 2020). Além disso, têm coeficiente de atrito mais elevado do que as pastilhas convencionais e portanto fornecem maior força de frenagem e maior segurança, além de produzirem menos *debris* (resíduo/material particulado gerado durante o desgaste da pastilha de freio e do disco de freio devido a frenagem), o que ajuda a reduzir o desgaste dos discos de freio (SEO et al., 2020).

Figura 4 - Microestrutura de uma pastilha de freio de resina fenólica (2.a), e na direita, a microestrutura de uma pastilha de freio sinterizada (2.b).



Fonte: Adaptado de Totten (2017).

Na Figura 4, é possível ver a microestrutura de pastilhas de freio orgânicas e sinterizadas metálicas. Na Tabela 2, é possível ver a composição química de pastilhas de freio orgânicas, e na Tabela 3, é possível ver a composição química de algumas pastilhas sinterizadas.

Tabela 2 - Formulação química típica de pastilhas orgânicas com os teores dos elementos em porcentagem mássica (wt.%)

Componente	Formulação (wt.%)		
	<i>non-asbestos organic</i>	<i>Low metallic</i>	<i>Semi-metallic</i>
Ligante	10	10	8
Lubrificante	12	15	20
Atritante / abrasivo	28	12	4
Preenchimento (<i>fillers</i>)	36	18	8
Fibra orgânica	4	0	0
Fibra de aço	0	25	10
Fibra/pó de cobre	10	20	0
Pó de ferro reduzido em H₂	0	0	50
Total	100	100	100
Quantidade de metal	10%	45%	60%

Fonte: Adaptado de Totten (2017).

Tabela 3 - Formulação química típica de uma pastilha de freio sinterizada metálica em porcentagem mássica (wt.%).

Componente	Formulação (wt.%)	
	Base de cobre	Base de ferro
Lubrificante	20	15
Atritante / abrasivo	5	10
Pó de cobre	60	15
Pó de Fe reduzido em H₂	15	60
Total	100	100
Quantidade de metal	> 75%	> 75%

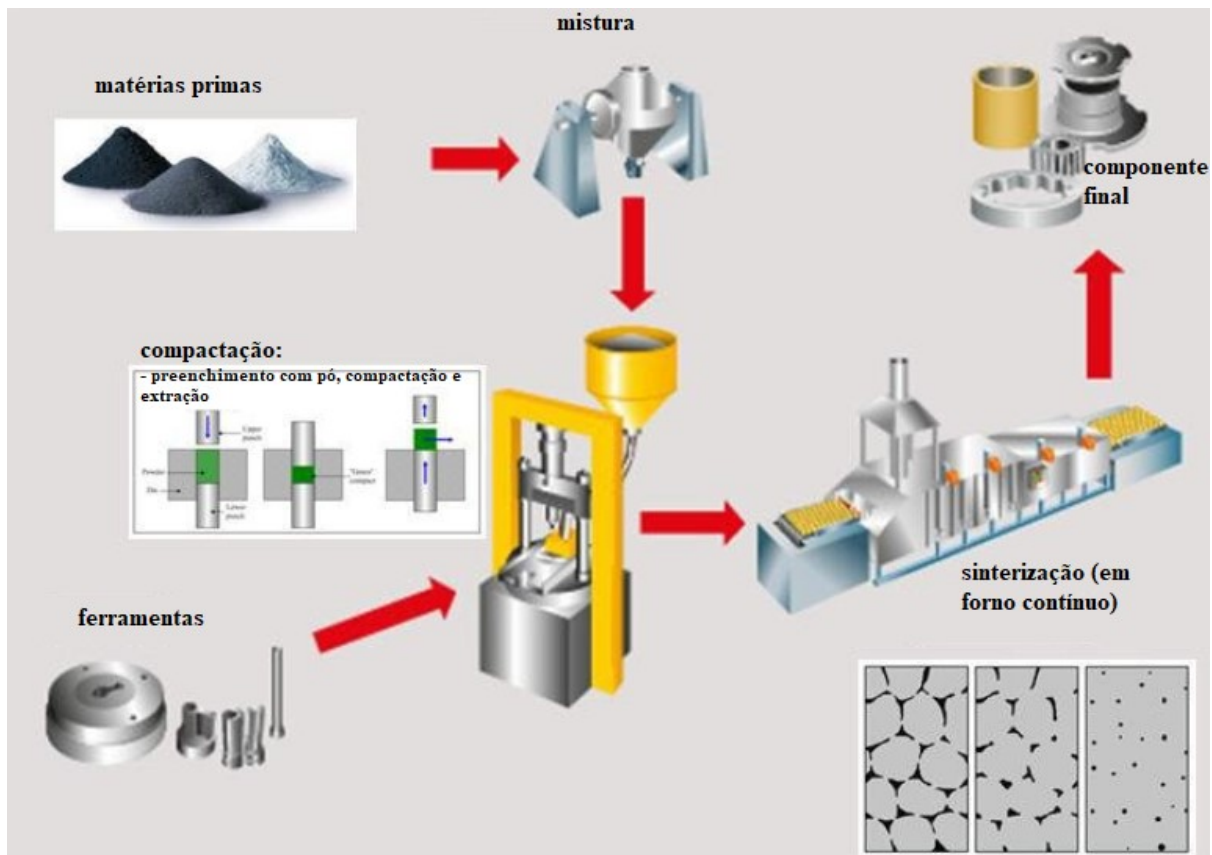
Fonte: Adaptado de Totten (2017).

3.2 Metalurgia do pó

A metalurgia do pó é um processo que converte pós metálicos, cerâmicos ou uma mistura desses, em um componente contínuo, através das etapas de mistura dos pós, prensagem mecânica da mistura e sinterização. A produção das pastilhas de freio sinterizadas industrialmente é realizada pelo processo tradicional de metalurgia do pó, que consiste na mistura dos pós, compactação uniaxial à frio dos pós seguida de sinterização em forno contínuo com atmosfera controlada, como pode ser visto na Figura 5.

Nas pastilhas de freio, as etapas do processo que são críticas são a homogeneidade da mistura, a manutenção da morfologia das partículas de lubrificante durante a compactação e o controle das reações entre os componentes durante a sinterização, os quais são discutidos em profundidade nas seções seguintes.

Figura 5 - Processo tradicional da metalurgia do pó na prática industrial.



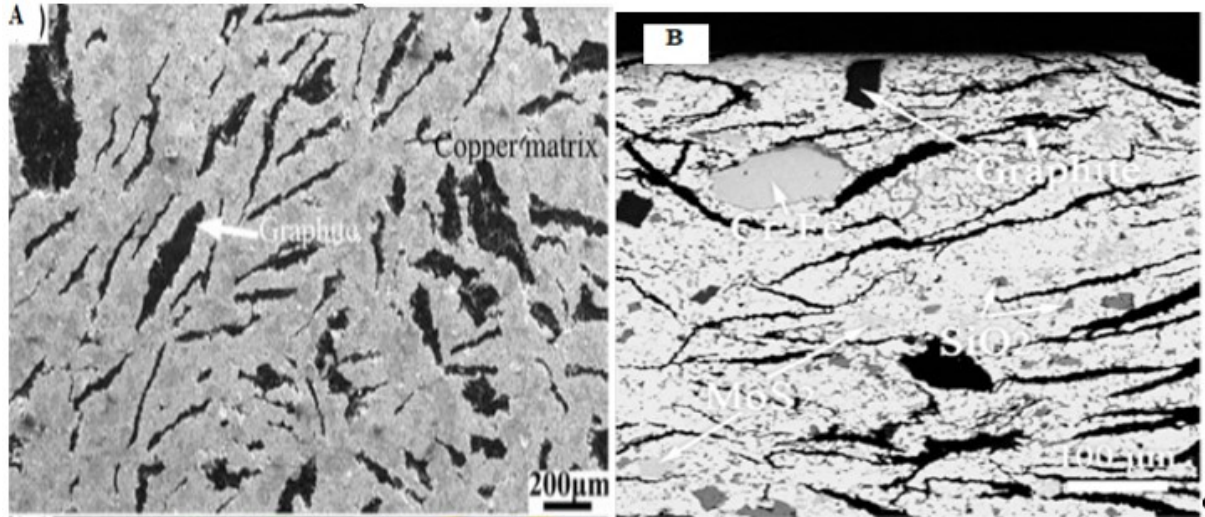
Fonte: Adaptado de Tripathy, Sarangi e Chaubey (2018).

3.2.1 Mistura

Conforme mencionado anteriormente neste trabalho, as pastilhas de freio sinterizadas são compostas por materiais de diferentes categorias, cujas propriedades podem variar significativamente em termos de densidade, tamanho, morfologia e afinidade química, entre outros aspectos. Além dessas diferenças intrínsecas, fatores como a repulsão eletrostática gerada pelo atrito entre as partículas durante a mistura e o fácil cisalhamento dos lubrificantes sólidos — devido à baixa energia das ligações químicas secundárias — influenciam o processo de homogeneização dos pós, favorecendo a segregação de alguns componentes. Esse fenômeno,

observado nos estudos de Zhang et al. (2019) e Zhao et al. (2020) (Figura 6), contribui para a variabilidade das propriedades mecânicas e tribológicas ao longo da pastilha.

Figura 6 - Segregação de grafite durante a mistura, bem como o cisalhamento dos compostos lamelares devido a pressão de compactação. Imagem A é de Zhang et al. (2019) e imagem B é de Zhao et al. (2020).



Fonte: Adaptado de Zhao et al. (2019 e 2020).

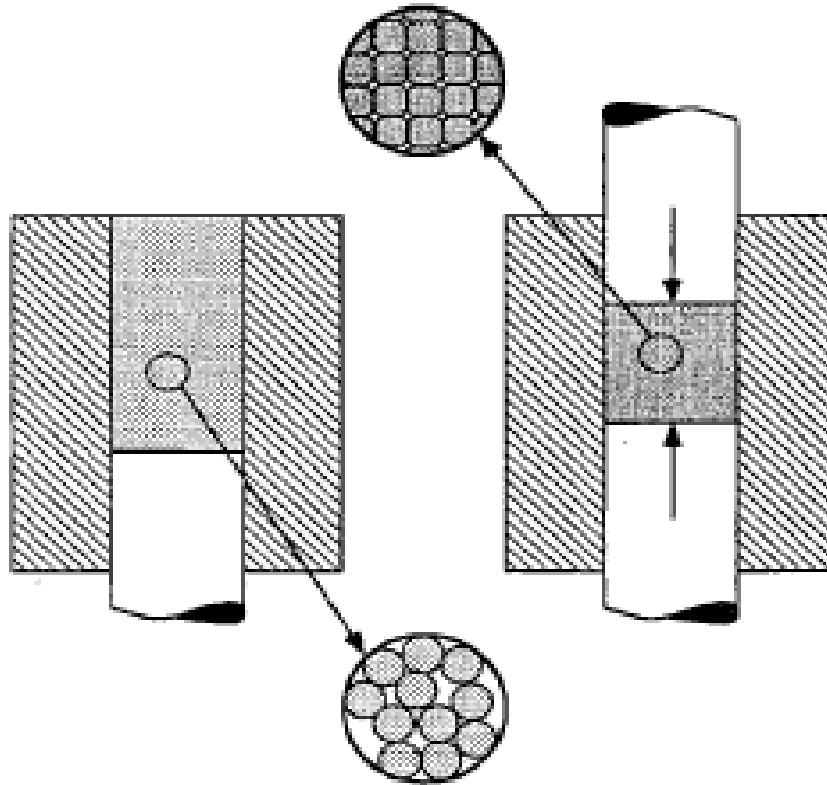
Para contornar isso, Chen et al. (2021) e Wu et al. (2022) utilizaram querosene para homogeneizar a mistura (1% em massa, cerca de 5-10% em volume). Apesar de não haver uma discussão aprofundada sobre o assunto, associa sua eficácia na homogeneização a diminuição da repulsão eletrostática entre as partículas, pois o atrito necessário para ionizar as partículas é praticamente removido com a adição deste fluido. Sem oxidar o pó metálico, a querosene cumpre uma função similar à água (utilizado entre 5 à 7% em volume) usada na indústria de cerâmica por revestimento (REED, 1995), no processo de *spray drying*, e possui volatilidade mais lenta que álcool isopropílico e hexano. Por outro lado, a escoabilidade dos pós é diminuída com adição da querosene, visto que a escoabilidade melhora quando as partículas estão “soltas”, com formato mais esférico e maior tamanho (porque diminui energia superficial), e, a querosene, faz o inverso disso, pois aumenta as forças adesivas entre as partículas.

3.2.2 Compactação

Com exceção de produtos cuja porosidade é funcional, na maioria das aplicações o objetivo é obter alta densidade à verde, isto é, sua densidade antes da sinterização

(THÜMMLER e OBERACKER, 1993). A Figura 7 ilustra a organização espacial das partículas da matéria prima no interior da matriz de compactação antes e após a compactação.

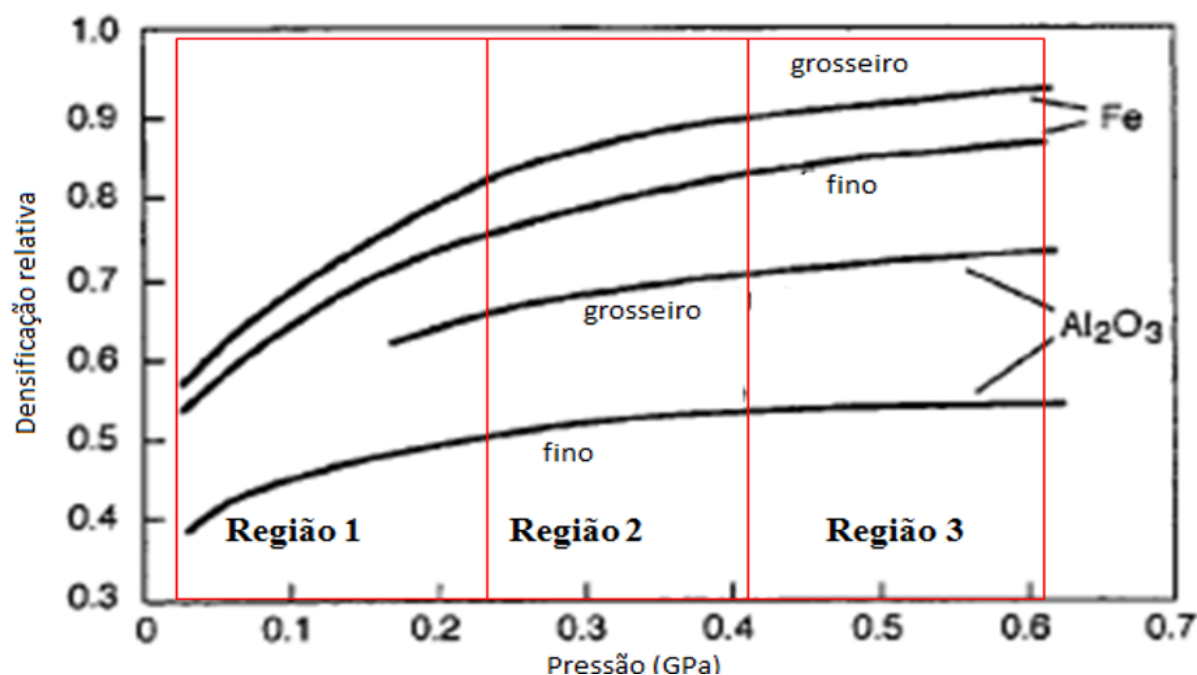
Figura 7 - Arranjo das partículas após o preenchimento da matriz (imagem da esquerda) e após a compactação (imagem da direita).



Fonte: Retirado de Thümmler e Oberacker (1993).

Na **Error! Reference source not found.**, visualizam-se curvas de compactabilidade das partículas de um material com elevada dureza, como a alumina (Al_2O_3), e de um material metálico (como o Fe), bem como a diferença de compactabilidade de pós grosseiros ($\sim 100 \mu\text{m}$) e pós finos ($< 20 \mu\text{m}$). O pó de alumina densifica menos que o pó de ferro, pois este se deforma plasticamente e preenche os vazios entre partículas. As três regiões da Figura 8, são separadas pelos seguintes mecanismos: no primeiro há o rearranjo das partículas e deformação elástica; no segundo há deformações plásticas e o restante do rearranjo das partículas; e no terceiro há encruamento (pós dúcteis) ou fragmentação (pós cerâmicos ou das partículas deformadas demasiadamente) (THÜMMLER e OBERACKER, 1993).

Figura 8 - Aumento da densidade relativa do material mediante o aumento da pressão de compactação aplicada.



Fonte: Adaptado de Thümmeler e Oberacker (1993).

As pastilhas de freio sinterizadas, que geralmente têm uma matriz de liga de Cu ou de Fe, necessitam de uma pressão de compactação suficiente para deformar os pós da matriz do compósito. Em razão disso, as ligas de Cu, que normalmente são mais dúcteis do que as ligas de Fe, possuem uma pressão de compactação uniaxial a frio de 400 a 600 MPa (THÜMMLER e OBERACKER, 1993), sendo mais comum 500 MPa. Por outro lado, as ligas de Fe requerem uma pressão de compactação entre 500 e 700 MPa (THÜMMLER e OBERACKER, 1993), sendo mais comum 600 MPa.

Ademais, as pastilhas de freio possuem compostos lamelares, tais como o grafite e o MoS₂, os quais, idealmente, não devem sofrer cisalhamento durante a compactação (WANG et al., 2012; HUTCHINGS E SHIPWAY, 2017; ZHANG et al., 2019). Esse fenômeno pode comprometer a resistência mecânica na direção perpendicular à compactação, além de resultar em uma distribuição não homogênea das partículas lubrificantes no componente. Para mitigar esse efeito, uma estratégia eficaz consiste no aumento da dureza do pó da matriz metálica (Cu ou Fe). Esse procedimento eleva a tensão de escoamento do material, reduzindo a deformação plástica da matriz durante a compactação e, conseqüentemente, minimizando o cisalhamento dos lubrificantes sólidos. Dessa forma, no processo de fabricação de pastilhas de freio, é essencial estabelecer um equilíbrio otimizado entre a pressão de compactação e a preservação da integridade dos lubrificantes sólidos. Esse balanço assegura, simultaneamente, uma alta

densidade do compactado e a manutenção das propriedades lubrificantes, garantindo o desempenho mecânico e a durabilidade do componente

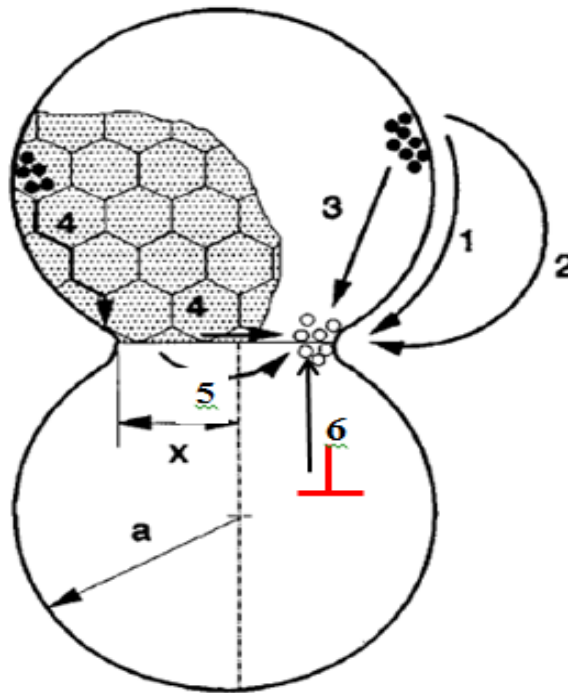
3.2.3 Sinterização

A sinterização pode ser entendida como um transporte de material ativado termicamente em uma quantidade de pó ou em um compactado poroso, diminuindo a superfície específica pelo crescimento dos pescoços (*necks*) entre as partículas, diminuição de vazios e alteração da forma e morfologia dos poros, podendo haver ou não a formação de uma fase líquida durante o processo (THÜMMLER e OBERACKER, 1993). Assim, para a sinterização ocorrer deve-se formar uma ligação através de difusão no estado sólido ou através da formação de uma fase líquida (sinterização assistida por fase líquida) (VAN VLACK, 1970). A temperatura de sinterização típica é aproximadamente dois terços da temperatura absoluta de fusão do material, porém pode mudar devido a estrutura cristalina do material, sendo que normalmente material com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) tem uma temperatura homologa (T_h) de sinterização menor do que a de um material com estrutura cúbica de face centrada (CFC), ou seja, $T_{h_{ccc}} < T_{h_{cfc}}$, visto que os mecanismos de difusão com transporte de massa volumétrico são em T_h mais elevadas em materiais CFC, devido ao seu maior empacotamento atômico.

A força motriz para a sinterização é diminuir a energia livre de Gibbs, a partir de fenômenos difusivos. Na Figura 9, é ilustrada a sinterização através da difusão no estado sólido entre duas partículas de pó policristalinas em contato, bem como os seis mecanismos difusivos independentes, sendo três da superfície do poro, um da difusão superficial e dois dos contornos de grão e um do deslocamento das discordâncias entre os grânulos. Os fenômenos de difusão durante a sinterização são:

1. a difusão superficial;
2. a evaporação-condensação;
3. a difusão volumétrica de átomos da região convexa para a região côncava do *neck*, onde a concentração de lacunas é maior;
4. a difusão ao longo de contornos de grão;
5. a difusão volumétrica;
6. a difusão ao longo das linhas de discordância conforme indicado no interior dos grãos (ASHBY et al., 1980; KLEIN et al., 2015).

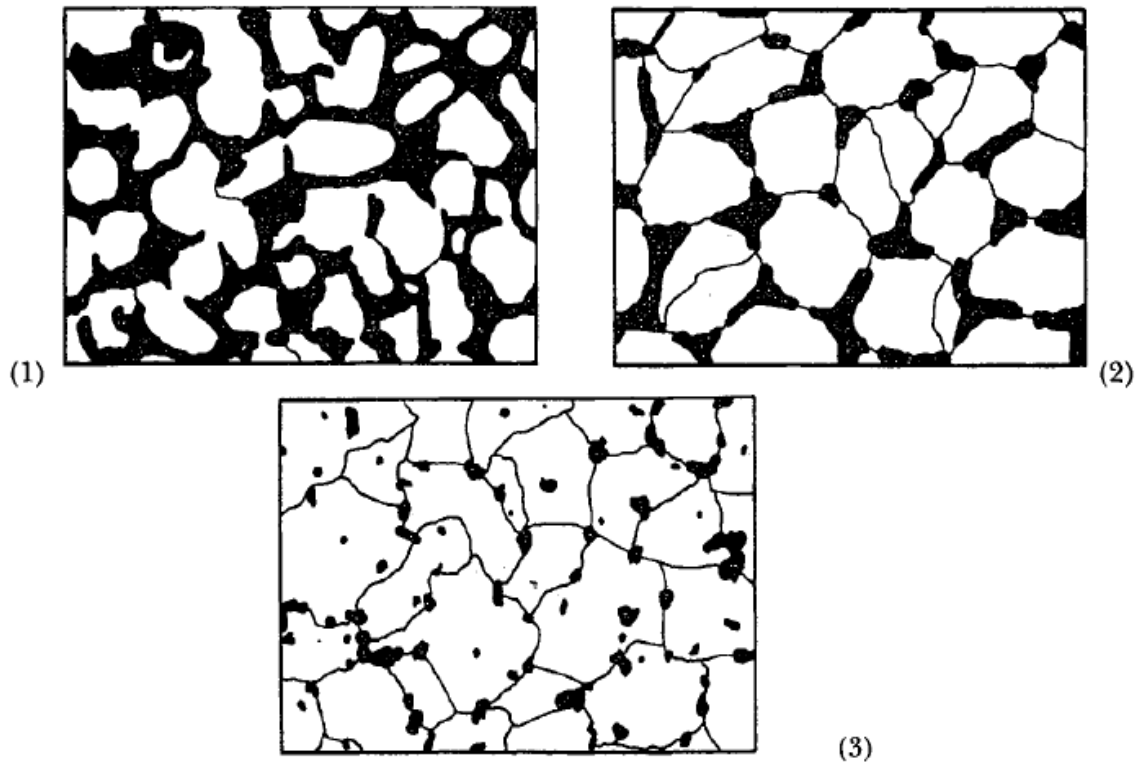
Figura 9 - O pescoço (*neck*) entre dois pós durante a sinterização, bem como os mecanismos de difusão.



Fonte: Adaptado de Thümmeler e Oberacker (1993).

Durante a sinterização há três estágios distintos, sendo o primeiro a formação de *necks*, o segundo é a densificação por meio do aumento de *necks* (aumenta a razão da relação x/a da Figura 9) e crescimento de grão, e o terceiro estágio é a finalização da densificação, a qual pode atingir até 95% da densidade teórica do material, que consiste no fechamento e no arredondamento dos poros, dependendo das características do pó, tamanho de cristalito (no interior das partículas dos pós policristalinos), densidade a verde das peças, tempo e temperatura de sinterização. Na Figura 10 é mostrado como a microestrutura e a estrutura é modificada nos três estágios da sinterização. Os mecanismos que ocorrem no primeiro estágio são divididos em não densificadores (difusão superficial, evaporação-condensação e difusão de lacunas pela superfície) e em densificadores (difusão pelo contorno de grão, difusão volumétrica e difusão ao longo de discordâncias) (KLEIN et al., 2015). No segundo e terceiro estágio, os mecanismos são difusão do contorno de grão e difusão volumétrica (ASHBY et al., 1980).

Figura 10 - Os três estágios da sinterização. (1) Estágio inicial. (2) Estágio intermediário. (3) Estágio final.



Fonte: Retirado de Thümmeler e Oberacker (1993).

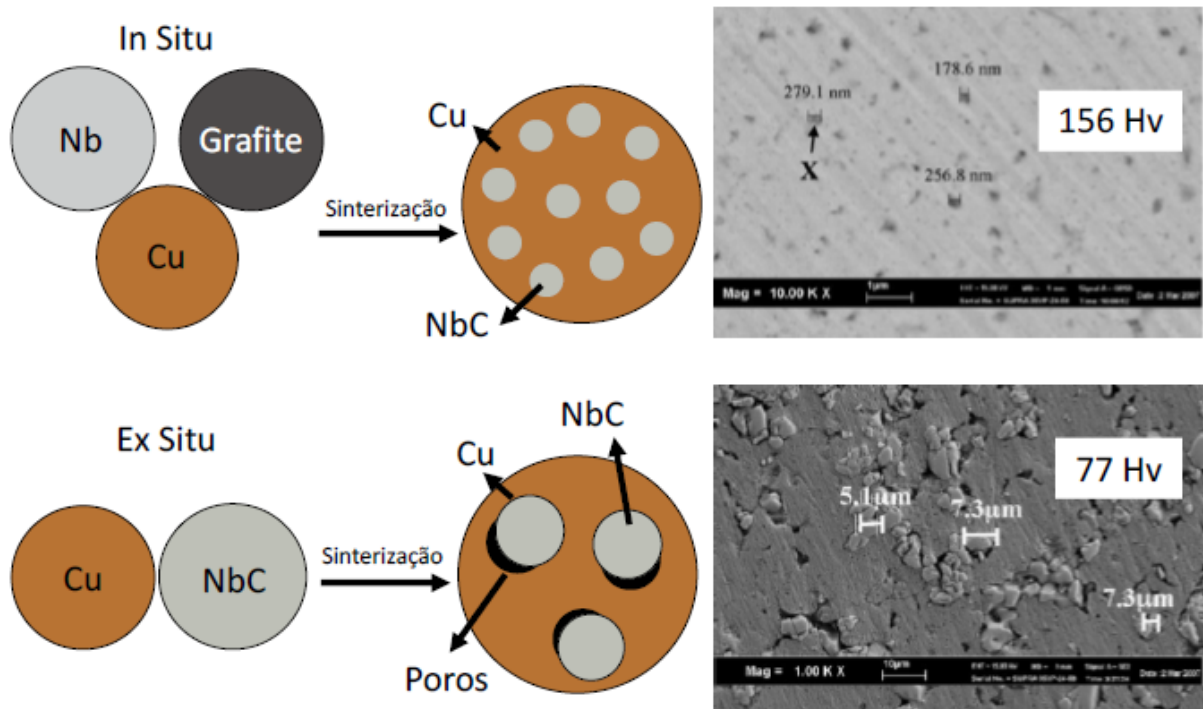
Na sinterização de pastilhas de freio as partículas atritantes (normalmente partículas ou fibras de fases cerâmicas) e os compostos lamelares (estrutura lamelar, como o grafite) vão afetar a densificação do componente sinterizado. As partículas de natureza cerâmica (ligações químicas iônicas e/ou covalentes) tem um ponto de fusão muito alto (normalmente acima de 2000°C), o que dificulta a difusão e consequentemente a densificação do material por meio da sinterização. Além disso, quando essas partículas são muito finas ($<10\text{ }\mu\text{m}$), se alojam na interface entre partículas da matriz metálica que possuem maior tamanho de partícula (predominantemente entre 30 e $100\text{ }\mu\text{m}$) e, consequentemente, irão atrapalhar a formação de contatos entre as partículas matriz metálica durante a sinterização (ASHBY et al., 1980). Sendo assim, para aumentar a densificação na sinterização de pastilhas de freio não é recomendado usar atritantes e lubrificantes sólidos com distribuições de partículas muito finas ($<10\text{ }\mu\text{m}$).

Estudos realizados por Gyimah, Huang e Chen (2014) demonstraram influência da temperatura de sinterização, quando não ocorre formação de fase líquida na sinterização, influencia diretamente nas propriedades das pastilhas de freio, como a dureza e a densidade relativa, as quais aumentam sensivelmente com o aumento da temperatura de patamar de sinterização.

3.2.4 Compósitos *ex situ* e *in situ*

Os compósitos podem ter sua composição química final produzida por partículas através dos processos *ex situ* e *in situ*. Na abordagem *ex situ*, os reforços são produzidos previamente (ou utilizados conforme encontrados na natureza) antes da fabricação do compósito. Esse método apresenta limitações quanto ao tamanho das partículas disponíveis - partículas muito finas (menores que 10 μm) possuem alto valor agregado -, dificuldade de desaglomeração e risco de contaminação na interface entre reforços e matriz, resultando em menor capacidade de carga. Por outro lado, na abordagem *in situ*, os reforços são sintetizados ou gerados na matriz durante a própria fabricação do compósito, normalmente no processo de sinterização. Esta técnica proporciona melhor acoplamento com a estrutura cristalina e praticamente elimina a contaminação na interface, o que aumenta a transferência de carga da matriz para o reforço e impede a fratura intergranular prematura (DESCHAMPS et al., 2022). Além disso, o método *in situ* permite economia na escolha da matéria-prima e confere maior resistência ao desgaste. As diferenças fundamentais entre as metodologias *in situ* e *ex situ* estão resumidas e analisadas visualmente na Figura 11.

Figura 11 - Comparação entre compósito de matriz de cobre reforçado por carbeto de nióbio formado *in situ* e *ex situ*. Formação *in situ* promove distribuição mais fina e homogênea e com menos defeitos do que a *ex situ*, resultando no aumento da dureza da matriz



Fonte: Adaptado de Zuhailawati e Yong (2009) e de Ávila (2020).

Nesse trabalho, para evitar os problemas gerados quando da utilização de partículas atritantes muito finas ($<10\mu\text{m}$) e da utilização de compostos lamelares na mistura de pós (já comentados acima) decidiu-se gerar estas fases *in situ* durante a sinterização. As partículas iniciais utilizadas podem ser finas ($<10\mu\text{m}$), mas deverão ser granuladas em grânulos maiores ($>100\mu\text{m}$) para permitir a formação de contatos de sinterização e entre as partículas metálicas da matriz (ASHBY, 1980) aumentando o “grau de continuidade” da matriz metálica que resulta em maior resistência mecânica e maior condutividade térmica do compósito formado. Dessa forma, a abordagem *in situ* é utilizada nesse trabalho, conforme detalhado no capítulo de procedimento experimental e descrição das materiais primas as matérias-primas utilizadas.

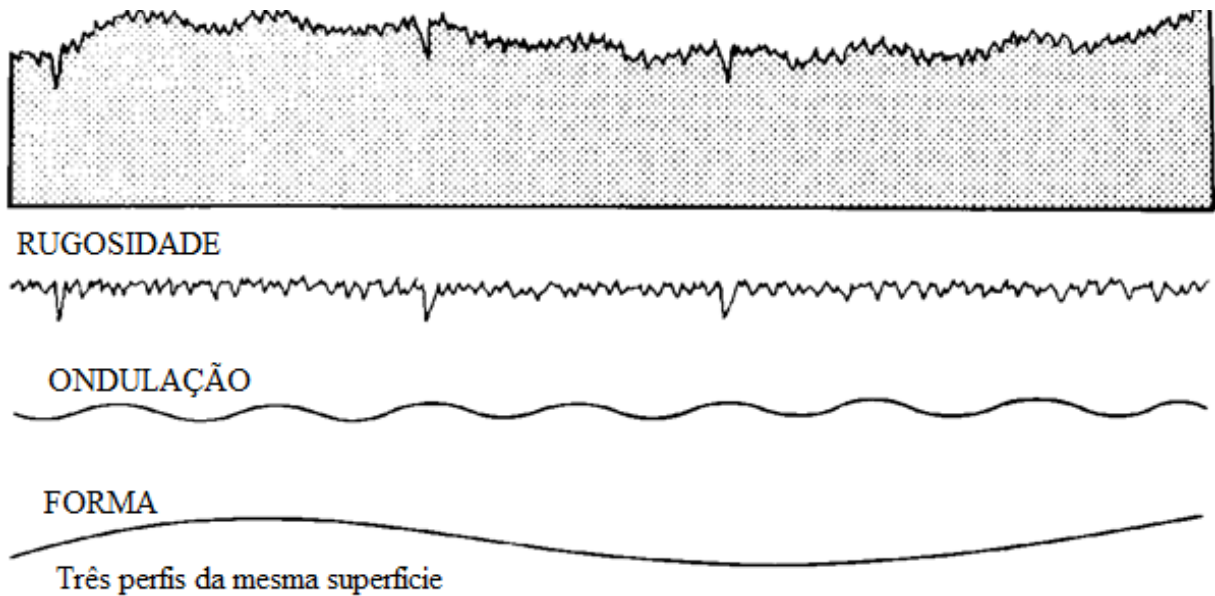
3.3 Tribologia

Tribologia é a ciência que estuda a interação de pelo menos duas superfícies em contato e em movimento relativo entre si, além do estudo dos seus fenômenos (desgaste, atrito e lubrificação) decorrentes (HUTCHINGS E SHIPWAY, 2017). Neste tópico, é apresentado a superfície e como caracterizá-la, depois é discutido atrito, lubrificação sólida, desgaste, bem como relaciona-se esses tópicos com as pastilhas de freio.

3.3.1 Superfície

Em escala nanométrica, todas as superfícies sólidas analisadas são irregulares, sendo divididas em três partes: forma, ondulação e rugosidade, dependendo do comprimento de onda avaliado na superfície, conforme apresentado na Figura 12. A rugosidade é classificada em picos e vales, que são caracterizados estatisticamente por sua altura, forma e espaçamento (HUTCHINGS E SHIPWAY, 2017). Para compreender o comportamento tribológico dos materiais, é crucial entender suas superfícies, pois a rugosidade influencia no comportamento do coeficiente de atrito e desgaste do material. Entretanto, para quantificar o volume desgastado do corpo (material principal a ser estudado) e do contra corpo (material utilizado para realizar o contato contra o corpo em estudo) utilizados nos ensaios tribológicos, a análise é baseada no conjunto da ondulação mais rugosidade da região de volume desgastado do material inicial.

Figura 12 - Perfil da topografia da superfície e a sua divisão em rugosidade, ondulação e forma.



Fonte: Adaptado de Hutchings e Shipway (2017).

Para medir a topografia da superfície, é necessário obter um conjunto de coordenadas de pontos que estão nessa superfície. A distância entre os pontos de medição deve ser menor que o tamanho dessas características. Diversas técnicas são utilizadas, incluindo a perfilometria, o interferômetro e a microscopia de força atômica. Entre elas, o perfilômetro e o interferômetro são amplamente utilizados na medição de superfícies, mas o interferômetro é desejável, visto que não gera danos na superfície durante a aquisição. Além disso, o interferômetro usa a interferência de ondas de luz para medir a altura de uma superfície com grande precisão. Esse equipamento pode medir a altura de superfícies em uma escala de comprimento de onda de luz, adquirindo imagens 3D da superfície, permitindo a obtenção de informações precisas sobre as características topográficas da superfície, tendo resolução lateral em torno de 1 μm e resolução vertical de aproximadamente 3 nm (HUTCHINGS E SHIPWAY, 2017).

Os resultados obtidos pelos equipamentos são usados em diversas aplicações, como na avaliação da qualidade de superfícies de produtos industriais e de pastilhas de freio. Para o último caso, é importante caracterizar a superfície antes e após o ensaio tribológico, para verificar a influência da superfície nas propriedades de coeficiente de atrito e de taxa de desgaste da pastilha de freio. Além disso, com um *software* de análise de imagens é possível mensurar o volume desgastado pelas imagens adquiridas pelo interferômetro.

3.3.2 Atrito

Na teoria clássica do atrito, é necessária uma força tangencial (força de atrito) para mover um corpo sobre o outro, e essa força é descrita pelo coeficiente de atrito (denotado por μ), que é a razão entre a força de atrito e a carga normal. Esse coeficiente pode variar muito, mas para a maioria dos materiais comuns deslizando no ar sem lubrificante, o valor de μ está na faixa de 0,1 a 1.

Mediante observações, foram formuladas duas leis do atrito, normalmente chamadas de leis de Guillaume Amontons de 1699, as quais são:

1ª) Força de atrito é proporcional à força normal;

2ª) Força de atrito independe da área aparente de contato;

E em 1785, Coulumb criou a terceira lei do atrito que é:

3ª) Força de atrito independe da velocidade de deslizamento.

Essas três Leis de Atrito são de confiabilidade variável, mas, exceto em alguns casos importantes, fornecem resumos úteis de observações empíricas.

A Primeira Lei pode ser resumida como:

$$F = \mu * W$$

F é a força de atrito, W é a força normal e μ o coeficiente de atrito. Essa lei é válida em materiais não lubrificados em condições de deslizamento e aplica-se à maioria dos metais. Embora a força de atrito (F) varie proporcionalmente com a força normal (W), o coeficiente de atrito (μ) mantém-se constante para diferentes cargas normais na maioria dos casos.

3.3.3 Modelo de atrito deslizante

O modelo clássico para o atrito de deslizamento em metais é baseado no trabalho de Bowden e Tabor, realizado principalmente em Cambridge, entre as décadas de 1930 e 1970. O modelo de Bowden e Tabor para o atrito de deslizamento, em sua forma mais simples, assume que a força de atrito surge de duas fontes: uma força de adesão desenvolvida nas áreas de contato real entre as superfícies (as junções de aspereza/picos rugosidade), e uma força de deformação necessária para arrastar as asperezas da superfície mais dura através da mais macia. Embora em desenvolvimentos posteriores da teoria tenha ficado claro que essas duas contribuições não podem ser tratadas como estritamente independentes, é conveniente e esclarecedor considerá-las separadamente; a força de atrito resultante F é então considerada

como a soma dos dois termos contribuintes, o F_{adh} devido à adesão e o F_{def} devido à deformação plástica (HUTCHINGS E SHIPWAY, 2017).

O termo de adesão surge de forças atrativas que supostamente operam nos contatos de aspereza. Em uma superfície totalmente limpa (sem óxidos) e em ultra vácuo de um material com alta ductilidade as forças adesivas são aumentadas. Por outro lado, em um material cerâmico (com baixa ductilidade) há na superfície óxido e água adsorvida, o que enfraquece as forças de adesão e, visto que a deformação elástica (devido ao alto módulo elástico) é grande próximo as asperidades, estas são quebradas e não deformadas. O endurecimento por deformação tende a aumentar o coeficiente por adesão, pois aumenta a área de contato das asperidades. Visto que a força de atrito por adesão é determinada pela soma das áreas de contato das asperidades multiplicada pela tensão de cisalhamento nessas junções, e considerando que a resistência ao cisalhamento do material está diretamente relacionada à sua dureza, Hutchings e Shipway (2017), o coeficiente de atrito devido às forças adesivas (μ_{ads}) pode ser expresso conforme a Equação (1):

$$\mu_{ads} = \frac{s}{H}. \quad \text{Equação (1)}$$

H é a dureza do material e s é a resistência ao cisalhamento do material.

Segundo Hutching e Shipway (2017), o modelo de coeficiente de atrito por deformação (μ_{def}) depende do semi-ângulo α de uma asperidade que penetra e desliza através da superfície de um material deformado plasticamente, e que por arranjos matemáticos demonstrados em Hutching e Shipway (2017), o coeficiente de atrito por deformação é igual a $\cotg(\alpha)$. Com isso, como o ângulo da ondulação da superfície real normalmente é pequeno ($<10^\circ$), o “ α ” é grande pois é 90° menos a ângulo da ondulação da superfície real, ou seja, normalmente o $\alpha > 80^\circ$. Assim, a contribuição do coeficiente de atrito devido a deformação plástica normalmente é menor do que 0,15.

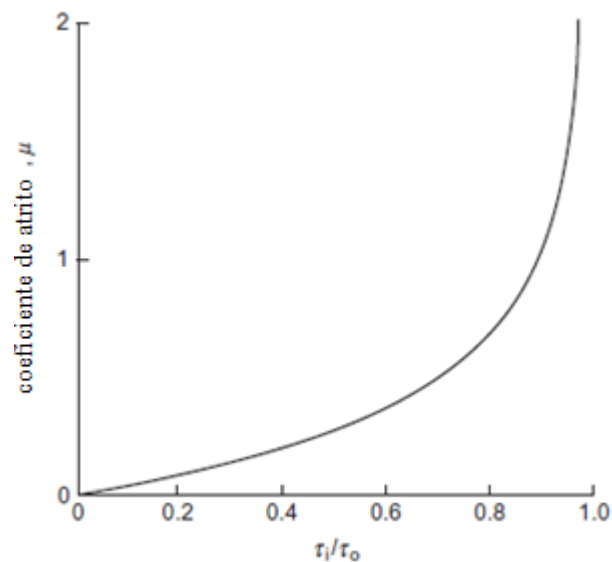
3.3.4 Características dos metais, dos cerâmicos e dos compostos lamelares

As pastilhas de freio sinterizadas possuem obrigatoriamente três materiais de natureza distinta, a matriz (material metálico), o atritante (material cerâmico) e o lubrificante sólido (compostos lamelares). Com isso, é abordado o comportamento tribológico no coeficiente de atrito de cada material da pastilha de freio.

A relação do coeficiente de atrito pode ser observada na Figura 13, que mostra que se a resistência ao cisalhamento na superfície for muito menor do que a tensão de cisalhamento do

material em si, o coeficiente de atrito diminui consideravelmente. Essa teoria pode explicar por que os compostos lamelares, como o grafite, diminuem o coeficiente de atrito e reduzem o desgaste.

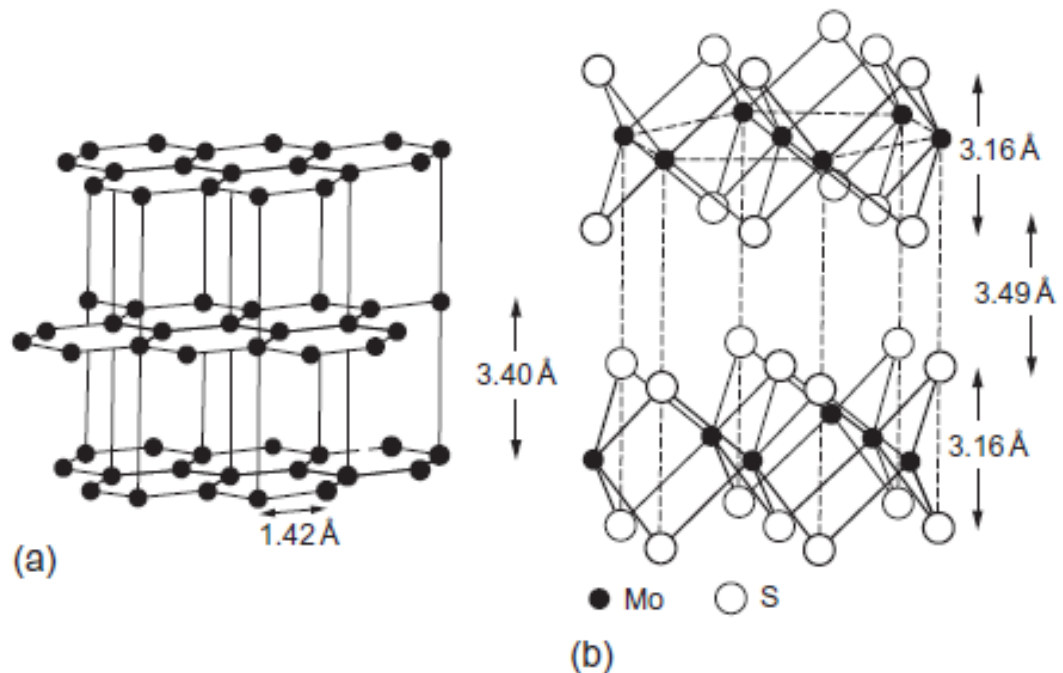
Figura 13 - Variação do coeficiente de atrito (μ) quando é variado a razão da tensão de cisalhamento necessário para cisalhar um componente na superfície (τ_i) e a tensão de cisalhamento do material do componente (τ_0).



Fonte: Adaptado de Hutching e Shipway (2017).

Vários materiais com estruturas lamelares apresentam baixos valores de atrito em certas condições e são, portanto, de interesse como lubrificantes sólidos. Os principais entre esses materiais são o grafite (um alótropo de carbono) e o dissulfeto de molibdênio (MoS_2). Ambos possuem uma forte anisotropia em suas propriedades mecânicas e físicas, especialmente em relação à deformação por cisalhamento no plano basal (Figura 14). O baixo atrito desses materiais está associado às suas estruturas lamelares e à sua fraca ligação interplanar, mas nem todos os compostos com estruturas similares apresentam baixo atrito. No caso do grafite, a baixa fricção é observada principalmente quando há presença de oxigênio, vapor d'água ou outros vapores condensáveis. O dissulfeto de molibdênio apresenta um coeficiente de atrito intrinsecamente baixo. Outros compostos com estruturas lamelares, como o ácido bórico, o talco e o fluoreto de grafite, também apresentam baixo atrito e são potencialmente úteis como lubrificantes sólidos Hutching e Shipway (2017).

Figura 14 - Estrutura cristalina do grafite e do dissulfeto de molibdênio.



Fonte: Adaptado de Hutching e Shipway (2017).

Hutching e Shipway (2017) apresentam em seu livro que o alumínio e o cobre na forma metálica possuem um coeficiente de atrito quase duas vezes maior do que seus óxidos. O cromo, por sua vez, que forma uma camada de óxido muito fina e aderente, permite que o coeficiente de atrito seja reduzido e o desgaste, pois o seu óxido modifica as forças adesivas e as de deformação. Os estudos de Hutching e Shipway (2017) ainda mostram que o coeficiente de atrito de ligas é sempre menor do que o coeficiente de atrito de materiais puros. Além disso, se considerarmos o mesmo material, mas com diferentes estruturas cristalinas, os materiais com estruturas CFC apresentam um coeficiente de atrito mais elevado do que os CCC, pois os CFC possuem mais sistemas de deslizamento supercompactos, o que aumenta o coeficiente de atrito por deformação.

Quanto à temperatura, geralmente, o coeficiente de atrito aumenta com o aumento da temperatura, pois aumenta a ductilidade dos metais. No entanto, quando há formação de óxidos com a temperatura, o coeficiente de atrito é reduzido drasticamente, pois o óxido reduz as forças adesivas e de deformação. Além disso, os fenômenos de fluência e difusão aumentam com a elevação da temperatura, fazendo aumentar a ductilidade, os fenômenos de adesão e de deformação. Deve-se ter cuidado também com a velocidade de cisalhamento muito alta

(~100m/s), pois se formar algum líquido devido ao excesso de temperatura na superfície, o que faz ter tensões cisalhantes baixas na superfície, ou seja, o coeficiente de atrito cai muito.

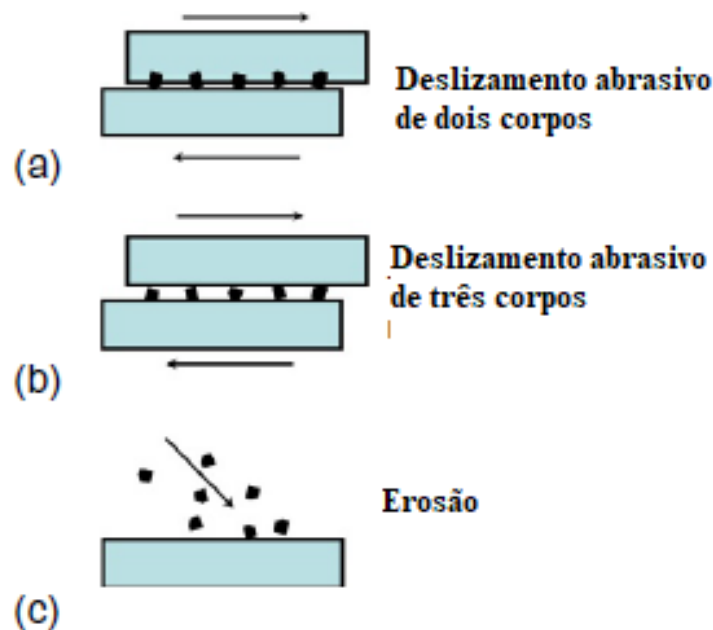
Em relação aos materiais cerâmicos, as ligações iônicas evitam a movimentação de discordância e, na temperatura ambiente, praticamente não há a componente de atrito devido à deformação. No entanto, nas forças adesivas, gases adsorvidos na superfície reduzem as forças de adesão e, conseqüentemente, reduzem o coeficiente de atrito. As reações químicas que ocorrem na superfície dos materiais cerâmicos são importantes para variar o coeficiente de atrito. Em determinadas condições, pode ocorrer fratura frágil generalizada na zona de contato dos materiais cerâmicos, o que leva ao aumento do atrito devido à introdução de um terceiro corpo (material fraturado) no sistema tribológico. Esse tipo de fratura é mais comum em contatos concentrados, como no caso de um pino duro deslizando sobre uma superfície plana, podendo ocorrer de forma intergranular em cerâmicas policristalinas ou transgranular sob condições mais severas. A ocorrência de fratura representa um mecanismo adicional de dissipação de energia durante o deslizamento, resultando no aumento do coeficiente de atrito. Experimentos demonstram que, com o incremento da carga, a fratura frágil tende a se propagar ao redor da trilha de deslizamento, causando uma elevação progressiva no coeficiente de atrito.

3.3.5 Desgaste

Os mecanismos de desgastes normalmente são divididos em desgaste abrasivo, desgaste erosivo, desgaste adesivo e por fadiga. O desgaste abrasivo e o erosivo são ilustrados na Figura 15. Cada um desses mecanismos é descrito a seguir.

No desgaste abrasivo, o material é removido ou deslocado da superfície por partículas duras que são forçadas contra a superfície e se movem ao longo desta. Existem termos que podem ser usados para descrever a abrasão, sendo comum distinguir entre abrasão de dois corpos e abrasão de três corpos. Na abrasão de dois corpos (Figura 15a), o desgaste é causado por protuberâncias duras presentes na superfície oposta ou por partículas duras presas nela. Já na abrasão de três corpos (Figura 15b), ocorre o deslizamento e rolagem livre de partículas duras entre as duas superfícies deslizantes. No entanto, a distinção entre partículas fixas e soltas implícita nos termos "dois corpos" e "três corpos" não é suficiente para descrever o processo de desgaste, pois as partículas soltas podem tanto deslizar quanto rolar no espaço entre as superfícies.

Figura 15 - Mecanismos de desgaste de abrasão com dois corpos (a), abrasão de três corpos (b) e o mecanismo de desgaste erosivo (c).



Fonte: Adaptado de Hutching e Shipway (2017).

O desgaste por erosão (Figura 15c), por outro lado, ocorre quando partículas duras atingem a superfície, transportada por um fluxo de gás ou suspensas em um líquido em movimento.

O desgaste adesivo, por sua vez, é causado pelo contato íntimo de duas superfícies, resultando em uma transferência de material de uma superfície para a outra. Já o desgaste por fadiga ocorre quando uma superfície é repetidamente submetida a tensões cíclicas, o que leva a uma eventual ruptura do material. Todos esses mecanismos de desgaste podem ser influenciados por uma série de fatores, como a dureza dos materiais envolvidos, a geometria das superfícies, as forças aplicadas e a presença de contaminantes no ambiente. É importante entender esses mecanismos para prevenir ou minimizar o desgaste em equipamentos e máquinas, prolongando sua vida útil e reduzindo custos de manutenção, bem como para reproduzir o mecanismo de desgaste em uma componente ensaiado *in loco* ou em um tribômetro.

3.3.6 Fatores que afetam o desgaste

Segundo Hutching e Shipway (2017), quanto maior a dureza da partícula no desgaste abrasivo, maior é a taxa de desgaste. Além disso, é quando a dureza da partícula é cerca de 20%

superior a matriz do outro corpo, costuma ocorrer deformação plástica na superfície do material devido a partícula dura.

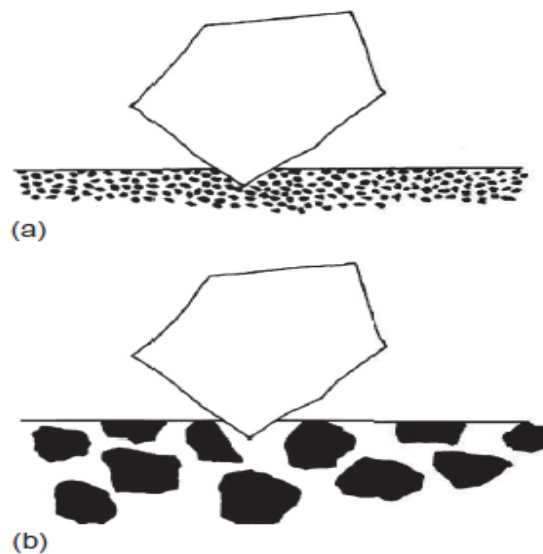
Em relação ao tamanho da partícula, em um intervalo entre 5 e 500 μm , verificou-se que tamanho de partículas menores de 100 μm reduzem acentuadamente a taxa de desgaste, pois reduz a área de contato e ainda essas partículas menores podem se alojar em rugosidades das superfícies deslizantes. O formato das partículas abrasivas também influencia a taxa de desgaste, com partículas angulares levando a uma taxa de desgaste mais alta do que partículas mais arredondadas.

O desgaste abrasivo por fratura frágil, como o deslocamento, ocorre devido à falta de deformação plástica do material. Quando uma partícula abrasiva angular e dura entra em contato com a superfície, a deformação plástica pode ocorrer localmente nesse ponto de contato, levando à formação de rachaduras com geometria distinta. Essas rachaduras podem resultar em desgaste imediato. Especificamente, as rachaduras laterais, pois são responsáveis por provocar diretamente o desgaste, mas somente quando a carga normal no indentador excede um valor crítico. Esse fenômeno é observado quando a pressão exercida pela partícula abrasiva atinge um ponto em que as rachaduras laterais se formam, levando ao início do processo de desgaste. Esse mecanismo, depende principalmente pela relação H/K , H sendo a dureza do material e K é a tenacidade a fratura, ou seja, quanto maior essa razão, mais suscetível ao deslocamento o material estará.

Quando avaliamos o desgaste de um material composto por partículas dispersas em uma matriz, também ocorrem mecanismos de desgastes abrasivo. Sendo assim, a resposta desses materiais depende do tamanho das regiões de fase dura em comparação com a escala da deformação causada por partículas abrasivas individuais. A escala dessa deformação pode ser descrita pela largura ou profundidade da indentação formada por cada partícula. Se essa dimensão for substancialmente maior do que o tamanho das partículas duras e sua separação, então o material se comportará semelhante a um sólido homogêneo (HUTCHING E SHIPWAY, 2017). Essa situação é esquematizada na Figura 16(a). Uma segunda fase dura finamente dispersa causa um aumento na tensão de escoamento da matriz (precipitados *in situ*), o que geralmente leva a um aumento na resistência ao desgaste. Além disso, para uma determinada fração volumétrica de partículas duras (como carbonetos), a resistência ao desgaste é melhorada por uma distribuição mais fina dos carbonetos, levando a um espaçamento entre partículas menor. Fases duras com interface coerentes ou semi-coerentes têm um efeito de melhora na resistência à abrasão do que partículas incoerentes (*ex situ*, Figura 16(b)). No entanto, essa regra geral de que uma alta fração volumétrica de partículas de segunda fase dura

é desejável para a resistência à abrasão não é universalmente verdadeira. A matriz também deve possuir tenacidade adequada. Em alguns materiais em que a matriz em si é frágil e a interface partícula-matriz é fraca, partículas duras podem atuar como concentradores internos de tensão; rachaduras se iniciam na interface e se propagam pela matriz. Uma alta fração volumétrica da segunda fase em tal material então leva a um aumento do desgaste por mecanismos de fratura.

Figura 16 - Material distribuído homogeneamente por precipitação *in situ*, e distribuído com maior espaçamento entre si (processo de produção *ex situ*).



Fonte: Adaptado de Hutching e Shipway (2017).

3.3.7 Ensaios e normas de qualidade em pastilhas de freio

Antes dos testes finais de desempenho de um material de fricção de freio em um veículo, geralmente são realizados ensaios físicos (propriedades mecânicas), testes químicos (corrosão) e testes tribológicos em laboratório, usando amostras do sistema completo de freio, para avaliar as propriedades do material (dureza, resistência à tração, resistência à corrosão, etc), consistência da formulação (homogeneidade, reprodutibilidade) e comportamento tribológico. Assim, em seguida cada um desses tópicos é discutido detalhamento.

3.3.8 Testes tribológicos

Os testes tribológicos em laboratório oferecem vantagens em relação aos testes em veículos, como automatização, controle das condições de operação e medição mais rápida das

características gerais do sistema de freio, como coeficiente de atrito e taxa de desgaste. As avaliações laboratoriais também são menos custosas do que os testes em veículos, mas os resultados não são tão próximos a realidade como os dinamômetros.

Um dos testes tribológicos para validação das pastilhas de freio utilizado, segundo Totten (2017), é o com a máquina conhecida como *Chase*, que avalia o coeficiente de atrito e o desgaste do material de fricção dos freios. Essa máquina realiza uma série de etapas de teste, incluindo uma linha de base, testes de fade e recuperação (em 290°C), teste de desgaste (em 205°C) e nova fase de fade e recuperação (em 340°C), seguida por outra linha de base. O procedimento de teste segue o padrão da *Society of Automotive Engineers* (SAE) J661a, que fornece o código de borda para a classificação da fricção dos materiais de fricção de freio automotivos. O código de borda do freio é uma classificação que inclui coeficientes de fricção "normal" (até 130 a 250°C) e "quente" (pelo menos 275 a 340°C), calculados a partir de testes de frenagem que avaliam curvas de fade e recuperação, conforme pode ser visto na Tabela 4. A maioria dos estados dos Estados Unidos exige que os materiais de fricção dos freios automotivos tenham uma classificação de coeficiente de atrito específicos para a fricção normal e a quente, não devendo apresentar uma variação de nível de coeficiente de atrito superior a 20% em relação ao valor médio de cinco testes. O código de borda do freio é registrado pela *Automotive Manufacturers Equipment Compliance Agency, Inc.* (AMECA) e testado por laboratórios independentes credenciados, seguindo a regulamentação do *Vehicle Equipment Safety Commission* (VESC) V3, que é similar ao procedimento SAE J661a. No entanto, é importante destacar que a classificação do código de borda é apenas um indicador da fricção normal e quente do material de fricção de freio testado em uma máquina *Chase* com uma amostra de uma polegada quadrada, e não pode ser usado como uma previsão exata do comportamento do material em serviço (TOTTEN, 2017).

Tabela 4 - Código de freios automotivo. No exemplo de freio, "1" é a identificação do fabricante, "2" é o número de formulação da pastilha de freio, e "3" a primeira letra é o coeficiente de atrito e frio e a segunda letra é a quente. Sendo, G a frio e F a quente.

Código	Coeficiente de atrito
C	< 0,150
D	0,151 – 0,250
E	0,251 – 0,350
F	0,351 – 0,450
G	0,451 – 0,550
H	> 0,550

Exemplo de código de freio	“ABC 12345 GF” ① ② ③
----------------------------	--

Fonte: Adaptado de Totten (2017).

A máquina FAST (*Friction Assessment Screening Test*) é utilizada principalmente para o controle de qualidade e a avaliação do comportamento tribológico de diferentes formulações de materiais de atrito. O teste consiste na fricção entre uma pequena amostra do revestimento de freio e uma superfície plana, sendo semelhante ao ensaio de pino sobre disco realizado em tribômetros, com um arrasto contínuo de 90 minutos. Cabe destacar que os primeiros minutos do ensaio podem ser desconsiderados, uma vez que o desempenho dos freios se estabiliza quando aproximadamente 85% a 90% do revestimento entra em contato com o disco de freio (TOTTEN, 2017).

O dinamômetro de inércia, por sua vez, simula as condições reais de frenagem de veículos por meio de um conjunto completo de freio montado sobre uma grande inércia rotativa e acionado por um motor. Geralmente, esses equipamentos testam um sistema de freio por vez, colocando-o em dutos fechados para acelerar o resfriamento e controlar a dissipação de fumaça e odores. Durante os ensaios, um termopar é posicionado a 1 mm abaixo da superfície de fricção das pastilhas de freio para monitoramento e medição da temperatura. Os dinamômetros de freio são amplamente empregados em testes de desgaste controlado, eficácia básica, *fade* e recuperação, além de ensaios específicos para freios de estacionamento. Comparados aos testes realizados em condições reais de estrada, esses dinamômetros proporcionam taxas de resfriamento mais rápidas devido ao maior fluxo de ar (TOTTEN, 2017).

Para a avaliação de ruído, vibração e aspereza (*Noise, Vibration, and Harshness – NVH*) em freios de automóveis de passeio e caminhonetes leves, é amplamente utilizado o procedimento SAE J2521 para testes de chiado em dinamômetros de freio de disco e tambor. Esse procedimento foi desenvolvido com base no *AK Master Noise Standard*, o qual inclui especificações de ensaios no modo de arrasto, formuladas por engenheiros automotivos europeus no *Arbeitskreis Geräusch*. O teste de ruído de chiado avalia níveis de pico iguais ou superiores a 70 dB, em frequências entre 1,25 e 16 kHz, utilizando conjuntos completos de suspensão ou eixos. Além disso, o ensaio incorpora aplicações de freio em arrasto (velocidade constante) e aplicações normais de frenagem (desaceleração), sob diferentes condições de velocidade, pressão e temperatura (TOTTEN, 2017).

3.3.9 Ensaios mecânicos

Os testes físicos realizados para avaliar o desempenho dos freios incluem a determinação do limite de resistência a tração e ensaio de compressão, bem como a resistência ao cisalhamento entre a pastilha de freio e a placa traseira, o que envolve o aumento da força de carga até ocorrer a separação entre o material de fricção e a placa traseira de acordo com o SAE J840. Além disso, a dureza é medida geralmente na escala Rockwell ou Vickers e a densidade pode ser medida pelo método de Archimedes (SAE J380) ou por método geométrico. A estabilidade dimensional também é medida para avaliar o aumento e crescimento da pastilha de freio em condições de aquecimento, sendo que o crescimento é a expansão permanente que não retorna à forma original após ser resfriado ao ambiente, de acordo com o SAE J160.

3.4 Levantamento da literatura de pastilhas de freio sinterizadas relacionadas com esse trabalho

Neste subtópico, são abordados vários estudos científicos que relaciona tribologia, metalurgia do pó, propriedades mecânicas e aspectos ambientais associados à pastilhas de freio sinterizadas. Esses estudos foram realizados por meio de duas consultas ("*queries*") realizadas em outubro de 2022 na plataforma SCOPUS, utilizando as seguintes palavras-chave para procurar no título do artigo (*Title*), resumo (ABS ou *abstract*) e palavras-chave (*KEY* ou *Keywords*):

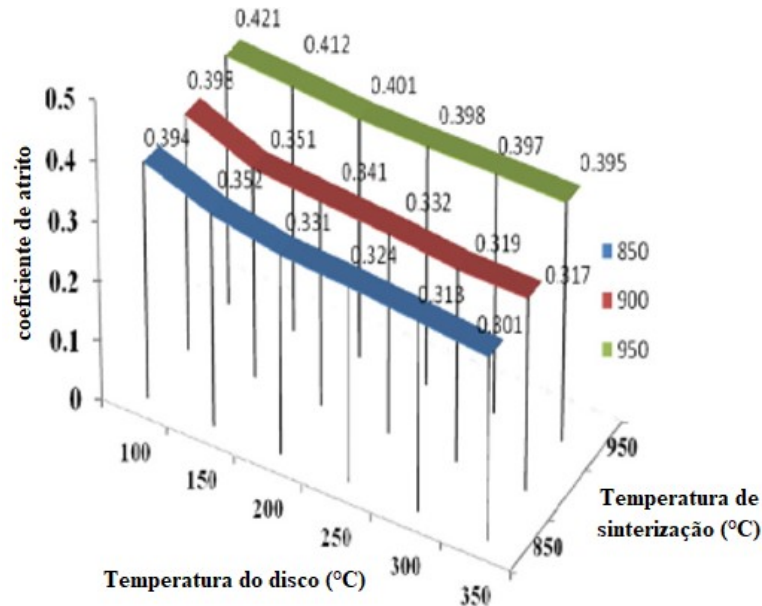
- TITLE-ABS-KEY (("brake pad" OR "brake pads") AND (Cu OR copper OR brass OR "Cu(Sn)") AND (sinter* OR pm OR "powder metallurgy"));
- TITLE-ABS-KEY (("brake pad" OR "brake pads") AND ("semi-metallic" OR "semi metallic" OR ceramic OR composite));

Após a filtragem dos artigos (por meio da leitura do resumo e do título do artigo), restaram 56 e 42 artigos relevantes da primeira e segunda consulta, respectivamente, totalizando mais de 100 artigos científicos. A seguir são descritos a seguir alguns estudos desses artigos.

O estudo realizado por Gyimah, Huang e Chen (2014) demonstrou que a temperatura de sinterização sem formação de fase líquida influencia diretamente nas propriedades das pastilhas de freio, como dureza e densidade relativa. Além disso, verificou-se que as propriedades tribológicas das pastilhas, como o coeficiente de atrito, aumentaram com a temperatura de sinterização mais elevada e permaneceram estáveis em altas temperaturas (>300°C) do disco de freio. Observa-se na Figura 17 que o aumento da temperatura de

sinterização resultou em maior coeficiente de atrito e menor desgaste das pastilhas (GYIMAH, HUANG e CHEN, 2014).

Figura 17 - Variação do coeficiente de atrito com a temperatura do disco e temperatura de sinterização.



Fonte: Adaptado de Gyimah, Huang e Chen (2014).

É comum o uso de pastilhas de freio de cobre em frenagens de alta energia, como em trens de alta velocidade (>300 km/h), onde a temperatura pode chegar a 566°C em uma frenagem a 380 km/h (XIAO et al., 2018). No entanto, esse uso pode causar degradação parcial de lubrificantes sólidos, como o grafite (ZHANG et al., 2019; XIAO et al., 2020) e o MoS_2 , gerando instabilidade no coeficiente de atrito e favorecendo o desgaste por oxidação, delaminação e spallation (lascamento). Para evitar isso, Chen et al. (2019) e Wu et al. (2022) utilizaram nitreto de boro hexagonal (h-BN) além do grafite na composição das pastilhas de freio, pois a temperatura de oxidação inicial do h-BN é 900°C , contra 450°C do grafite e 360°C do MoS_2 [CHEN et al., 2019]. No trabalho de Chen et al. (2019) 4% (em massa) de h-BN teve o menor desgaste mas um coeficiente de atrito menor que o esperado, mas com 2% de h-BN obteve o melhor resultado na otimização de coeficiente de atrito e taxa de desgaste. Já Singh et al. (2021) utilizou talco, que apresentou resistência à oxidação até 650°C . Entretanto, a dureza da pastilha diminuiu muito, e o desgaste foi duas vezes maior na amostra com 5% de talco e 10% de grafite em comparação com a amostra com 15% em volume de grafite.

Zhang et al (2019) constataram que a tribocamada apresenta maior resistência ao lascamento quando têm óxidos estáveis gerados *in situ* (durante a formação da tribocamada), como o Cr_2O_3 proveniente das partículas de Cr e/ou FeCr, quando a matriz apresenta uma maior resistência mecânica e maior dureza para sustentar o gradiente de propriedades entre a

tribocamada e a matriz. Zhang et al. (2019) verificaram a sinergia entre a adição de partículas de Cr e FeCr, variando os teores conforme a Tabela 5. Os autores concluíram que a razão otimizada de Cr e FeCr é de 3:2 (6%Cr e 4% FeCr), pois apresentou um coeficiente de atrito mais alto do que as outras amostras, o qual permaneceu estável acima de 300 km/h, além de possuir o menor desgaste entre todas as composições. Isso se deveu ao fato de o Cr ser fonte de Cr_2O_3 , o que deu resistência para o tribofilme, enquanto o pó de FeCr desempenhou um papel de suporte de carga e reforçou a subsuperfície abaixo da superfície desgastada devido à sua alta dureza e estabilidade química.

Outra técnica de adição de partículas duras dispersas na tribocamada foi desenvolvida por Zhao et al. (2016), utilizando uma matriz de Cu com 2 wt.% de Sn, 30% de Fe e 3% de FeCr como partículas de reforço, 10% em volume de grafite como lubrificante e 5% de outros materiais. A matriz foi produzida com uma mistura de Cu eletrolítico e ODS (*oxide dispersion strengthened*) Cu, com 0,3% em massa de atritante composto de nano alumina dispersa. Os teores de Cu e ODS Cu era 50%, sendo que a primeira amostra tinha 50% Cu e 0% ODS Cu, enquanto que a quarta amostra tinha 20% Cu e 30% ODS Cu, e a sexta e última amostra continha somente 50% de Cu. Os pós foram misturados, compactados em 400 MPa e sinterizados por 3 horas a 950°C. No estudo de Zhao et al. (2016) utilizou-se um dinamômetro, com contra corpo de aço estrutural de 30CrMnSi, obtendo resultados promissores, pois o ODS Cu tem resistência à quente até 900°C, e a amostra com 30% ODS Cu exibiu a maior dureza e resistência mecânica, além de criar uma tribocamada mais estável e resistente devido as nanopartículas, obtendo o mesmo valor de coeficiente de atrito da amostra só com Cu eletrolítico, mas com taxa de desgaste 10 vezes menor.

Tabela 5 - Composição química da pastilha de freio à base de Cu (wt%).

Amostra	Cu	Fe	Grafite (flocos)	Grafite (sintético)	Cr	FeCr	Outros
C10CF10	56	26	7	7	10	0	4
C8CF2	56	26	7	7	8	2	4
C6CF4	56	26	7	7	6	4	4
C4CF6	56	26	7	7	4	6	4
C2CF8	56	26	7	7	2	8	4
C0CF10	56	26	7	7	0	10	4

Fonte: Retirado de Zhang et al. (2019).

Tabela 6 - Composição química da pastilha de Cu variando os teores de B₄C e TiC.

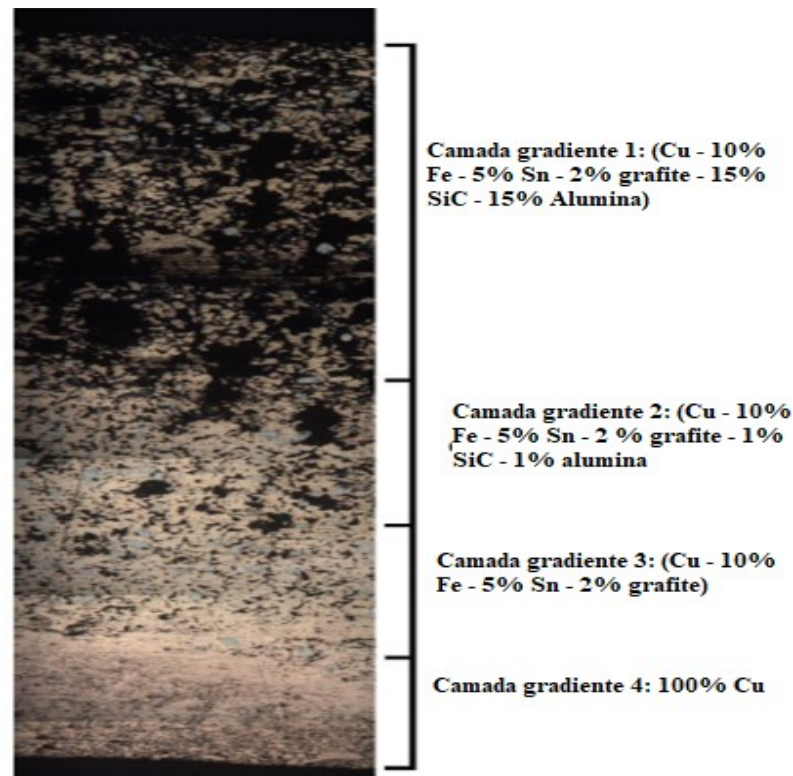
Amostra	Cu	Sn-W-Ni	Fe	Grafite	h-BN	B ₄ C	TiC
T1	56	7	15	10	4	7	1
T3	56	7	15	10	4	5	3
T5	56	7	15	10	4	3	5
T7	56	7	15	10	4	1	7

Retirado de Wu et al. (2022).

Para aumentar a resistência ao cisalhamento e aumentar a condutividade térmica, (XIAO et al., 2018) fez uma pastilha de freio com matriz de Cu (40-55 wt.%), com partículas de reforços como o Fe (10-12 wt.%), o FeCr (6-8 wt.%) e o Zr₂O (6-8 wt.%), lubrificantes sólidos como o grafite (17-19 wt.%) e MoS₂ (2-3 wt.%) e outros elementos (4-10 wt.%). A pastilha de freio foi unida com a placa base de aço AISI 1020 por uma camada intermediária de 500 µm de uma mistura de matriz de Cu com Fe disperso. Os resultados obtidos por Xiao et al. (2018) foram 16 MPa de tensão de cisalhamento – sendo que 6 MPa é suficiente para uma aplicação em um trem de alta velocidade à 380 Km/h –, e 37 MPa na resistência de união entre o material de fricção e a placa de aço (plaqueta). Além disso, Kannan et al. (2019) fez um degradê de camadas na pastilha de freio que foram compactados e sinterizados em 950°C por 1 hora, e a microestrutura da seção perpendicular a direção de deslizamento no ensaio de desgaste está mostrado na Figura 18. A variação de dureza foi de 20 HV até 195 HV da camada 4 até a camada 1.

Govindaraju et al. (2020) produziu uma pastilha metálica a base de Fe e Cu, com composição em massa de 63% de Fe, 15% de Cu, 5% de Sn, 8% de grafite, 5% de SiC e 4 % de Al₂O₃ com 12,4 mm de espessura (do total de 20 mm). A pastilha apresentou um gradiente funcional de teores de Cu e Fe, variando da composição base até a de 20% de Fe e 80% Cu na quarta camada (camada subsequente à placa base) que tinha espessura de 1,2 mm. Quando comparados os resultados da pastilha de freio com gradiente de composição com uma pastilha de apenas uma camada, a taxa de desgaste específico foi 98% menor do que as amostras convencionais em carregamento normal de 30, 50 e 100N. No entanto, o coeficiente de atrito foi cerca de 25% menor do que a pastilha convencional. Além disso, o coeficiente de atrito diminuiu com o aumento da carga na pastilha com várias camadas, provavelmente devido ao excesso de deformação plástica.

Figura 18 - Microestrutura do degradê de composição nas camadas da pastilha de freio.



Fonte: Adaptado de Kanan et al. (2019).

Feng et al. (2016) realizou o recobrimento de partículas atritantes, como SiC com Cu (havendo cerca de 30% em massa de Cu na superfície da partícula de SiC) para melhorar a interface entre a partícula abrasiva e a matriz metálica. A pastilha de freio produzida com o SiC recoberto, teve maior densidade, dureza e resistência mecânica quando comparada a pastilha com o SiC sem recobrimento, além de ter um menor desgaste e o coeficiente de atrito permanecer praticamente inalterado. Para evitar as delaminações das tribocamadas, devido as trincas geradas devido ao grafite, Zhang et al. (2019) realizou o recobrimento do grafite com Ni, sendo que o produto final que teve um desempenho superior à amostra com grafite sem recobrimento. Além disso, a taxa de desgaste e a temperatura mensurada na pastilha com grafite recoberto foram melhores. Entretanto, as propriedades tribológicas se sobressaíram principalmente acima de 250 Km/h.

Zhang et al. (2017b) evidenciaram que compósitos sinterizados com partículas de reforço formadas *in situ* apresentaram 35% menor taxa de desgaste do que as partículas *ex situ*. O mecanismo de desgaste em compósitos *ex situ* envolve partículas arrancadas durante o ensaio de desgaste, o que gera desgaste de partículas duras com três corpos, e proporciona uma maior taxa de desgaste quando comparado a um sistema tribológico de dois corpos (HUTCHINGS E SHIPWAY, 2017).

García et al. (2019) apresentaram diferentes microestruturas e estruturas de compósitos de matriz cerâmica, nos quais o NbC é utilizado para substituir o WC em ferramentas de corte. Foi constatada uma melhora na resistência ao desgaste, atribuída ao aumento da estabilidade da tribocamada, já que o NbC gera Nb_2O_5 , que funde em 1512°C , enquanto o WC forma WO_3 , que sublima em torno de $750 - 800^\circ\text{C}$. Além disso, o carbetto de nióbio apresenta menor tensão térmica do que o WC, pois tem menor módulo de elasticidade. Entretanto, alguns estudos mostram que materiais sinterizados de NbC ainda não apresentam propriedades mecânicas próximas às do WC (GARCIA et al, 2019).

Em relação aos discos de freio, Edward e Rajaram (2021) investigaram o efeito do material do disco de freio na emissão de partículas durante a frenagem em altas temperaturas. Foram utilizados quatro tipos de discos: dois de ferro fundido com diferentes resistências à tração, denominados FC170 e FC250, um disco de ferro com revestimento oxinitreto (OCG) e um disco cerâmico composto por C/SiC. O disco cerâmico apresentou uma condutividade térmica muito menor (14 W/mK) do que os discos de ferro fundido (43 a 54 W/mK) e alcançou a temperatura mais alta, 520°C , enquanto os discos de ferro fundido atingiram 400°C . Observou-se que o disco com maior condutividade térmica aqueceu menos, e que o disco de ferro fundido apresentou a melhor condutividade térmica, o que resultou em menor aquecimento durante a frenagem. Os resultados mostraram que a distribuição do tamanho das partículas geradas durante a fricção (*debris*) mudou com a temperatura do disco, tendo uma maior concentração no início e no final da frenagem. A concentração de *debris* foi inversamente proporcional à condutividade térmica do disco e proporcional à sua massa. Os discos de freio com baixa condutividade térmica produziram mais partículas finas (*debris*). O disco de ferro fundido teve mais perda de massa, mas com partículas maiores (*debris*) do que aqueles com menor desgaste (como o disco cerâmico). Embora o disco cerâmico tenha tido menos desgaste, a concentração de partículas finas foi maior do que nos discos de ferro fundido. Observou-se também que platôs de contato na pastilha de freio afetam a concentração de partículas, dependendo do tempo de frenagem. Em geral, conclui-se que a condutividade térmica do material do disco de freio afeta a formação e destruição das áreas de contato, bem como a distribuição das partículas no ar devido ao acúmulo de calor na superfície de deslizamento.

3.5 Normas ambientais

Os materiais de fricção das pastilhas de freio são formulados com uma variedade de matérias primas para atingir o desempenho de fricção desejado, resistência ao desgaste e ao

ruído. Esses materiais podem ser selecionados entre mais de mil matérias-primas diferentes, incluindo metais, compostos orgânicos e minerais inorgânicos. Durante a fricção entre as pastilhas de freio e os discos, são gerados resíduos de desgaste que são liberados no ar e no ambiente, como nas estradas (EDWARD e RAJARAM, 2021). Portanto, substâncias perigosas que possam afetar o meio ambiente e a saúde humana são restritas em sua utilização nessas formulações (PEIKERTOVA e FILIP, 2016).

O cobre é amplamente utilizado como um dos principais ingredientes nos materiais de fricção de freio, devido à sua boa condutividade térmica e estabilidade de fricção em altas temperaturas, proporcionando o desempenho desejado de fricção, resistência à perda de eficácia e ao desgaste (KIM et al., 2012; SRIWIBOON et al., 2016). No entanto, de acordo com os relatórios da *Environmental Protection Agency* (2023) – EPA – altos níveis de cobre são tóxicos em ambientes aquáticos, podendo prejudicar peixes, invertebrados, plantas e anfíbios. Isso pode causar efeitos tóxicos agudos, como a morte de organismos, e toxicidade crônica, resultando em redução da sobrevivência, reprodução e crescimento. Em resposta a essas preocupações, regulamentações como a *Better Brakes Law* nos Estados Unidos (Califórnia e Washington) e a *European Union Directive 2008/50/EC* na União Europeia estabeleceram limites rigorosos para o teor de cobre em pastilhas de freio, conforme a Tabela 7. No Brasil, as normas ambientais seguem padrões semelhantes, com restrições ao uso de metais pesados como chumbo e cádmio.

Moreno et al. (2017) constataram que a maioria das partículas de resíduos gerados por trens são provenientes das pastilhas de freio, discos de freio e dos trilhos dos trens. Já Zannoni et al. (2016) identificaram os isótopos dos resíduos de rodovias e constataram que mais de 50% do Cr, Zn, Cu e Fe são de origem das pastilhas de freio e dos pneus. Por fim, Yusubov (2022) verificou que mais de 50% das partículas de resíduos totais geradas em carros são das pastilhas de freio, entretanto, o autor destaca que com a implementação e avanço dos carros elétricos, a taxa de desgaste deve diminuir, pois haverá o uso em menor quantidade das pastilhas de freio.

Kim et al. (2020) verificaram diferentes materiais, tanto orgânicos quanto metálicos, e concluíram que a emissão de partículas está relacionada ao parâmetro de rugosidade média (R_a). Ou seja, quanto mais rugoso o material, maior a emissão de partículas. Além disso, esses estudos apontam que materiais como Cu e/ou Sn apresentam emissões de materiais particulados (PM) muito reduzidas em comparação com outros materiais como grafite, barita e MoS_2 . Dong et al. (2017) identificou que os sistemas de freio e embreagem são as principais fontes de emissões de cobre entre os componentes emissores de debris não-combustíveis de veículos, superando outras fontes como desgaste de pneus, infraestrutura viária e poeira suspensa. Esta predominância resulta do intenso desgaste mecânico durante a operação desses componentes.

Em 2010, foram promulgadas leis nos estados da Califórnia e Washington exigindo níveis reduzidos de cobre e outros metais pesados nas pastilhas de freio automotivas vendidas ou instaladas nesses estados. Em 2012, para cumprir os requisitos de rotulagem e marcação dessas leis, o *Brake Manufacturers Council* (BMC) desenvolveu e registrou uma marca de embalagem chamada *LeafMark*, que é de propriedade da *Motor & Equipment Manufacturers Association* (MEMA)/*Automotive Aftermarket Suppliers Association* (AASA)/BMC e está disponível para fabricantes de freios por meio de um programa de certificação. A classificação dos freios em *Leafmark* pode ser visto na Tabela 7, onde os teores de amianto, cádmio, cromo VI, chumbo e mercúrio são iguais para todas as letras (A, B e N), mas a diferença significativa está no teor de cobre em massa. Embora o níquel (Ni), o antimônio (Sb) e o zinco (Zn) não estejam atualmente limitados, eles podem ser regulamentados no futuro (ECOLOGY, 2023). No Brasil, a norma ambiental vigente é semelhante à *Leafmark* A, mas o teor de chumbo pode ser de até 0,5% em massa.

Na União Europeia, desde 2021, já foi estabelecido um limite de 0,5% de cobre em peso para pastilhas de freio de carros de passeio e veículos comerciais leves, com exceção para veículos militares. Além disso, a União Europeia tem regulamentações de emissão de partículas em vigor desde 2008, segundo a norma da European Union Directive 2008/50/EC (2008), que define valores limite para PM₁₀ (partícula de diâmetro/comprimento máximo de 10 µm) de 50 µg/m³ por dia e para PM_{2,5} (partícula de diâmetro/comprimento máximo de 2,5 µm) de 20 µg/m³ na UE (União Europeia). No entanto, atualmente, não há regulamentação específica para materiais de fricção na UE em partículas suspensas.

Tabela 7 - *Leafmarks* e suas letras de designação, além dos teores máximos permitidos de metais pesados e de Cu. Ainda há as datas limites para cumprir as normas no estado da Califórnia e de Washington.

Leafmark	Letra designada	Limite de composição química (% mássica)				Datas limites	
		Asbestos (amianto)	Cd	Cr (VI), Pb, Hg	Cu	Califórnia	Washington
	A	<0,1%	<0,01%	<0,1%	Sem limite	1/1/2014	1/1/2015
	B	<0,1%	<0,01%	<0,1%	<5%	1/1/2021	1/1/2021
	N	<0,1%	<0,01%	<0,1%	<0.5%	1/1/2025	1/12/2023

Fonte: Adaptado do relatório de Ecology (2023).

Apesar de haver restrições cada vez maiores ao uso do cobre em pastilhas de freio automotivas, especialmente em carros de passeio e veículos comerciais leves, ainda existem mercados de alto valor agregado onde o uso do cobre é permitido. Esses mercados incluem aplicações militares, como veículos blindados e caças, trens de alta velocidade, freios de hélices para turbinas eólicas, além de alguns carros de alto desempenho e veículos pesados. Nesse contexto, justifica-se a realização deste trabalho, que busca uma abordagem inovadora na produção de pastilhas de freio pela produção de partículas atritantes e lubrificantes sólidas *in situ*. Essa abordagem envolve o uso de matérias-primas mais acessíveis (como óxidos e carbetos) para endurecer a matriz de cobre por meio de uma solução sólida de elementos de liga provenientes de óxidos, bem como gerar carbono *in situ* devido aos carbetos. A produção de pastilhas de freio sinterizadas também permite o desenvolvimento de conhecimentos especializados nesse campo, principalmente para a indústria nacional, abrindo a possibilidade de futuras modificações na composição para o uso de pastilhas com matriz ferrosa. Essa diversificação pode ser explorada no futuro, ampliando as opções disponíveis e adaptando-se às demandas e restrições específicas de diferentes aplicações.

3.6 Estimativa de mercado

A estimativa do mercado de freios depende de diversas fontes, muitas vezes gerando relatórios específicos para o mercado financeiro que custam milhares de dólares. Entretanto, com as fontes em relatórios públicos disponíveis, é possível encontrar estimativas para o mercado, como os relatórios da Mordor Intelligence (2023).

Em 2020, o mercado global de sistemas de freio automotivo atingiu a marca de US\$ 28,81 bilhões, com expectativa de crescimento para US\$ 35,71 bilhões até 2026, o que representa um aumento médio anual de 3,57%, de acordo com o relatório de Mordor Intelligence (2023).

O mercado de trens, por sua vez, alcançou US\$ 8,91 bilhões em 2019, com previsão de crescimento para US\$ 10,16 bilhões em 2027, com uma taxa média de crescimento anual de 3,7%, de acordo com o relatório de The Insight Partners (2023).

O mercado de freios de turbinas eólicas é previsto alcançar US\$ 390 milhões até 2026, com uma taxa média de crescimento anual de 6,21%, de acordo com o relatório da Market Research Future (2023). No entanto, esses números podem ser considerados inconclusivos, uma vez que o relatório da Precedence Research (2023) indica que o mercado global de energia eólica atingiu US\$ 77,77 bilhões em 2021 e espera-se que alcance aproximadamente US\$

174,75 bilhões até 2030, com uma taxa média de crescimento anual de 9,4% no período de 2021 a 2030.

Por fim, o mercado de sistemas de freio de aviões deve crescer a uma taxa composta anual de cerca de 6,9% entre 2020 e 2025, chegando a cerca de US\$ 10,9 bilhões em 2025, de acordo com o relatório da Mordor Intelligence (2023).

Além desses mercados, no mercado de pastilhas de freio sinterizadas ainda há a utilização em bicicletas, quadriciclos, veículos militares (como caças, drones, carros de combate), entre outros. Sendo assim, o mercado de pastilhas de freio sinterizado, por volta de 2025, deve atingir pelo menos US\$ 50 bilhões. Outro ponto a destacar é que no Brasil praticamente não tem companhia com produção relevante no mercado de pastilhas de freio sinterizadas. Com isso, é uma excelente oportunidade de crescimento de empresas brasileiras nesse setor devido ao reduzido número de “*players*” no mercado, além de ser um mercado em crescimento nos próximos anos.

3.7 Sumarização do capítulo

Este capítulo destaca a importância da compreensão dos processos de metalurgia do pó, comportamento tribológico e normas ambientais aplicáveis na produção de pastilhas de freio sinterizadas. Na metalurgia do pó, é essencial obter uma mistura homogênea e evitar a aplicação excessiva de pressão de compactação para evitar o cisalhamento excessivo do composto lamelar durante o processo. Estudos mostram que a resistência ao desgaste aumenta com a elevação da temperatura de sinterização do composto sem a formação de fase líquida. Precipitados formados *in situ* apresentam melhor desempenho na resistência ao desgaste do que materiais produzidos pela abordagem *ex situ*.

As normas ambientais tendem a ser cada vez mais restritivas no teor de Cu nas pastilhas de freio, especialmente no setor automotivo, embora as pastilhas de freio de Cu ainda possam ser usadas em aplicações militares. É importante que os materiais das pastilhas de freio gerem *debris* com partículas maiores e maior massa (maior densidade relativa) para minimizar a suspensão no ar, e as pastilhas de freio sinterizadas são mais adequadas do que as orgânicas nesse sentido. Do ponto de vista de mercado, espera-se que o mercado de pastilhas de freio sinterizadas (incluindo freios automotivos, sistemas de trem, hélices de turbinas eólicas, freios de bicicletas e outros) ultrapasse os US\$ 50 bilhões por ano até 2025. O aumento da demanda por energia renovável é outro fator que impulsiona o mercado de pastilhas de freio e sistemas de embreagem sinterizados. Há poucas empresas brasileiras especializadas em materiais de

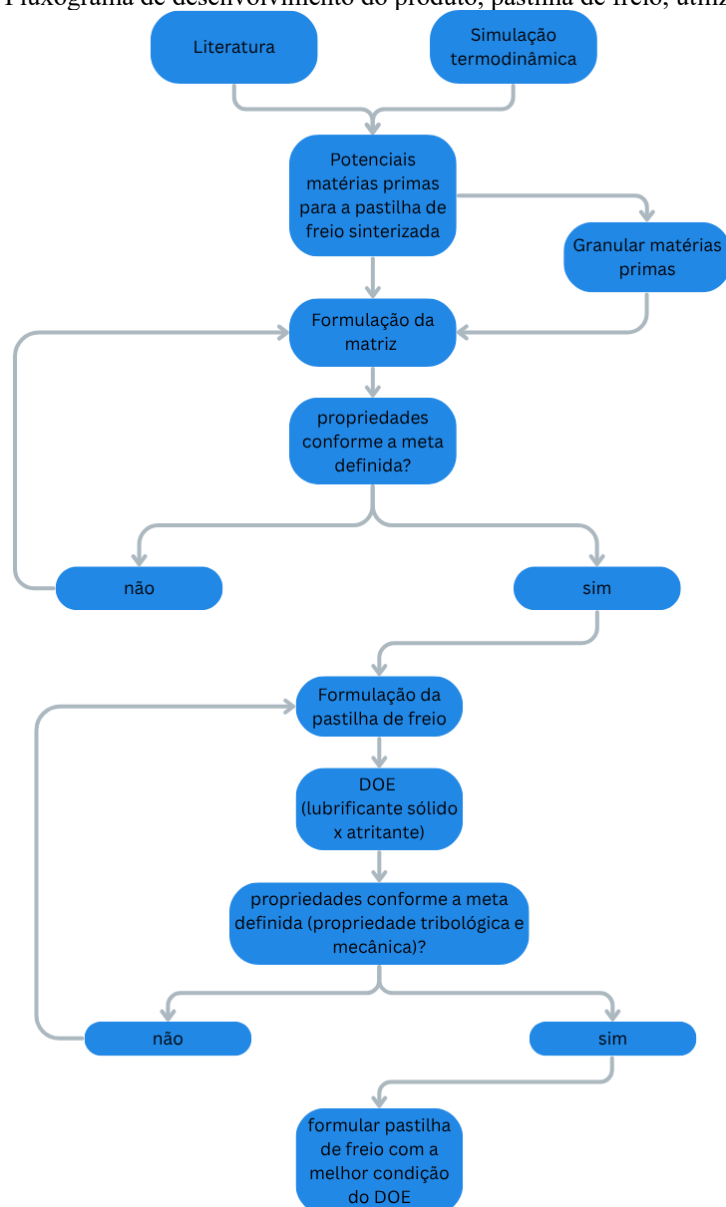
fricção sinterizados no setor, o que representa uma oportunidade para novos players entrarem no mercado.

Diante do exposto, as pastilhas de freio sinterizadas apresenta-se como uma alternativa tecnologicamente estratégica para o mercado nacional, com destaque para dois sistemas principais: as de matriz de cobre e as de matriz ferrosa. As pastilhas com matriz de cobre, amplamente consolidadas em aplicações de alto desempenho (como sistemas militares, trens de alta velocidade e turbinas eólicas), representam uma oportunidade para a aquisição de conhecimento técnico especializado em materiais de fricção avançados. Paralelamente, as pastilhas de matriz ferrosa oferecem vantagens competitivas, como menor custo, principalmente de matéria prima, e com tendência de adequação às regulamentações ambientais vigentes no setor automotivo. Ambas as tecnologias compartilham a característica de permitir ajustes em suas formulações, garantindo flexibilidade para atender a demandas específicas do mercado. O investimento simultâneo no desenvolvimento desses dois sistemas sinterizados configura-se, portanto, como uma abordagem abrangente: enquanto as pastilhas de cobre possibilitam a inserção em nichos de alto valor agregado, as ferrosas com tendência de atendimento ao mercado automotivo e ambientalmente sustentáveis. Essa dualidade estratégica não apenas acelera a capacitação tecnológica nacional, mas também amplia as oportunidades de atuação em diferentes segmentos da indústria de freios.

4 MATÉRIAS E MÉTODOS

Nesta seção, são apresentados os materiais e métodos usados para desenvolver dois tipos de pastilhas de freio sinterizadas com matriz metálica: uma de liga de cobre para alto desempenho e outra de matriz ferrosa com composição *eco-friendly*. São descritas a seleção das matérias-primas e suas características, o processo de granulação, a fabricação das pastilhas e a caracterização de cada tipo quanto à microestrutura, comportamento mecânico e tribológico. Na Figura 19, é apresentado o fluxograma do processo de desenvolvimento de produto, mas é importante destacar que apenas a pastilha de freio de matriz de liga de cobre utilizou a etapa de granulação.

Figura 19 - Fluxograma de desenvolvimento do produto, pastilha de freio, utilizado na tese.



Fonte: Do autor (2025).

4.1 Matérias primas utilizadas

A seleção das matérias primas foi baseado na literatura, na análise de pastilhas de freio comerciais e em resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento do trabalho. Além disso, a escolha das matérias-primas considerou a viabilidade econômica, priorizando materiais de menor custo em comparação a elementos puros, como são os materiais cerâmicos e intermetálicos, além de visar promover a formação de compostos *in situ* e sua dissociação das matérias primas durante a sinterização.

Na formulação da pastilha de freio de matriz de liga de cobre, o Cu e o bronze (com 10 wt% de Sn) foram escolhidos como materiais-base devido à sua disponibilidade. Os atritantes foram selecionados com base na literatura e em pastilhas comerciais, enquanto o grafite sintético foi empregado por apresentar maior resistência térmica em comparação ao bissulfeto de molibdênio, além de ser o único material particulado disponível no laboratório com tamanho de partícula superior a 100 µm. Já para a pastilha de matriz ferrosa, a escolha dos materiais considerou exclusivamente aqueles que tendem ser compatíveis com as regulamentações ambientais aplicáveis a produtos de fricção na Europa e nos Estados Unidos. Como uma pastilha de freio sinterizada de matriz metálica requer, no mínimo, três componentes distintos — matriz, atritante e lubrificante sólido — a Tabela 8 apresenta um resumo das matérias-primas empregadas neste estudo.

Tabela 8 - Matérias primas utilizadas na pastilha de freio.

Pastilha de freio	Usados na matriz	Usados como atritante	Usados como lubrificante sólidos	Usados no grânulo
Matriz de liga de Cu	Cu, Cu-10 wt.%Sn (bronze)	Mulita, Cr, FeCr, SiC	Grafite sintético	NiO, SiC e FeAl ₂
Matriz de liga de Fe	Fe, Fe-Mn, FeCr, SiC e Cr	FeNb, FeCr e Cr	Grafite sintético	Não aplicável

Fonte: Do autor (2025).

Na matriz de cobre, foi empregada a metodologia de adição de grânulos visando ao endurecimento da matriz por meio da dissociação do SiC e do NiO durante a sinterização, uma vez que Ni e Si possuem solubilidade sólida no cobre superior a 5 wt.%. Inicialmente, cogitou-

se a utilização de Fe_2Al_5 no grânulo $2\text{NiO}+\text{SiC}$; no entanto, conforme será detalhado na seção de resultados e discussões, restrições cinéticas impediram o seu uso.

Na pastilha de matriz ferrosa, foram utilizadas as seguintes matérias-primas: SiC, Fe-Mn, FeCr e FeNb, além de grafite e Cr. O SiC foi empregado com o objetivo de se dissociar e formar grafita turbostrática, além de permitir o aumento da dureza da matriz ferrosa pela dissolução de silício na mesma. Além disso, o fato de o silício estabilizar a fase alfa do ferro, evita a excessiva dissolução de carbono na matriz ferrosa. O Fe-Mn foi adicionado para promover a solubilização do Mn na matriz, mantendo a proporção 2:1 entre Mn e Si, conforme proposto por Klein (1983). O FeCr foi selecionado por se dissociar parcialmente na matriz, enriquecendo-a com Cr de forma mais econômica do que o Cr puro, além de atuar como atritante residual. Por fim, o FeNb foi incorporado para reagir *in situ* durante a sinterização, formando NbC, que passa a desempenhar a função de fase atritante no material compósito de fricção devido a sua elevada dureza ($> 1000 \text{ HV}$). Adicionalmente, o grafite e o cromo foram utilizados para complementar as propriedades desejadas do material de fricção, tendendo a estar em conformidade com as normas ambientais europeias e norte-americanas.

A Tabela 9 e a Tabela 10 apresentam o tamanho das partículas, a densidade e a porcentagem volumétrica dos principais componentes das pastilhas de freio (matriz, lubrificante sólido e atritante) que são utilizados nesse trabalho para as pastilhas de freio de matriz de cobre e de matriz ferrosa, respectivamente.

Tabela 9 - Matérias primas e suas densidades, bem como a variação dos teores em volume na composição da pastilha de freio a base de cobre.

Material e tamanho de partícula	Densidade (g/cm^3)	% Volumétrica
Cu PAQ/PAC (30 -60 μm)	8,9	55 a 75%
Bronze (Cu-10 wt.%Sn) (30 -60 μm)	8,79	55 a 75%
Grânulo (53-125 ou 106-250 μm)	5,8	0 – 40%
Grafite sintético (150-300 μm)	2,1	10 a 20%
Mulita (53-250 μm)	2,8	10 a 15%
SiC (45 -90 μm)	3,22	0 – 15%
Cr (53 - 180 μm)	7,15	0 – 3%
FeCr (25 - 38 μm)	7,25	0 – 2%

Fonte: Do autor (2025).

Tabela 10 - Matérias primas e suas densidades, bem como a variação dos teores em volume na composição da pastilha de freio a base de ferro.

Material e tamanho de partícula	Densidade (g/cm ³)	% Volumétrica
Ferro AHC 100.29 (60 – 110 µm)	7,86	45 - 70%
Grafite sintético (150 a 300 µm)	2,1-2,3	10-25%
FeNb (38 – 90 µm)	8,48	2-10%
SiC (<20 µm)	3,22	1 – 5%
FeCr (<38 µm)	7,25	0 – 6%
Fe-Mn (<20 µm)	7,4-7,8	0 – 5%
Cr (<63 µm)	7,15	6-10%

Fonte: Do autor (2025).

4.2 Processamento para obtenção das pastilhas de freio

O processo de obtenção das pastilhas de freio consiste em: mistura, compactação uniaxial a frio e sinterização. Além disso, o processo de granulação e o porquê do seu uso na pastilha de matriz de liga de cobre. Assim, neste subtópico, a granulação e as três etapas da metalurgia do pó, mistura, compactação e sinterização, são detalhadas.

4.2.1 Granulação

Com base na termodinâmica computacional, conforme será discutido nos resultados e discussões, foi determinado que a reação entre SiC, Fe₂Al₅ e NiO, na proporção de 25 mols de NiO para cada 2 mol de Fe₂Al₅ e 5 mol de SiC, levaria à formação de SiO₂ e Al₂O₃, além da solubilização do níquel na matriz de cobre. No entanto, devido à impossibilidade de simular a cinética da reação, verificou-se experimentalmente que a reação *in situ* do FeAl₂ resulta na formação de uma fina e extremamente densa camada de Al₂O₃, a qual interrompe a progressão da reação. Dessa forma, conforme é detalhado nos resultados e discussões, optou-se pelo uso do grânulo 2NiO + SiC na matriz de cobre. Com essa decisão, a granulação do 2NiO+SiC foi realizada utilizando um equipamento de destilação com controle de rotação e aquecimento.

Na granulação, o balão de fundo redondo, antes do uso, foi limpo e seco para evitar contaminações. Inicialmente, 150 g de álcool etílico absoluto (>99 wt% de pureza) foram adicionados ao balão de fundo redondo. Em seguida, a quantidade necessária de polivinil butiral (PVB), utilizando um teor padrão de 1,5% em relação à massa total do material sólido (1,5 wt%

de PVB em $2\text{NiO} + \text{SiC}$), foi então incorporado ao álcool etílico no balão, iniciando o processo de dissolução. O sistema foi montado no equipamento de destilação, com a temperatura do banho térmico ajustada para 110°C e a rotação fixada em 40 RPM. O processo foi mantido até que o PVB estivesse completamente dissolvido.

Durante o processo, a bomba de circulação de água foi acionada a cada 5 minutos para garantir a refrigeração da serpentina de destilação. Além disso, foi necessário repor periodicamente a água do banho térmico, mantendo um nível que cobrisse entre 30 a 60% do volume do balão de fundo redondo. O processo foi mantido até a completa evaporação do álcool. Após a remoção total do solvente, o sistema foi resfriado até atingir uma temperatura inferior a 30°C . Os grânulos foram então removidos do balão com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, os grânulos menores foram submetidos a moagem manual, realizada gradualmente com o mesmo bastão de vidro. Para a classificação granulométrica, o material foi peneirado utilizando peneiras com aberturas de 500, 250, 125, 106 e $53\text{ }\mu\text{m}$. As partículas retidas na peneira de $500\text{ }\mu\text{m}$ foram moídas novamente e submetidas a novo peneiramento até que atingissem a granulometria desejada.

4.2.2 Mistura

A mistura é uma etapa crítica, pois a homogeneidade do material de fricção influencia diretamente na uniformidade do coeficiente de atrito e no comportamento das propriedades mecânicas do componente. Para garantir isso, as partículas foram classificadas por meio de peneiras em tamanhos específicos, conforme Tabela 9 e Tabela 10, a fim de adequar o coeficiente de atrito (partícula abrasiva, como carbeto e mulita), a lubrificação sólida (grafite) e a sinterabilidade (partículas abrasivas e intermetálicas). Além disso, para assegurar a homogeneidade de partículas com diferentes tamanhos, composições, afinidades químicas e densidades, além de diminuir a repulsão eletrostática devido ao atrito entre as partículas, foi adicionado um teor inicial de 0,5 wt% de querosene.

4.2.3 Compactação

A fabricação dos corpos de prova foi realizada por meio de compactação uniaxial a frio com duplo efeito. Para avaliar a compactação e a compressibilidade dos pós, utilizou-se uma prensa manual de duplo efeito com capacidade de até 10 toneladas-força, equipada com uma matriz cilíndrica de 9,8 mm de diâmetro. Durante o processo, a massa e as dimensões dos

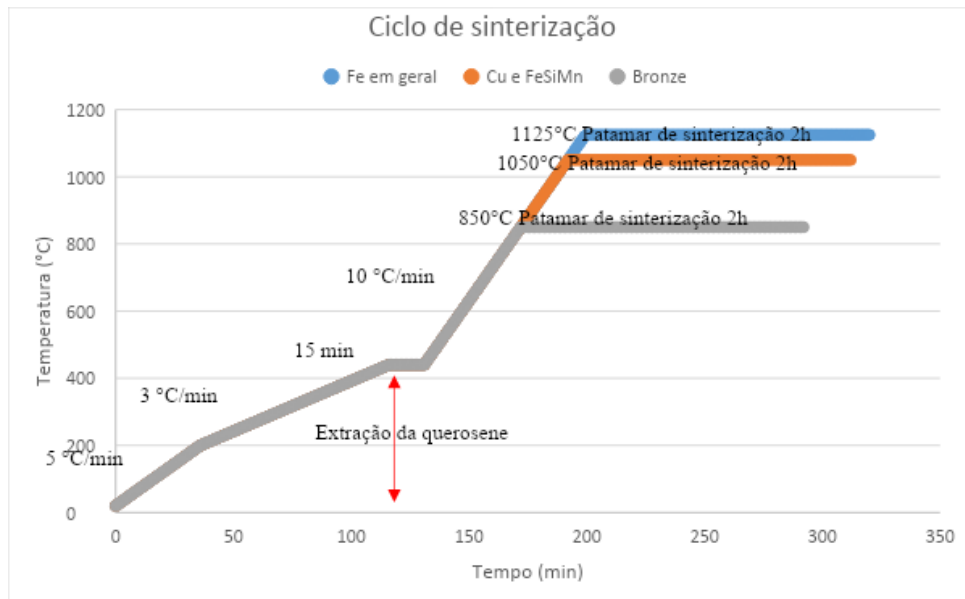
cilindros compactados foram mensuradas para determinar a densidade aparente, permitindo correlacionar densidade relativa a verde versus a pressão de compactação. Com isso, foi definida a pressão de compactação ideal de 500 MPa (adotado nesse trabalho), pois é a mais adequada tanto para pastilhas de freio à base de cobre quanto para as à base de ferro, devido ao aumento da densificação a verde sem comprometer o cisalhamento excessivo do lubrificante sólido.

Para a caracterização microestrutural, tribológica e mecânica (microdureza), os corpos de prova foram compactados em uma prensa hidráulica semiautomática de duplo efeito, com capacidade de 80 toneladas-força. Nessa etapa, utilizou-se uma matriz projetada para produzir corpos cilíndricos com 31 mm de diâmetro e altura entre 7 e 10 mm, os quais foram adequados para as análises tribológicas e mecânicas.

4.2.4 Sinterização

A sinterização das pastilhas de ferro foi realizada em fornos tubulares horizontais com atmosfera controlada e fluxo contínuo de gás de uma mistura de gases, 95% Ar + 5% H₂. Os fornos utilizados foram os modelos da JUNG e da FORTELAB, os quais possuem como limite de temperatura 1200°C e 1150°C, respectivamente. Como parâmetro de temperatura de patamar de sinterização, visto que os melhores resultados para resistência ao desgaste são obtidos em temperaturas de sinterização elevadas (GYIMAH, HUANG e CHENG, 2014), foi da temperatura de formação de 1% de fase líquida menos 25 à 40°C, visando evitar a distorção da peça devido a presença excessiva de fase líquida. Sendo assim, as pastilhas à base de bronze (Cu com estanho), Cu (sem estanho), e ligas de Fe (em geral) foram sinterizadas por 2 horas a 850 °C, 1050 °C e 1125 °C, respectivamente. Além disso, para evitar a distorção da peça devido à extração do querosene, foi realizada a extração deste componente com uma taxa de aquecimento mais lenta no ciclo de sinterização, conforme mostrado no gráfico da Figura 20. A atmosfera durante o ciclo é composta por 95% de argônio com 5% de hidrogênio e um fluxo de 0,4 L/min.

Figura 20 - Ciclo de sinterização com as taxas de aquecimento e patamares de sinterização para as ligas de bronze (com Sn) e de Cu (sem Sn), além das ligas de Fe, além do detalhe da extração do querosene.



Fonte: Do autor (2025).

4.3 Caracterização microestrutural das pastilhas de freio

Na caracterização microestrutural, foram avaliadas a distribuição e a quantificação das fases, bem como a microestrutura da matriz. Para tal, foram utilizados o microscópio óptico (MO) da marca Leica, modelo DM4000 M LED e o microscópio eletrônico de varredura (MEV). A quantificação das fases foi realizada por meio da análise de imagens obtidas no MEV, utilizando o *software* ImageJ para realizar o tratamento de imagens.

4.3.1 *Software* ImageJ e análise de imagens

Para a análise das imagens, foi utilizado o *software* ImageJ, por meio de suas ferramentas e seus *plugins*. Assim, com o processamento das imagens e obtenção dos parâmetros foi realizado a análise quantitativa e qualitativa das partículas de cada fase.

4.3.2 ImageJ

O ImageJ é um *software* de código aberto para processamento e análise de imagens digitais (COLLINS, 2007; SCHNEIDER, RASBAND e ELICEIRI, 2012), podendo exibir, editar, analisar, processar e mensurar imagens de vários formatos. O ImageJ é projetado com

uma fonte aberta que suporta extensibilidade por meio de *plugins*, o que permite que os usuários desenvolvam *plugins* para resolver seus problemas de processamento ou análise de imagem, usando o editor incorporado e o compilador Java do ImageJ. A segunda versão (ImageJ2) e alguns pacotes científicos foram lançados com licenças e, posteriormente, foram disponibilizados como domínio público no FIJI – *Fiji is Just ImageJ* (SCHINDELIN, 2019).

4.3.3 Plugins

Foram utilizados os seguintes plugins do ImageJ/FIJI para análise de imagens:

- "*Despeckle*": é um filtro baseado no método de filtro de mediana, que substitui cada *pixel* pelo valor mediano em um conjunto de vizinhança, seja em 2D (como um sistema de 3x3) ou 3D (como um sistema de 3x3x3). Ele é utilizado para remover ruídos pequenos de uma imagem segmentada, sendo especialmente eficaz na remoção de grupos de *pixels* pequenos (menor de 10).
- "*Image Calculator*": é um operador matemático utilizado para realizar operações aritméticas e lógicas entre duas imagens digitais, como adição, subtração, multiplicação, divisão, AND, XOR, entre outras. Pode ser aplicado tanto em imagens únicas como em empilhamentos de imagens 2D.
- "*Non-Local Means*": embora não seja um filtro padrão do ImageJ, pode ser facilmente baixado e instalado como um plugin. É aplicado para reduzir ruídos em imagens, funcionando como um desfoque gaussiano que preserva bordas e fronteiras. Dessa forma, remove ruídos enquanto mantém as estruturas e detalhes finos de imagens digitais (DARBON et al., 2008; BUADES, COLL E MOREL, 2011).
- "*Process*": é um plugin do ImageJ que fornece um conjunto de ferramentas para analisar imagens 3D, incluindo Encontrar Regiões Conectadas e *Flood Fill* 3D. A primeira ferramenta encontra aglomerados de *voxels* conectados e os separa em uma imagem colorida, permitindo que o operador segmente o maior aglomerado dos demais. Com o *Flood Fill* 3D é possível reconhecer objetos individuais com *voxels* conectados ao longo do conjunto de imagens 2D.
- "*Volume Viewer*": este plugin permite visualizar volumes dentro de um espaço 3D, possibilitando ao usuário realizar movimentos e ajustar a luminosidade e as cores da imagem analisada.

- "*Median*": substitui o valor do tom de cinza central pelo valor da mediana dos valores que cercam o *pixel*, ou seja, é a mediana de uma máscara formada por pixels de 3x3.
- "*MorphoLibJ*": A biblioteca implementa várias funcionalidades que não estavam presentes no ImageJ e que não eram ou eram parcialmente cobertas por outros plugins do *software*. Isso inclui a análise morfológica e quantificação de objetos em imagens binárias.
- "*Unsharp mask*": melhora o contraste de tons de cinza nas bordas de cada objeto na imagem, tornando-as mais nítidas.

4.3.4 Processamento e análise das imagens

O processamento de imagens utilizado foi baseado no método descrito por Schlüter (2014), o qual utiliza as etapas de pré-processamento, segmentação e pós-processamento. Durante o pré-processamento, foram realizados ajustes nas imagens para distinguir as fases, utilizando técnicas como o filtro *non-local-means*, o *unsharp mask* e o *median*. Após a filtragem, a segmentação foi realizada em cada fase, e com isso, utilizado o "*image calculator*" para a junção de cada fase com um tom específico de cinza. Em seguida, cada fase foi separada em objetos/partículas através da técnica de "*watershed*". Os objetos foram analisados quanto ao tamanho de partícula e a parâmetros morfológicos, como a esfericidade, utilizando o "*morpholibJ*". Com os dados obtidos, foram elaborados gráficos e diagramas para facilitar a interpretação de cada fase e amostra, bem como as suas relações com as propriedades mecânicas e tribológicas do material.

4.4 Caracterização mecânica

Para a caracterização mecânica das amostras do material de fricção foram realizados ensaios de microdureza da matriz e dos demais elementos presentes na pastilha de freio. No ensaio de microdureza foi empregado um microdurômetro da marca LECO, modelo LM100 AT, com a finalidade de identificar a dureza específica da matriz e das outras fases do componente. A escala utilizada na medição da dureza foi Vickers, com cargas de 50 a 100gf para a matriz e de 100 a 300 gf para as partículas atritantes. Esse ensaio permitiu avaliar se haverá desgaste mais expressivo no componente ou no contra corpo, possibilitando ajustar a formulação do componente.

4.5 Desempenho tribológico

Nessa seção, são abordados diferentes aspectos do comportamento tribológico, incluindo o ensaio em tribômetro, a aquisição de imagens da pista tribológica no interferômetro, e análise destas no *software MountainsMap Universal 7.4* visando mensurar a taxa de desgaste.

4.5.1 Ensaio em tribômetro

Para a realização do ensaio de tribologia, foi utilizado o equipamento Universal Mechanical Tester (UMT) 3MO, da marca Bruker. No trabalho, utilizou-se um contra corpo cilíndrico de ferro fundido cinzento, com 4 mm de espessura e 7,8 mm de diâmetro, com dureza média de 312 ± 19 HV. A amostra testada foi um cilindro de 31 mm de diâmetro, com altura entre 5 e 10 mm. A pista de ensaio tribológico teve 10 mm de comprimento, exigindo uma força normal de 91 N para atingir uma pressão de contato de Hertz de cerca de 400 MPa. Os parâmetros de ensaio foram uma frequência de 2 Hz e um tempo total de ensaio de 1 hora.

Antes do ensaio, o corpo, o contra corpo e o fixador do contra corpo foram limpos com acetona, utilizando o ultrassom por 180 segundos, e a massa do conjunto foi mensurada. Para cada análise tribológica, foram utilizadas três amostras, com três pistas de desgaste em cada amostra, totalizando 9 pistas de desgaste por cada condição de experimento formulado.

4.5.2 Interferômetro

O interferômetro utilizado foi o Zygo NewView 7300, que utiliza interferometria de luz branca para medir superfícies sem encostar na superfície da amostra analisada. O equipamento foi usado para mensurar toda a pista de desgaste do ensaio tribológico utilizando a ferramenta de “*stitch*”, ou seja, uniu as imagens 2D adquiridas em diferentes planos X-Y da amostra. Com isso, com essas imagens, mensurou-se o volume desgastados das amostras após o ensaio tribológico via *software MountainsMap Universal 7.4* e, então, calculado a taxa de desgaste do corpo e contra corpo.

4.5.3 Taxa de desgaste

A taxa de desgaste total do sistema tribológico é composta pela taxa de desgaste do corpo e a taxa de desgaste do contra corpo. Para o corpo, a taxa de desgaste foi baseada no

volume desgastado da pista a partir da análise de imagens adquiridas no interferômetro utilizando o *software* MountainsMap Universal 7.4. Para a taxa de desgaste do contra corpo, realizou-se a análise geométrica, obtida por meio da aquisição da pista de desgaste no microscópio óptico. Este método foi aplicado no contra corpo, uma vez que medidas realizadas no *software* MountainsMap Universal 7.4 em materiais com geometria cilíndrica e com dimensões pequenas (como é o caso geral do contra corpo, onde a região desgastada, pista do cilindro, tem menos de 1 mm de largura e 4 mm de comprimento) apresentaram maior imprecisão.

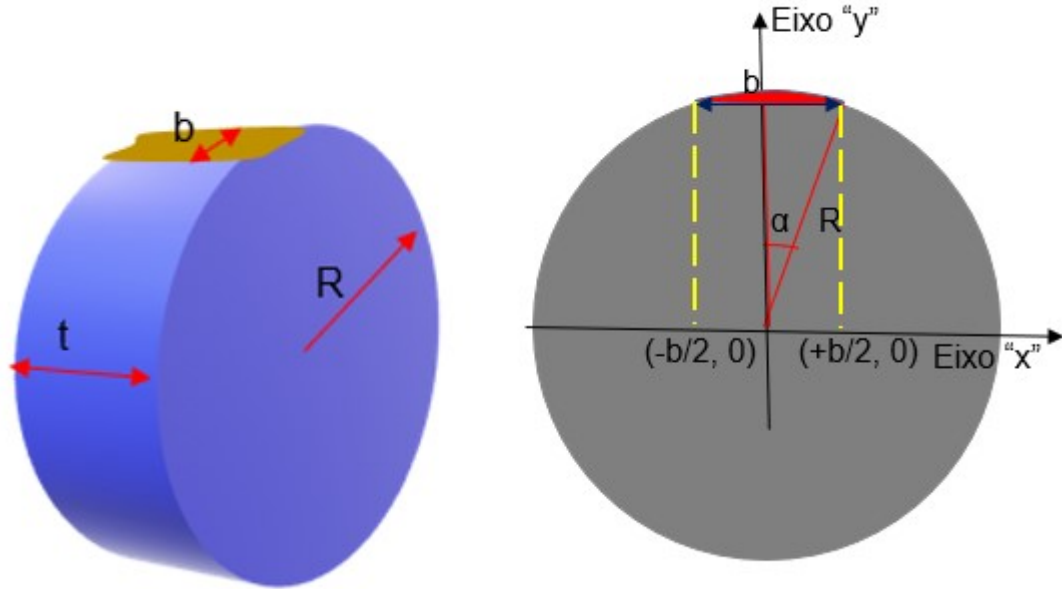
A taxa de desgaste via *software* MountainsMap Universal 7.4 do corpo ou do contra corpo foi obtida por meio do volume desgastado, calculado pela área da pista desgastada (corpo ou contra corpo) vezes o comprimento da pista (por volta de 10 mm no corpo e 4 mm no contra corpo), os quais foram calculados no *software*. Após isso, a taxa de desgaste foi calculada pela equação 2:

$$\text{Taxa de desgaste} = \frac{V}{F \cdot d} \quad \text{Equação (2)}$$

V é o volume calculado pelos dados mensurados no *software MountainsMap*, F é a força normal aplicada durante o ensaio e d é a distância total percorrida no ensaio.

Já a taxa de desgaste por meio da análise geométrica realizou-se somente para o contra corpo, por meio da aquisição de imagens no microscópio óptico da região do cilindro desgastada após o ensaio. Nesse método, a largura da pista de desgaste foi medida cinco vezes e obteve-se uma média (valor de "b" na Figura 21). Com essa largura média, foi possível calcular o volume desgastado do cilindro por meio da integração da equação da semicircunferência no eixo y positivo, subtraindo o valor da altura no eixo y de $R \cdot \cos(\alpha)$, no intervalo de integração no eixo x de $-b/2$ até $+b/2$. Após o cálculo dessa integral, o volume foi obtido multiplicando-se o valor da área vermelha (Figura 21) pela espessura do cilindro ("t" na Figura 21).

Figura 21 - Contra corpo cilíndrico. "R" é o raio do cilindro, "b" é a largura média da pista desgastada medida no microscópio óptico, "t" é a espessura do cilindro. A região vermelha representa a área desgastada na visão 2D do cilindro.



Fonte: Do autor (2025).

A integral é calculada conforme os detalhes a seguir. Na Figura 21, sabendo que a equação da semicircunferência no eixo "y" positivo, é dada pela Equação 3:

$$y = \sqrt{R^2 - x^2}; \text{ válido para } y \geq 0 \quad \text{Equação (3)}$$

No qual R é uma constante e é o valor do raio do cilindro utilizado como contra corpo. Além disso, o ângulo alfa (α) é obtido pela Equação 4:

$$\text{sen}(\alpha) = \frac{b}{2R} \text{ ou seja } \alpha = \arcsen\left(\frac{b}{2R}\right) \quad \text{Equação (4)}$$

Assim, integrando a semicircunferência entre os intervalos no eixo "x" entre -b/2 e b/2 e diminuindo a parte no eixo y em que se refere a altura até a região desgastada ($R \cdot \cos(\alpha)$) obtemos que a integral definida é dada conforme a Equação 5:

$$\text{Área vermelha} = A = \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \left(\sqrt{R^2 - x^2} - \cos\left(\arcsen\left(\frac{b}{2R}\right)\right) * R \right) dx \quad \text{Equação (5)}$$

Ainda sabemos, que o segundo termo da integral é uma "constante" e pode ser usado a identidade da Equação 6 para simplificar:

$$\cos(\arcsen(a)) = \sqrt{1 - a^2} \quad \text{Equação (6)}$$

Com isso, a partir dessas relações obtemos o resultado final da área vermelha dado pela Equação 7:

$$A = R^2 \left[\arcsen\left(\frac{b}{2R}\right) + \frac{1}{2} \sen\left(2 * \arcsen\left(\frac{b}{2R}\right)\right) \right] - \frac{b\sqrt{4R^2 - b^2}}{2} \quad \text{Equação (7)}$$

Com esse valor da área vermelha da Figura 21, multiplicamos pela espessura do cilindro e obtemos o volume desgastado (V_d), que gera a Equação 8:

$$V_d = A * t \quad \text{Equação (8)}$$

Diante disso, a taxa de desgaste calculada no contra corpo por meio da análise geométrica é o seguinte (Equação 2):

$$\text{Taxa de desgaste} = \frac{V}{F * d} \quad \text{Equação (2)}$$

Em que V_d é o volume desgastado, F é a força normal e d é a distância total percorrida no ensaio.

Diante do exposto, a taxa de desgaste do corpo foi por variação volumétrica via *software MountainsMap*, enquanto a taxa de desgaste do contra corpo foi com a variação de volume geométrico, calculado por integral e a Equação 2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, apresentam-se os resultados dos desenvolvimentos das pastilhas de freio sinterizadas com matriz metálica, produzidas por metalurgia do pó. Inicialmente, descreve-se o processo de fabricação, com ênfase na homogeneidade do material de fricção. Em seguida, otimiza-se a formulação quanto ao teor de lubrificante sólido (grafite) e atritante (mulita) por meio de um planejamento fatorial (*Design of Experiments* – DOE), aplicando uma formulação de pastilha de freio similar à uma comercial. Após isso, otimiza-se a pastilha de freio de liga de cobre, explorando o endurecimento da matriz *in situ*, em que é detalhado a escolha do grânulo de 2NiO+SiC segundo a termodinâmica e a cinética. Esse endurecimento pelo grânulo visou aprimorar o desempenho tribológico do material, com foco na obtenção de um alto coeficiente de atrito e uma baixa taxa de desgaste em comparação com uma pastilha comercial, por meio do aumento da dureza da matriz. Por fim, compara-se o resultados obtidos da pastilha de freio de matriz de cobre com grânulo com a pastilha comercial.

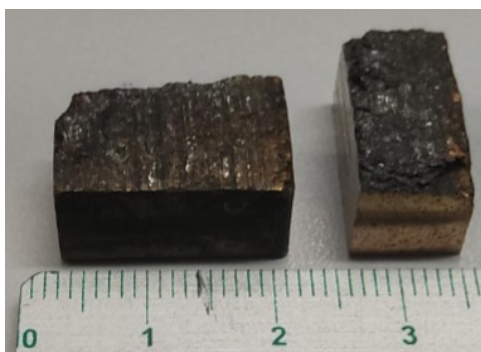
No desenvolvimento da pastilha de freio com matriz ferrosa, formulada com uma composição química ambientalmente sustentável (*eco-friendly*), com tendência de atender legislações ambientais americanas e europeias, e baseada na metodologia de seleção de fases da mistura via termodinâmica computacional e dissociação de fases particuladas para formação das fases de interesse. Nessa pastilha, objetiva-se proporcionar um custo-benefício superior em relação ao desenvolvimento de pastilha de freio ferrosa que utiliza elementos metálicos e cerâmicos puros na mistura.

A metodologia adotada combinou abordagens teóricas e práticas. A revisão da literatura abrangeu artigos científicos e livros especializados. Foram utilizadas diversas pastilhas de freio comerciais como referência, incluindo aquelas de veículos blindados, caças, quadriciclos, discos de embreagem, motos de alta cilindrada (acima de 750 cc) e bicicletas. Na parte prática, avaliando o uso individual de elementos, a combinação de múltiplos elementos e a aplicação em componentes reais. Através de uma análise crítica, foi possível avaliar a sinergia dos materiais particulados. Essa abordagem teórico-prática permitiu identificar os materiais particulados mais promissores para o desenvolvimento de uma pastilha de freio de liga de cobre com alta relação de coeficiente de atrito e baixa taxa de desgaste. Além disso, possibilitou o desenvolvimento de uma pastilha de freio de matriz ferrosa com composição *eco-friendly*, utilizando a dissociação de particulados como SiC e Fe-Mn.

5.1 Desenvolvimento de pastilha de freio sinterizada

O desenvolvimento da pastilha de freio sinterizada foi baseada em uma pastilha comercial de matriz de liga de cobre para aplicação militar (carro de combate blindado). Na Figura 22, visualiza-se partes de uma pastilha de freio comercial do fabricante A.

Figura 22 - Peça de uma pastilha de freio comercial a base de Cu (do fabricante A) que foi aplicada em um carro de combate.



Fonte: Do autor (2025).

5.1.1 Caracterização da pastilha comercial

As amostras comerciais foram caracterizadas em relação a microestrutura, ao comportamento mecânico e tribológico. A pastilha de freio comercial apresentou uma matriz de bronze (Cu com 5-7% de estanho em massa), partícula atritante de mulita e cromo metálico, e grafite como lubrificante sólido. A dureza da matriz foi em torno de $110 \text{ HV} \pm 14$, enquanto os dados tribológicos foram de 0.145 de COF, taxa de desgaste do corpo e do contra corpo de 17,2 e $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, respectivamente.

5.1.2 Desenvolvimento da pastilha de freio com homogeneidade

O desenvolvimento das pastilhas de freio, inicialmente, focou em uma matriz densa e contínua, com partículas homogeneamente distribuídas e dispersas. No entanto, a falta de homogeneidade na mistura dos materiais particulados se mostrou um problema crítico, principalmente devido às diferentes propriedades dos materiais particulados utilizados, como ligações químicas, densidade, afinidade química e tamanho de partícula. Visto que as partículas mais finas e densas tendem a se depositar no fundo, enquanto as mais grossas e menos densas, como o grafite, se acomodam no topo. O grafite, por ser o material com o maior tamanho de

partícula e a menor densidade, é particularmente propenso à segregação durante a etapa da mistura dos pós.

Além disso, verificou-se que partículas mais refratárias, como o grafite e os atritantes cerâmicos, não poderiam ter um tamanho inferior a 20 μm , pois o livre caminho médio entre as partículas seria muito pequeno ($<20 \mu\text{m}$), reduzindo a formação de contatos de sinterização difusão e o transporte de massa entre as partículas da matriz metálica durante a sinterização, prejudicaria a densificação do material compósito. Por isso, adotou-se um tamanho de partícula maior de 45 μm para o tamanho das partículas atritantes e lubrificantes.

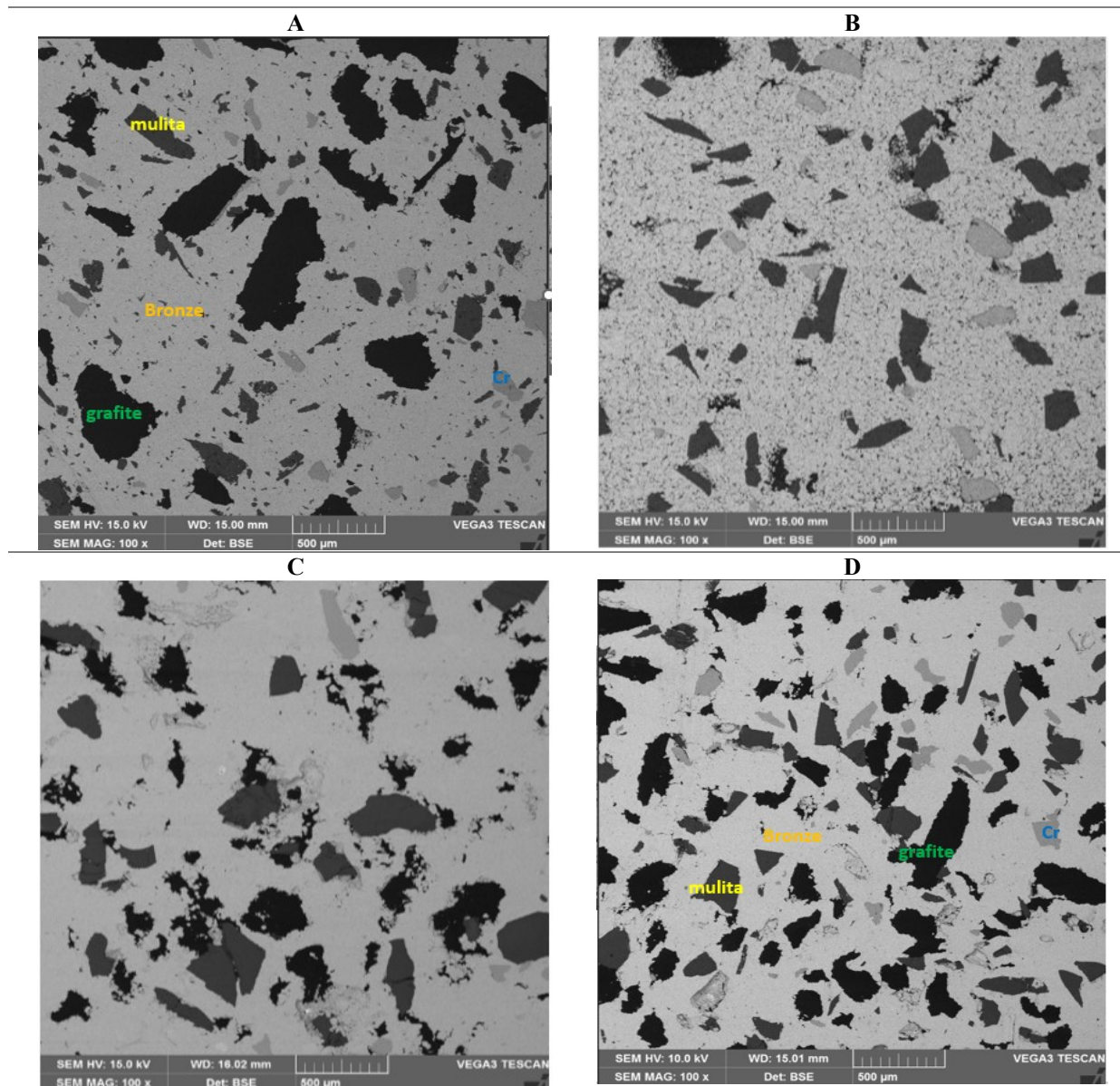
Diante disso, os métodos de preparação das misturas foram da seguintes formas:

- i. Granular o grafite com tamanho de partícula média menor que 10 μm com 1% de PVB em massa, e peneirar os grânulos de 250 a 500 μm . Após isso, misturar os pós da pastilha (Figura 23 B);
- ii. Granular o grafite com tamanho de partícula entre 53 e 106 μm com 1% de PVB em massa, e peneirar os grânulos de 250 a 500 μm . Após isso, misturar os pós da pastilha (Figura 23 C);
- iii. Utilizar misturador em “Y” e misturador turbo;
- iv. Utilizar grafite com tamanho de partícula entre 45 e 75 μm , e cobre com tamanho de partícula entre 106 e 180 μm ;
- v. Utilizar álcool isopropílico durante a mistura;
- vi. Utilizar querosene com 0,5% e 1% em massa durante a mistura (Figura 23 D)

Dos métodos citados acima, os métodos “i” e “ii” resultaram em partículas de tamanho maior, mas houve muita segregação de grafite. Os métodos “iii” e “iv” falharam completamente, ou seja, mudaram muito pouco a mistura, mesmo modificando os parâmetros dos equipamentos de mistura, como velocidade de rotação e tempo de mistura. O método “v” manteve a mistura uniforme até que o álcool evaporasse, e o método “vi” resultou em uma mistura totalmente homogênea que permaneceu estável por horas. O método “vi” foi inspirado em alguns artigos científicos (CHEN et al., 2021; WANG et al., 2012), que utilizam querosene para a produção de pastilhas de freio e na técnica da cerâmica de revestimento que utiliza 6-7% em volume de água para realizar o *spray dryer* no material do substrato que é compactado, além do processo de MIM (*metal injection molding*), que utiliza um polímero no estado “líquido” para misturar de maneira homogênea o *feedstock*. Além disso, o uso do querosene para homogeneizar as partículas se deve principalmente ao fato de ser um fluido (hidrocarboneto líquido com baixa viscosidade) que diminui/remove a repulsão eletrostática entre as partículas,

pois o atrito necessário para ionizar as partículas é praticamente removido devido à adição de um fluido, além de ser um fluido que não oxida os materiais metálicos.

Figura 23 - Pastilha comercial de liga de Cu, e o desenvolvimento das pastilhas realizadas pelo autor. As imagens são: comercial (a), grafite fino granulado (b), grafite grosseiro granulado (c), grafite sintético com querosene (d). Matriz é a cor mais clara (bronze), o 2º tom de cinza mais claro é do cromo, o tom de cinza escuro é da mulita, e o tom quase preto é do grafite.



Fonte: Do autor (2025).

A evolução do desenvolvimento da pastilha de freio está demonstrado na Figura 23, em que visualiza-se a microestrutura das imagens adquiridas no modo BSE do MEV, sendo-as: a pastilha de freio comercial (Figura 23A), uso de grafite fino ($<10\ \mu\text{m}$) granulado (Figura 23B), grafite grosseiro ($53\ \text{a}\ 106\ \mu\text{m}$) granulado (Figura 23C) e grafite sintético (granulometria de

250 a 500 μm) com uso de 0,5% de querosene em teor mássico (Figura 23D). Com esses resultados e microestruturas obtidas, todas as amostras do material de fricção utilizaram 0,5 wt% de querosene durante as misturas dos pós para homogeneização do produto antes da compactação.

5.2 Comparativo de pastilhas de freio de cobre desenvolvida com pastilha comercial

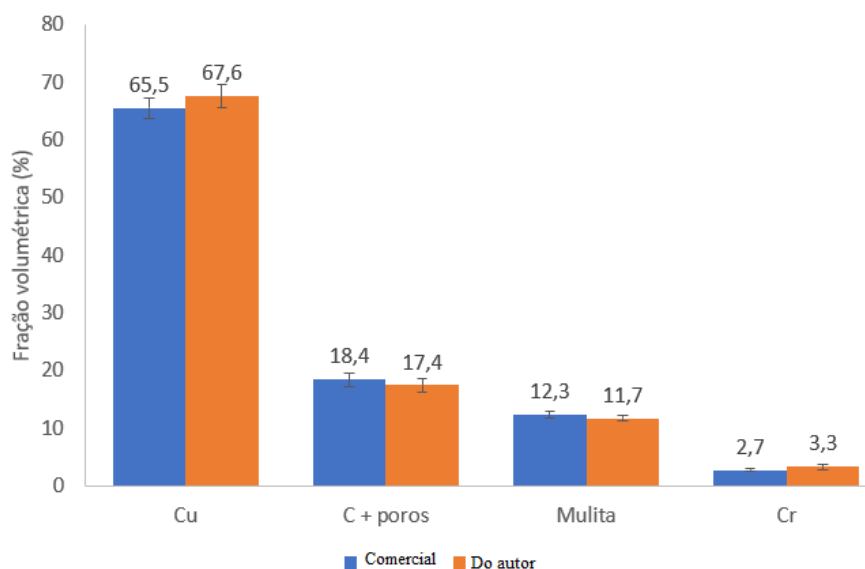
Nesse subtópico são abordados os principais resultados obtidos comparando uma pastilha de freio com matriz de liga de Cu comercial versus uma pastilha de matriz de cobre produzida pelo autor. Os comparativos desses materiais de fricção foram:

- composição química (análise em área/volume);
- coeficiente de atrito (adquirido pelo tribômetro);
- taxa de desgaste (na unidade de $10^{-6}\text{mm}^3/\text{N.m}$);
- microdureza Vickers das fases do compósito.

Na análise pontual de EDS do MEV, foi identificado que as fases presentes nas pastilhas de freio (Figura 23A e Figura 23D), são: a) matriz de bronze ($\text{Cu}+6\%\text{Sn}+1\%\text{Pb}+1\%\text{Ni}$ na comercial e $\text{Cu}+10\text{ wt.}\%\text{Sn}$ na desenvolvida); b) grafite como lubrificantes sólido; e c) cromo e mulita como atritantes. Após isso, foram adquiridas imagens mais de 20 seções 2D, com aumento de magnificação de 100x no modo BSE do MEV (similares a da Figura 23). Utilizando o *software* ImageJ, as imagens foram tratadas com filtros de pré-segmentação e segmentadas fase por fase, conforme descrito em materiais e métodos. Assim, quantificou-se o percentual em área/volume de cada fase presente de modo semi-quantitativo em cada pastilha de freio, conforme é visto na Figura 24. Nesta, é possível observar que estatisticamente, com um grau de confiança de 95%, a fração de cada fase do material de fricção é estatisticamente igual para a pastilha de freio comercial e a desenvolvida. Entretanto, do ponto de vista qualitativo, comparando a Figura 23A e Figura 23D, verifica-se que o tamanho das partículas de grafite da pastilha de freio desenvolvida é menor e com distribuição mais homogeneamente no material de fricção. Além disso, vale ressaltar que o número atômico do carbono do grafite é muito baixo (<15) e por conter materiais com alto número atômico no compósito, como o Cu, a imagem de BSE não distingue nitidamente com 100 x de magnificação, a fase de grafite da fase poro e, por isso, o grafite e os poros foram categorizados juntos na Figura 24. Portanto, convertendo a porcentagem volumétrica em mássica, a formulação da pastilha de freio desenvolvida tem 87,1% de bronze (Cu com 10% de Sn em massa), 4,4% grafite sintético

(partícula entre 150 e 300 μm), 5,1% mulita (partícula com tamanho de 53 à 250 μm), 2,9% de cromo (partícula entre 45 e 180 μm).

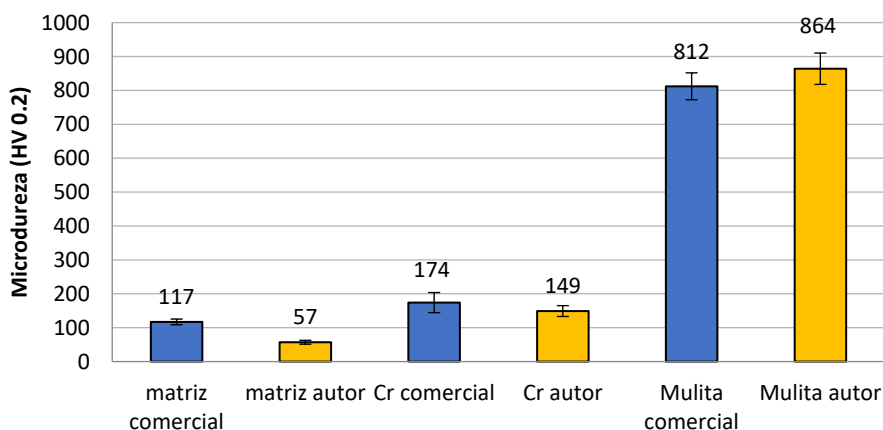
Figura 24 - Comparação em porcentagem de área/volume das imagens adquiridas por MEV em 100x de magnificação óptica da pastilha comercial e pela desenvolvida pelo autor.



Fonte: Do autor (2025).

Em relação a microdureza das fases, na Figura 25 plotou-se os valores medidos na pastilha comercial e na pastilha desenvolvida neste trabalho, em que os valores da dureza das fases dos materiais de fricção são estatisticamente iguais, com 95% de confiança, exceto os da matriz. Essa diferença se deve, principalmente, a composição química da matriz da pastilha comercial, que contém apenas Cu+6%Sn+1%Ni+1%Pb (em teores mássicos).

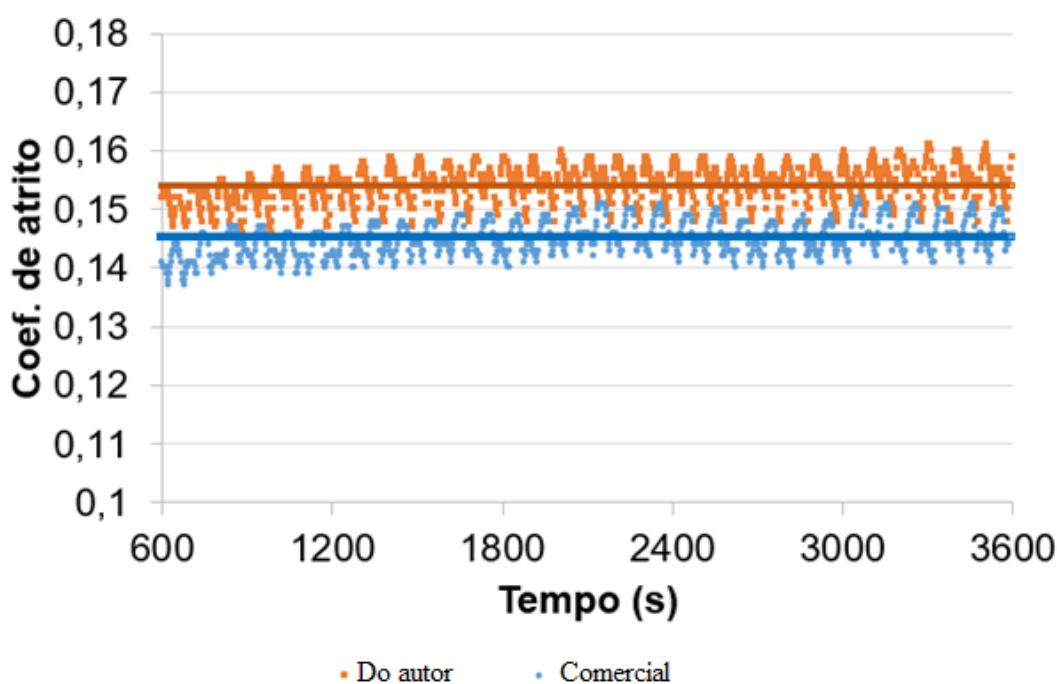
Figura 25 - Comparativo dos valores de microdureza mensurado para a pastilha comercial e da pastilha desenvolvida nesse trabalho.



Fonte: Do autor (2025).

Em relação as propriedades tribológicas, o coeficiente de atrito mensurado pelo tribômetro do compósito produzido foi de 0,154 enquanto que o do compósito do fornecedor A, foi de 0,145, utilizando o mesmo sistema tribológico. O comportamento do coeficiente de atrito de ambos mostrou-se estável ao longo de todo o ensaio, como pode ser visto na Figura 26. Nesta, estão ocultos os 10 primeiros minutos (600 segundos), pois foi necessário garantir que a área de contato da pastilha de freio fosse em torno de 85-90%, valor necessário para o “amaciamento” das pastilhas de freio e a estabilização do coeficiente de atrito, para que ocorresse a formação da tribocamada.

Figura 26 - Variação do coeficiente de atrito durante o ensaio no tribômetro com contra corpo de ferro fundido cinzento. Os primeiros 600 segundos foram para amaciamento da pastilha de freio.

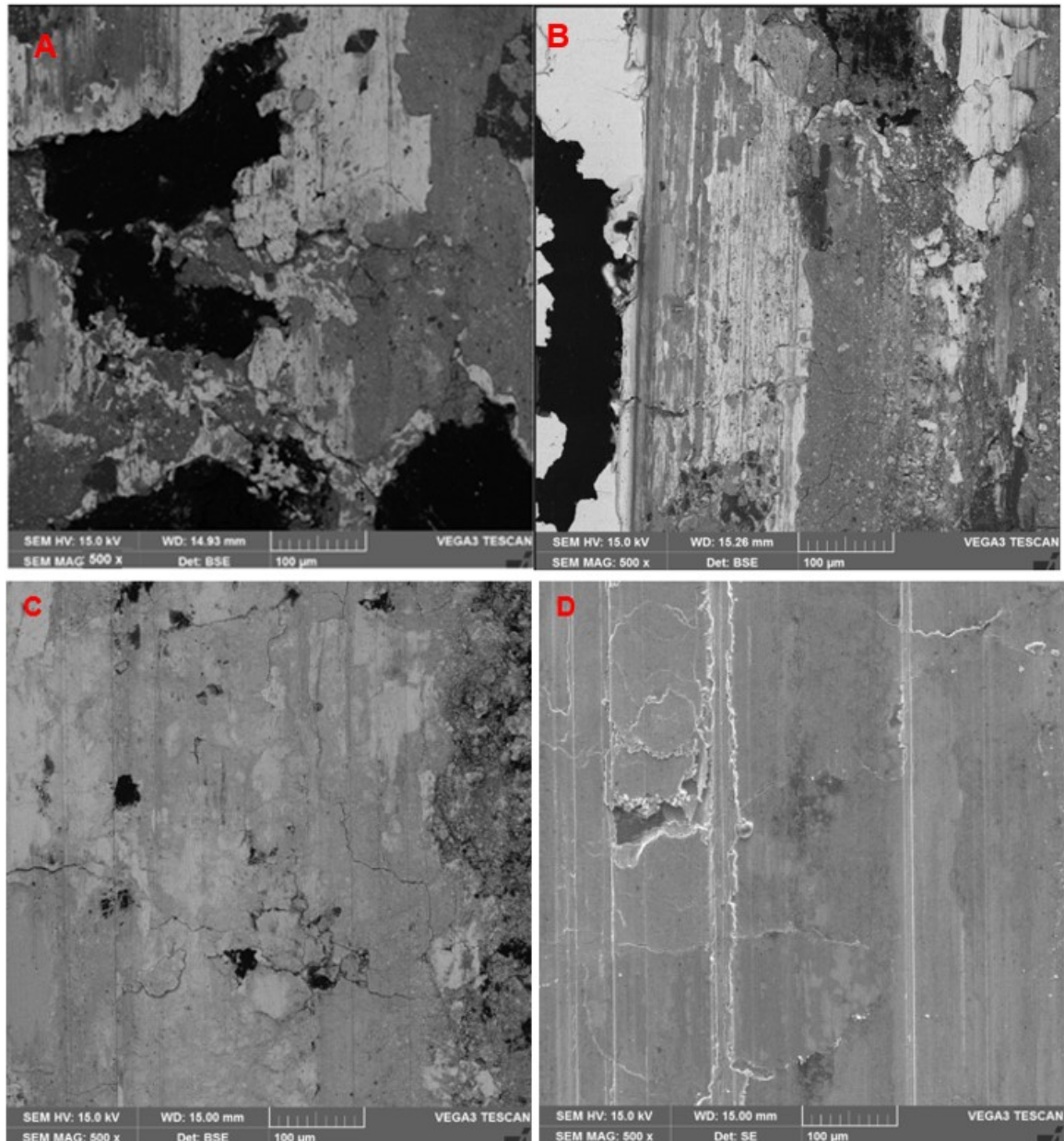


Fonte: Do autor (2025).

O modo de desgaste foi similar para a amostra desenvolvida e a pastilha comercial, sendo que se identificou o desgaste abrasivo predominantemente, além da presença de trincamentos e deslocamentos da tribocamada, como visualiza-se na Figura 27. Nas Figura 27a, 27b e 27c, em modo de Elétrons Retroespalhados (BSE), são visualizadas a pista de desgaste comparando as duas pastilhas, comercial (a) e desenvolvida (b e c), enquanto que na Figura 27d, em modo de Elétrons Secundários (SE), evidência o desgaste abrasivo, com a presença de sulcos e rachaduras na tribocamada, que atuam como iniciadores do desgaste por deslocamento. A Figura 27c destaca a tribocamada, evidenciada pelos diferentes tons de cinza

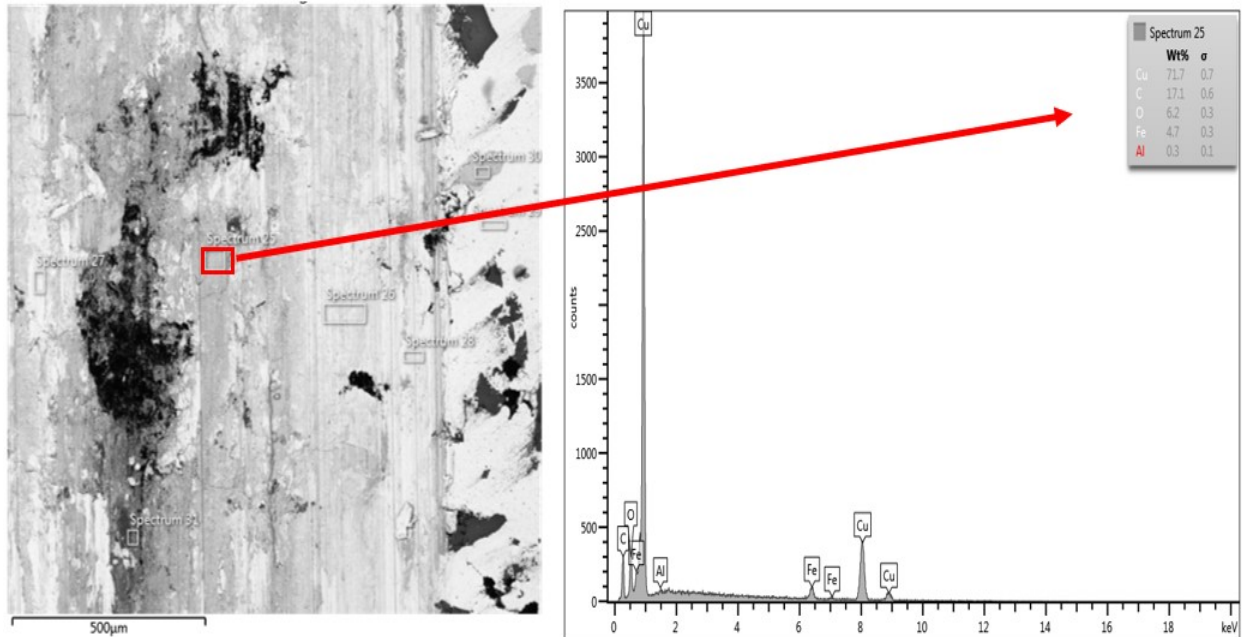
na imagem, enquanto a Figura 28 utiliza a análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), a qual apresenta a composição química da tribocamada. Esta, identifica que a composição é formada pela interação entre os elementos do corpo/amostra (Cu e grafite) e os elementos do contra corpo (Fe) e da atmosfera (oxigênio).

Figura 27 - Pista de desgaste e tribocamada formada na pastilha de freio comercial em modo BSE (A) e da pastilha de freio desenvolvida em modo BSE (B e C) e modo SE (D).



Fonte: Do autor (2025).

Figura 28 - Análise da composição química da tribocamada na região da pista de desgaste após o ensaio tribológico realizado por análise de EDS.



Fonte: Do autor (2025).

A taxa de desgaste mostrou-se cerca de três vezes superior na pastilha de freio produzida em comparação com a pastilha comercial, apresentando valores de $46,8 \times 10^{-6}$ e $17,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, respectivamente. Esse maior desgaste da pastilha desenvolvida deve-se, principalmente, à dureza da matriz, que foi de aproximadamente 57 HV, enquanto a matriz da pastilha comercial apresentou uma dureza de 115 HV, diferença atribuída, sobretudo, aos elementos de liga utilizados.

Na Tabela 11, visualiza-se o resumo das características das pastilha de freio de liga de Cu com a pastilha comercial do fornecedor A. A pastilha de freio desenvolvida, foi testada em campo em junho de 2023 em uma viatura blindada, e a performance foi dentro do especificado pelos militares e superior a pastilha comercial, visto que a distância de frenagem foi menor que a pastilha de freio original.

Tabela 11 - Resumo das propriedades obtidas da pastilha desenvolvida pelo autor e da pastilha de freio comercial à base de Cu. *Representa uma estimativa segundo o fornecedor, pois esta propriedade não foi mensurada pelo autor.

ITEM	DO AUTOR	COMERCIAL
Composição química (por análise de imagens)	Estatisticamente igual	Estatisticamente igual
Coefficiente de atrito (tribômetro)	0,154	0,145
Mecanismo de desgaste	Tribocamada e mecanismos de desgaste similares	Tribocamada e mecanismos de desgaste similares
Taxa de desgaste - corpo ($10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	46,8	17,2
Taxa de desgaste – contra corpo ($10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	1,1	0,6
Dureza da matriz (HV 0.1)	51 – 67	108 – 125

Fonte: Do autor (2025).

Diante disso, visando melhorar o desempenho da pastilha de freio à base de matriz de cobre, realizou-se um estudo para a otimização do teor de atritante (mulita) e lubrificante sólido (grafite). Além disso, por meio do uso do *software* Thermo-Calc e das bases de dados de estrutura cristalina (BDEC), foram conduzidos testes de endurecimento da matriz da liga de Cu com a adição *ex situ* de Ni, Sn, Al e Fe, alcançando-se uma dureza de 90 HV. Ademais, a utilização de matérias-primas para formação *in situ* de elementos em solução sólida, por meio do uso de carbetos e óxidos, como NiO e SiC, permitiu a obtenção de dureza superior a 100 HV, conforme é descrito nos subtópicos seguintes.

5.2.1 Otimização do teor de grafite e mulita da pastilha de freio

Após o aprimoramento do desenvolvimento da pastilha de freio sinterizada com homogeneidade de matriz de cobre, realizou-se um *design of experiments* (DOE) variando o teor de atritante (mulita, 10 a 15%vol) e de lubrificante sólido (grafite, 14 a 20% vol) com o intuito de otimizar as propriedades tribológicas do componente, ou seja, aumentar o coeficiente de atrito e diminuir a taxa de desgaste do corpo e do contra corpo. Assim, no DOE, foram utilizados cinco condições distintas sendo quatro pontos nas extremidade do experimento com duas amostras de cada condição, além de três amostras de ponto central (12,5% sílica + 17% grafite) identificadas conforme a Tabela 12.

Tabela 12 - Formulação das amostras utilizadas no DOE de atritante (sílica) versus lubrificante sólido (grafite)

Identificação da amostra	Quantidade de amostras	Cobre (%vol.)	Mulita (%vol.)	Grafite (%vol.)	Cromo (%vol.)
F1	2	72	10	15	3
F2	2	73	15	14	3
F3	2	67	10	20	3
F4	2	62	15	20	3
F5	3	67	12.5	17	3

Fonte: Do autor (2025).

Com as amostras sinterizadas, foram mensuradas as durezas da matriz utilizando um microdurômetro na escala de dureza Vickers com aplicação de 100gf (HV_{0.1}). Os valores de dureza da matriz de cobre e dos elementos atritantes (mulita e cromo) de cada condição do experimento, foram estatisticamente iguais, tendo como média da microdureza Vickers (e respectivo desvio padrão) os valores 59 ± 5 HV, 838 ± 19 HV e 183 ± 12 HV para a matriz de cobre, para a mulita e para o cromo, respectivamente. A dureza do lubrificante sólido grafite não foi mensurado, devido a sua característica de composto lamelar e seu comportamento frágil.

Após o ensaio no tribômetro, observou-se o mecanismo de desgaste abrasivo (predominantemente), acompanhado por trincamentos e deslocamentos da tribocamada, que ocorreram devido à formação de sulcos e rachaduras, similares ao da Figura 27. A composição da tribocamada, analisada por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), revelou a presença de elementos provenientes da amostra (Cu e grafite), do contra corpo (Fe) e da atmosfera (oxigênio), evidenciando a interação entre esses materiais durante o desgaste (Figura 28).

O resumo das médias das propriedades tribológicas mensuradas para cada condição do experimento do DOE de grafite versus mulita está na Tabela 13.

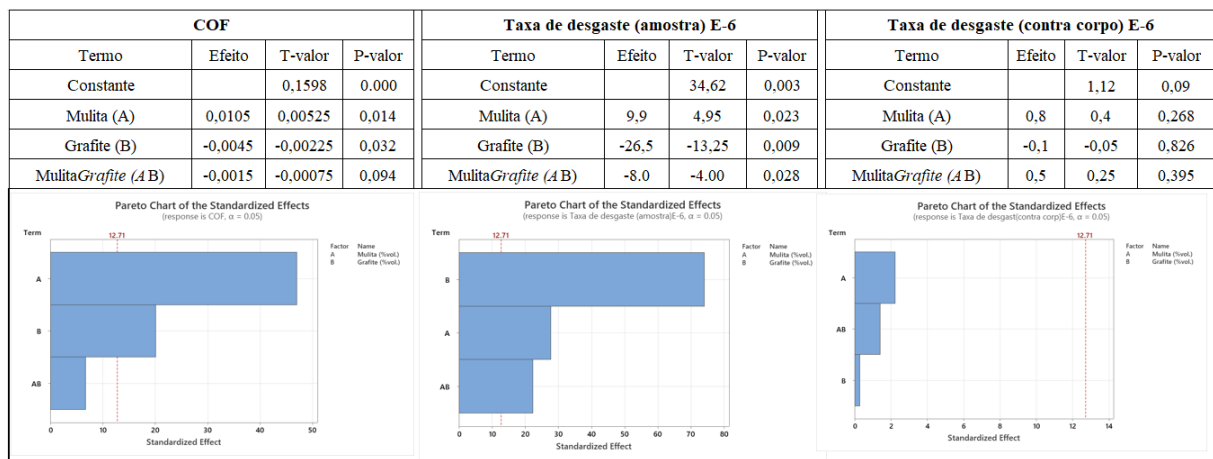
Tabela 13 Resumo das propriedades tribológicas, coeficiente de atrito médio (COF), taxa de desgaste da amostra e taxa de desgaste do contra corpo, mensuradas em todas as amostras do DOE de grafite vs mulita após os ensaios tribológicos.

Identificação da amostra	Mulita (%vol.)	Grafite (%vol.)	COF	Taxa de desgaste (amostra) $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Taxa de desgaste (contra corpo) $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
F1	10	14	0,156	39,0	1,1
F2	15	14	0,168	56,9	1,4
F3	10	20	0,153	20,5	0,5
F4	15	20	0,162	22,4	1,8
F5	12,5	17,5	0,160	34,3	0,8

Fonte: Do autor (2025)

Visando avaliar estatisticamente os valores mensurados das propriedades tribológicas após os ensaios e o tratamento dos dados, realizou-se a análise de regressão fatorial do DOE utilizando o *software* estatístico Minitab. A regressão fatorial foi conduzida de três maneiras: COF versus mulita e grafite; taxa de desgaste da amostra versus mulita e grafite; e taxa de desgaste do contra corpo versus mulita e grafite. Na Figura 29, são apresentados os p-valores para o efeito de cada coeficiente em cada análise, além do gráfico de Pareto, com um grau de confiança de 95%. Adicionalmente, na Figura 30, são exibidos os gráficos de contorno para as três características tribológicas avaliadas.

Figura 29 - Resumo estatístico da análise de DOE em relação as respostas (propriedades tribológicas) e dados de entrada (sílica e mulita).



Fonte: Do autor (2025).

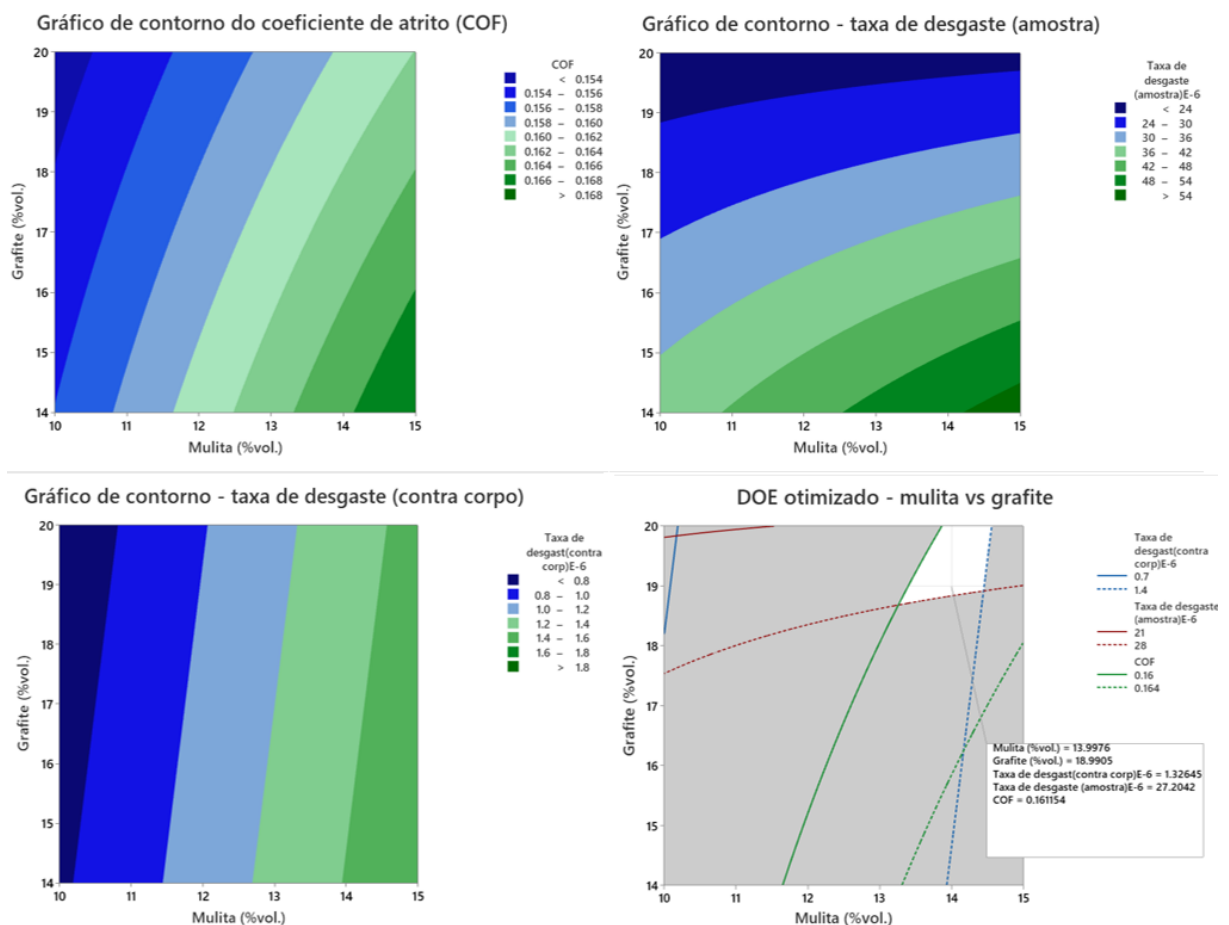
Com base na análise estatística da Figura 29, considerando os p-valores (com grau de confiança de 95%) e os efeitos dos coeficientes no modelo, além dos gráficos de Pareto, concluímos que:

a) COF: A mulita (A) e o grafite (B) são estatisticamente significativos na resposta COF, pois seus p-valores são menores que 0,05. Por outro lado, a interação mulita-grafite (AB) apresenta um p-valor de 0,094, indicando que não é estatisticamente significativa ao nível de 5%. Além disso, o efeito positivo da mulita (A) aumenta o COF, enquanto o efeito negativo do grafite (B) reduz o COF. A interação mulita-grafite (AB) também tem um efeito negativo, mas não é estatisticamente relevante. O gráfico de Pareto confirma que a mulita (A) tem o maior efeito padronizado, seguida pelo grafite (B) e pela interação (AB), que está abaixo da linha de corte de 12,7, indicando que valores abaixo desse limite não são estatisticamente significativos ao nível de 5%.

b) Taxa de desgaste da amostra: A mulita (A), o grafite (B) e a interação mulita-grafite (AB) são estatisticamente significativos na resposta, pois seus p-valores são menores que 0,05. O grafite (B) tem o maior efeito negativo, reduzindo significativamente a taxa de desgaste da amostra, enquanto a mulita (A) tem um efeito positivo, aumentando a taxa de desgaste. A interação mulita-grafite (AB) também tem um efeito negativo considerável. O gráfico de Pareto confirma que o grafite (B) tem o maior efeito padronizado, seguido pela mulita (A) e pela interação (AB), todos estatisticamente relevantes.

c) Taxa de desgaste do contra corpo: Nem a mulita (A), nem o grafite (B), nem a interação mulita-grafite (AB) são estatisticamente significativos na resposta taxa de desgaste do contra corpo, pois seus p-valores são maiores que 0,05. Portanto, nenhum desses fatores apresenta efeitos estatisticamente relevantes, e todos estão abaixo da linha de corte de significância estatística.

Figura 30 - Os gráficos de contorno para as 3 respostas tribológicas em relação as variáveis de entrada (grafite e mulita), além da sobreposição dos gráficos de contorno com a formulação otimizada.

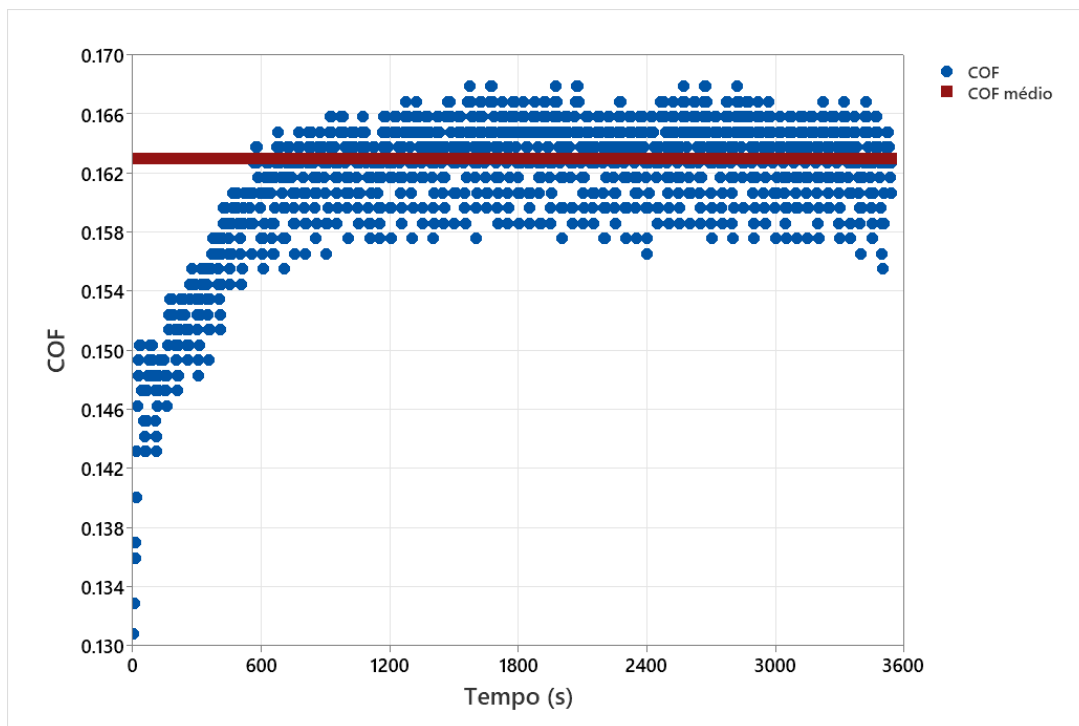


Fonte: Do autor (2025).

Diante da análise estatística dos dados, foram gerados os gráficos de contorno das três respostas, COF, taxa de desgaste da amostra, e taxa de desgaste do contra corpo como pode ser visto na Figura 30. Para otimizar a formulação, foram sobrepostos os três *gráficos de contornos* para que a propriedade de COF fosse a mais alta possível, enquanto as propriedades de taxa de desgaste da amostra e do contra corpo fossem as menores possíveis. Entretanto, como os dados do taxa de desgaste do contra corpo não têm significância estatística ao nível de 5%, foi aumentado o range do campo e, portanto, restringindo mais o COF e a taxa de desgaste da amostra. Além disso, dados experimentais mostram que a taxa de desgaste do contra corpo é pelo menos de 20 vezes menor que a pastilha de freio. Assim, com os dados obtidos, os parâmetros definidos foram: COF entre 0,160 e 0,164; taxa de desgaste da amostra entre 21 e $28 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ e taxa de desgaste do contra corpo entre 0,7 e $1,4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, como pode ser visto na Figura 30.

Com base na análise dos gráficos dos modelos de DOE e na avaliação estatística, foi escolhida a composição contendo 14% em volume de mulita e 19% em volume de grafite. A partir dessa formulação, foram produzidas três amostras, seguindo os mesmos parâmetros de processamento utilizados nas anteriores. A variação do coeficiente de fricção (COF) ao longo do tempo é apresentada na Figura 31, juntamente com a média do COF entre 10 minutos (600s) e 60 minutos (3600s). Essa média foi calculada devido à instabilidade inicial do COF, uma vez que a tribocamada ainda estava sendo formada no início do ensaio. Além disso, as propriedades tribológicas médias mensuradas estão compiladas na Tabela 14.

Figura 31 - Variação do coeficiente de atrito (COF) durante o tempo do ensaio tribológico e a média do COF considerando apenas após os 600 segundos de ensaio, devido a instabilidade durante a formação da tribocamada.



Fonte: Do autor (2025)

Tabela 14 - Resumo das propriedades tribológicas mensuradas da amostra otimizada pelo DOE de mulita e grafite.

Identificação da amostra	Mulita (%vol.)	Grafite (%vol.)	COF	Taxa de desgaste 10^{-6} $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Taxa de desgaste 10^{-6} $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Otimizada	14	19	0,163	26,2	1,1

Fonte: Do autor (2025)

Verifica-se que as propriedades do material de fricção foram otimizadas e praticamente todas ficaram próximas ao modelo do DOE, exceto o taxa de desgaste do contra corpo. Isto era esperado, pois a análise estatística mostrou que o modelo de taxa de desgaste do contra corpo não era significativo no nível de 5%. Dessa forma, as demais respostas mostraram grande proximidade com o modelo, confirmando a otimização das propriedades. Além disso, a relação entre a taxa de desgaste da amostra e do contra corpo superou a proporção de 20:1, indicando que o material é adequado para aplicação.

No entanto, mesmo com a otimização dos teores de grafite e mulita, não foi possível desenvolver uma pastilha de freio com desempenho superior ao da pastilha comercial. Assim, torna-se necessário um aumento da dureza da matriz para reduzir a taxa de desgaste tanto da amostra quanto do contra corpo. Com isso, no próximo tópico deste capítulo, é discutida a

metodologia de endurecimento da matriz por meio da incorporação de grânulos de $2\text{NiO}+\text{SiC}$, que reagem entre si *in situ* durante a sinterização.

5.3 Pastilha de freio de matriz de liga de cobre com reação *in situ* para endurecimento da matriz

Nesta subseção, apresenta-se a escolha das matérias-primas, definida por termodinâmica computacional e estudos práticos da cinética da reação *in situ* de compostos precursores para endurecimento da liga de cobre. Justifica-se o uso de grânulos, definindo a proporção volumétrica e a faixa granulométrica ideais para manter a continuidade e integridade da matriz, alcançando dureza de 100 HV. Por fim, otimiza-se o teor de lubrificante sólido e atritante, comparando a pastilha obtida com outras desenvolvidas e com a versão comercial de matriz de cobre.

5.3.1 Escolha das matérias-primas por termodinâmica computacional

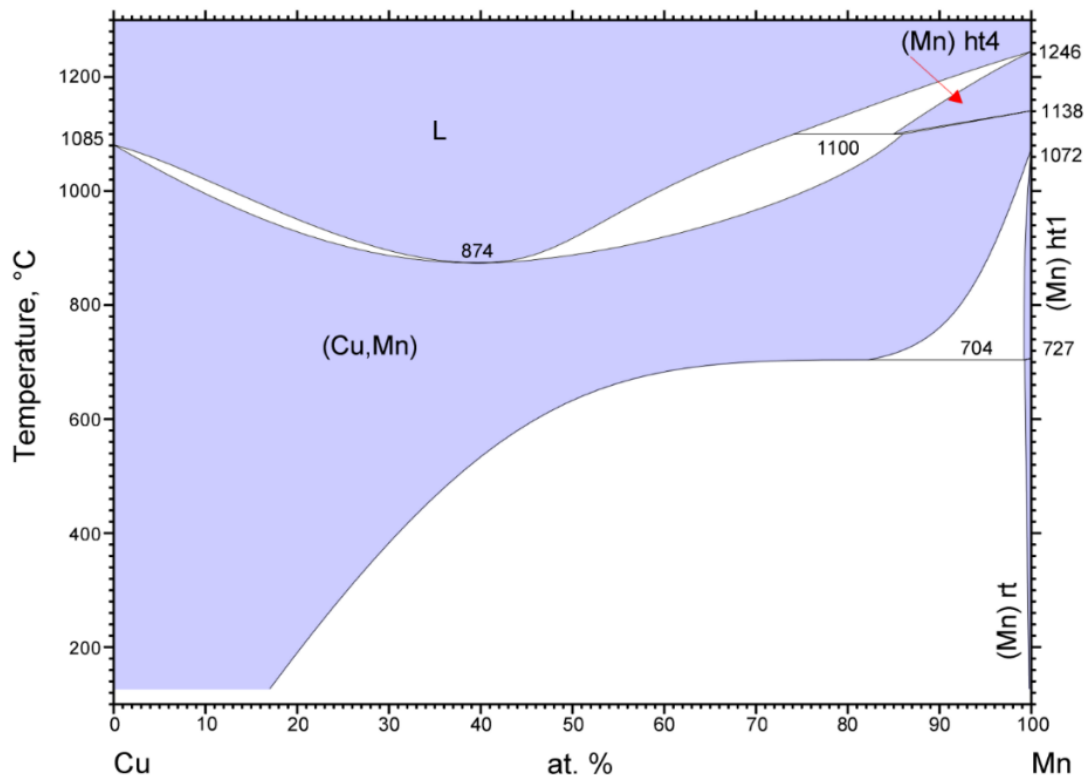
Para otimizar o planejamento experimental, empregou-se o *software* Thermo-Calc 2015, aliado a bases de dados experimentais fornecidas pela BDEC (Base de Dados de Estrutura Cristalina) da CAPES, permitindo a simulação da microestrutura final a partir das matérias-primas selecionadas.

Para gerar lubrificantes sólidos e partículas atritantes *in situ*, foram utilizados carbetos e óxidos pouco estáveis termodinamicamente, como o SiC e o NiO. Os carbetos utilizados tiveram como pré-requisitos a solubilidade em solução sólida (pelo menos 5% atômico) na matriz de Cu. Esse requisito é atendido pelo SiC e pelo Mn_3C , pois facilita a dissociação, e o Si e o Mn endurecerem a matriz, além de gerar grafite *in situ*. Este tipo de grafite, contribui para a lubrificação sólida e possui uma melhor interface com a matriz, em comparação com as partículas de grafita misturados a mistura de pós (*ex situ*). Os óxidos escolhidos tem como intuito aprimorar as propriedades mecânicas da matriz de Cu e pudessem ser reduzidos durante a etapa de sinterização da pastilha de freio de matriz de cobre, como o NiO e o SnO. Isso permite a introdução desses elementos de liga na matriz com matérias primas mais acessíveis, e o oxigênio pode reagir com um intermetálico reativo com o oxigênio, como o intermetálico Fe_2Al_5 , o que possibilita a produção *in situ* da partícula atritante alumina (Al_2O_3), sem a formação de fase líquida no processo. Portanto, as matérias-primas escolhidas que foram utilizadas tiveram dois princípios: carbetos para gerar principalmente grafite *in situ* e elementos

de liga para a matriz. Os óxidos escolhidos, quando se dissociarem precisam gerar elementos de liga para a matriz enquanto o oxigênio age para reagir com os intermetálicos e formar as partículas atritantes *in situ*.

Por meio da Base de Dados de Estrutura Cristalina (BDEC) da CAPES, verificou-se que os elementos formadores de carbeto que possuem solubilidade no cobre superior a 5% atômico são o Mn e o Si, conforme demonstrado nos diagramas de fases da Figura 32 e da Figura 33. Nessas Figuras, observa-se que o limite da solubilidade sólida do Mn a 100°C é de aproximadamente 17% atômico (15% em massa), enquanto o limite de solubilidade sólida do Si no Cu é de 7% atômico (3,5% em massa).

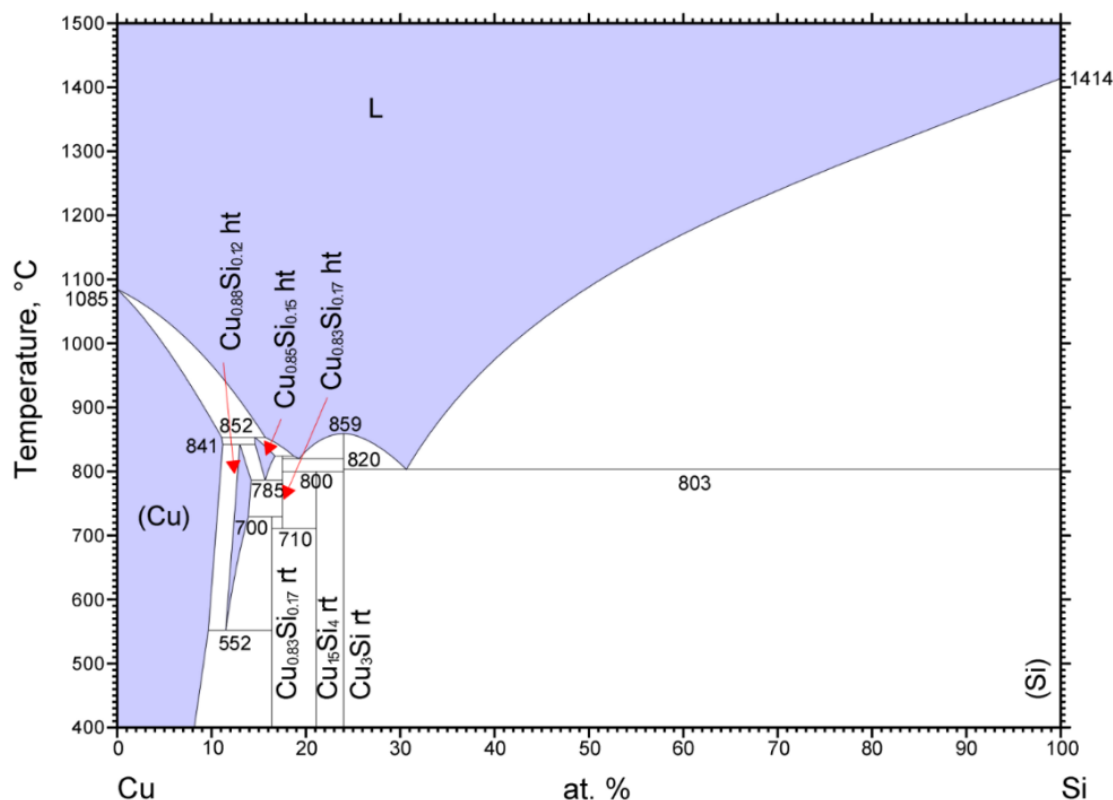
Figura 32 - Diagrama de fase experimental do Cu-Mn.



© ASM International 2010. Diagram No. 103248

Fonte: Retirado de Wang et al. (2007).

Figura 33 - Diagrama de fase experimental de Cu-Si.



© ASM International 2006. Diagram No. 1600316

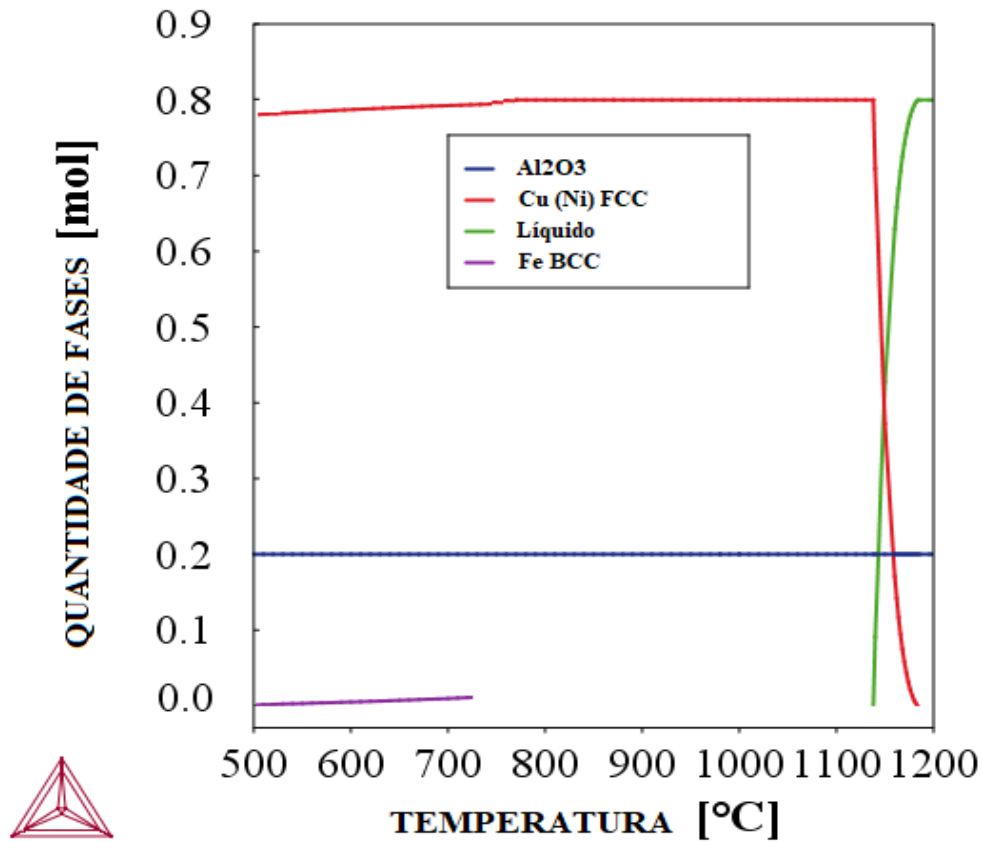
Fonte: Retirado de Okamoto (2002).

Com esses dados, identificou-se o Mn_3C e o SiC como potenciais partículas precursoras de carbono na forma de grafite. No entanto, apenas o SiC estava disponível como matéria-prima no LabMat, enquanto o Mn_3C necessitaria de aquisição externa. Além disso, mesmo que o SiC não se dissocie completamente, o remanescente mantém sua elevada dureza (>900 HV) e apresenta alta condutividade térmica (120 W/m·K). Dessa forma, optou-se pelo uso do SiC neste estudo, com a possibilidade de avaliação futura do Mn_3C mediante novas aquisições e experimentos.

Quanto aos óxidos, inicialmente, considerou-se a utilização de compostos que, após dissociação, contribuíssem para a formação de solução sólida ou promovessem endurecimento por precipitação na matriz de Cu. Os principais candidatos foram NiO, SnO, SnO_2 e MnO. Adicionalmente, devido ao baixo custo e à capacidade de fornecimento de oxigênio, cogitou-se avaliar o Fe_2O_3 , que pode ser facilmente reduzido na presença de intermetálicos altamente reativos com o oxigênio, como Fe_2Al_5 , a liga ferro-manganês (com teor de Mn superior a 75%) e FeNb.

Todos esses óxidos (NiO, SnO ou SnO₂, MnO e Fe₂O₃), na presença de Fe₂Al₅, FeNb e liga de ferro-manganês, são reduzidos, gerando elementos de liga *in situ* Ni, Sn e Mn, que ficam em solução sólida na matriz de Cu, exceto o Fe, pois a solubilidade sólida no Cu é menor que 0,1 wt%. Já os intermetálicos de Fe₂Al₅, Fe-Mn (>70 wt% de Mn) e FeNb, formam óxido de alumínio (Al₂O₃) na partícula de Fe₂Al₅, MnO também na partícula de liga de Fe-Mn e Nb₂O₅ na partícula de FeNb. No LabMat, entre esses óxidos citados, havia a disposição o NiO e o Fe₂O₃, e nos intermetálicos o Fe₂Al₅, a liga de Fe-Mn e o FeNb. Com isso, os óxidos escolhidos inicialmente foram o NiO e Fe₂O₃ e o intermetálico foi o Fe₂Al₅. Para demonstrar isso, a simulação termodinâmica realizada no *software* Thermo-Calc a partir de NiO+ Fe₂Al₅+Cu ilustra que é gerada uma matriz de Cu (com Ni em solução sólida) e precipitados de Al₂O₃ no interior da partícula de Fe, Figura 34. Nessa simulação, foi mantida a relação estequiométrica de 2Fe₂Al₅+15NiO+Cu para que todo Al pudesse reagir e transformar em alumina (Al₂O₃), e restando Cu(Ni) e/ou FeNi. Então, a proporção em massa de cada elemento foi de 6,12% Fe₂Al₅+13,88%NiO+80% Cu, resultando em 1000°C em um compósito de aproximadamente com 80% de matriz de Cu e alumina precipitada, principalmente na região que inicialmente era partículas de Fe₂Al₅.

Figura 34 - Simulação das transformações de fases a partir da composição inicial, em massa, de 6,12% Fe_2Al_5 +13,88%NiO+80% Cu



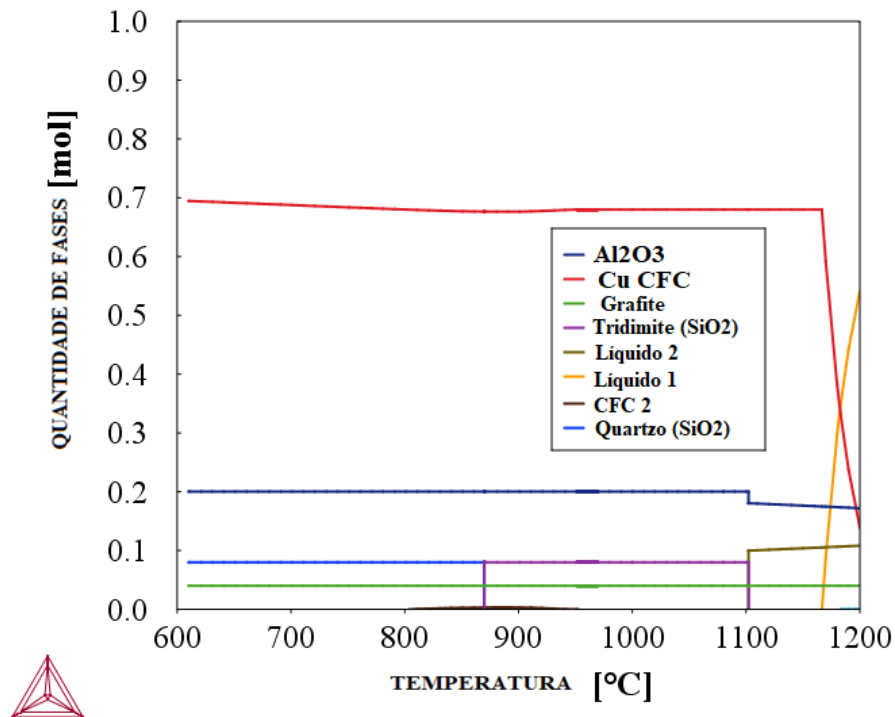
Fonte: Do autor (2025).

O uso de um pó intermetálico de Fe_2Al_5 , em vez de Fe e Al elementares, justifica-se pelo fato de que o alumínio liquefaz a 660°C durante a sinterização. Em temperaturas próximas a essa faixa (650–700°C), quando o material ainda está poroso e não completamente sinterizado, o alumínio líquido, devido à sua molhabilidade no Cu, pode contornar as partículas e formar Al_2O_3 nos contornos de grão, resultando na fragilização do material. Dessa forma, evitou-se a formação de fase líquida que poderia comprometer as propriedades mecânicas da matriz.

Visto que inicialmente as matérias-primas disponíveis no laboratório foram SiC, NiO, Fe_2Al_5 e Cu, além de suas melhoras nas propriedades de lubrificação sólida e na geração de partículas atritantes, foi uma simulação termodinâmica para certificar se realmente era gerado a fase lubrificante sólida (grafite) e as atritantes durante a sinterização. Com isso, uma simulação com $5\text{SiC} + 2\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 25\text{NiO} + \text{Cu}$ foi realizada, na qual a proporção foi de 25 mols de NiO para cada 2 mol de FeAl_2 e 5 mol de SiC, formam 5SiO_2 e $5\text{Al}_2\text{O}_3$, além de grafite *in situ* e Cu(Ni,Fe) e FeNi. Na Figura 35, seguindo essas proporções em mol dos elementos, foi

simulado um material com 4,46% Fe_2Al_5 +23,07%NiO+2,48%SiC+70%Cu (em porcentagem mássica), no qual se comprova a formação de alumina+sílica+grafite e uma matriz de Cu.

Figura 35 - Simulação termodinâmica das fases presentes a partir da composição de 4,46% Fe_2Al_5 +23,07%NiO+2,48%SiC+70%Cu (em massa).

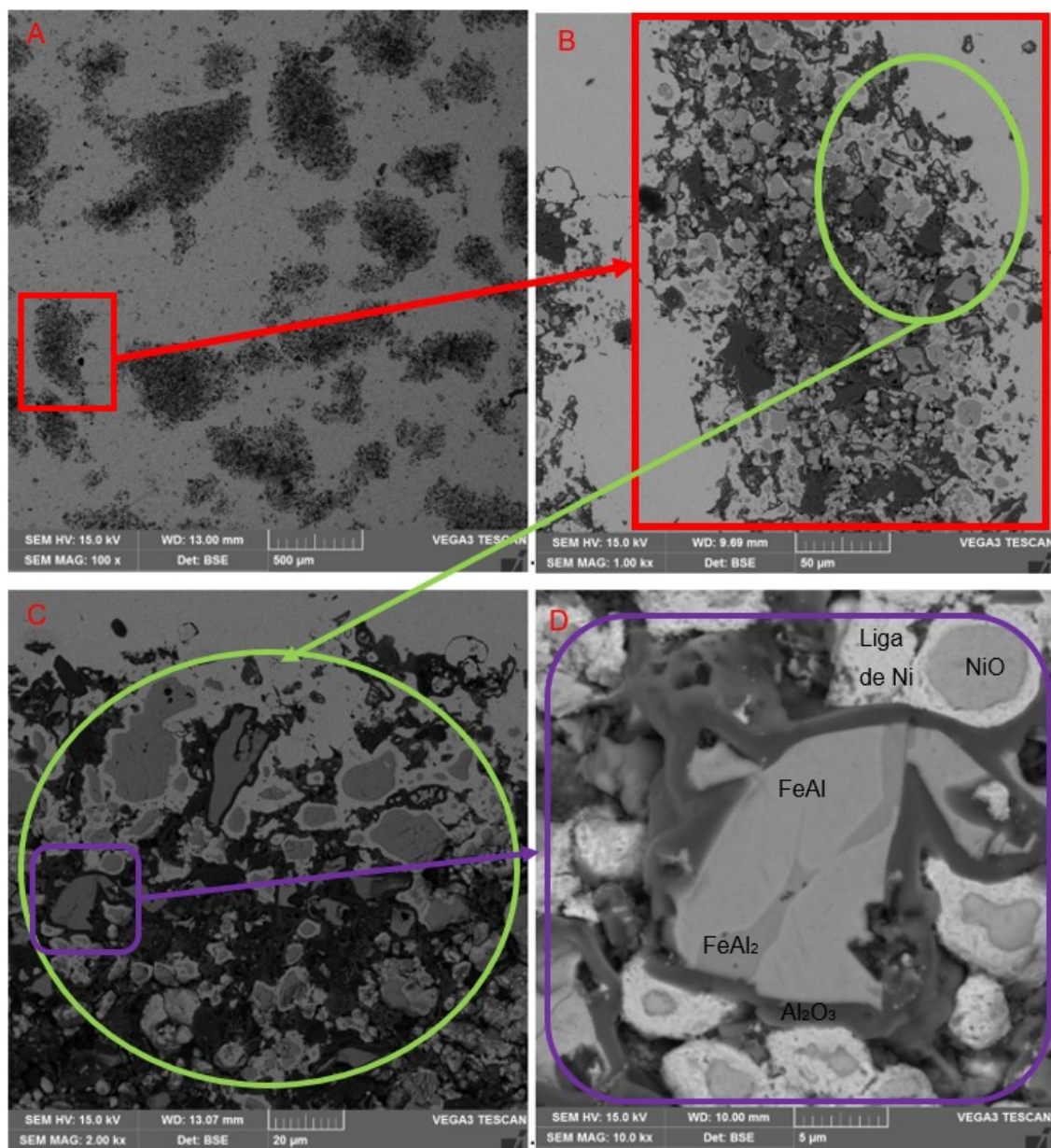


Fonte: Do autor (2025).

Como as simulações consideram apenas aspectos termodinâmicos, sem levar em conta fatores cinéticos, foram realizados ensaios laboratoriais subsequentes. Os resultados indicaram que, ao utilizar grânulos compostos por $5\text{SiC} + 2\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 25\text{NiO}$, o Fe_2Al_5 reagiu, formando Al_2O_3 . No entanto, a camada de alumina formada é muito densa e, assim, interrompe a progressão da reação química. Esse efeito pode ser observado na Figura 36, onde a Figura 36D evidencia que a partícula original de Fe_2Al_5 se subdividiu nas fases FeAl (região mais clara) e FeAl_2 (região mais escura), sendo recoberta por uma fina e densa camada de Al_2O_3 . Essa camada impediu a dissociação do NiO em Ni, pois não havia uma fonte captadora de oxigênio disponível. Além disso, nas regiões mais escuras do grânulo, conforme ilustrado na Figura 36C, observa-se a formação de carbono *in situ*, proveniente da dissociação do SiC. No entanto, devido à interrupção da reação *in situ* causada pela camada densa de alumina, uma fração significativa dos materiais particulados manteve-se na sua forma original (NiO, SiC e Fe_2Al_5). Como os materiais cerâmicos e intermetálicos são duros ($> 500\text{HV}$) e possuem principalmente ligações iônicas e covalentes, ocasionou uma dificuldade de difusão dos elementos e, assim,

reduziu a adesão químico-mecânica das partículas, comprometendo as propriedades tribológicas. Além disso, no desenvolvimento dos materiais de fricção, foi constatado um aumento significativo do coeficiente de atrito, resultado proveniente a elevada taxa de desgaste do conjunto tribológico devido ao excesso de modo desgaste abrasivo por três corpos. Diante disso, optou-se por eliminar o uso do Fe_2Al_5 , utilizando apenas NiO e SiC no grânulo final.

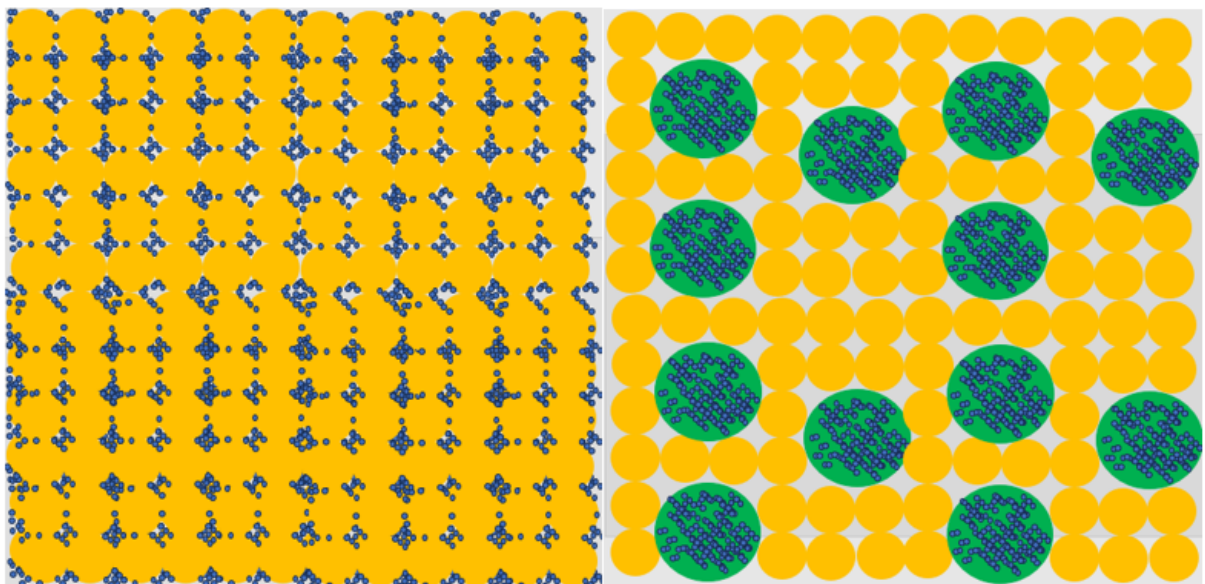
Figura 36 - Teste usando 30% de grânulo de $5\text{SiC} + 2\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 25\text{NiO}$ em uma matriz de cobre, que foi sinterizada em 1050°C por 3h, e verifica-se a formação de uma fina e densa camada de alumina ao redor da partícula de Fe-Al e a dissociação parcial do NiO em Ni , devido ao interrompimento da reação por falta do fornecimento de Al para o NiO .



Fonte: Do autor (2025).

Outro fator a ser considerado para produção dos grânulos foi a energia de superfície na reatividade dos materiais, pois os materiais utilizados são partículas. Sendo assim, quanto menor a partícula, maior é a relação entre a área superficial e o volume de material, o que possibilita que pós mais finos reajam facilmente, ou seja, se dissociem e/ou reajam *in situ* de forma mais rápida do que partículas grosseiras. No entanto, partículas muito finas ($<10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$) de materiais cerâmicos ou intermetálicos podem envolver nas partículas mais grosseiras da matriz ($>50\mu\text{m}$) dificultando assim, a difusão de partículas de Cu, o que dificulta a densificação da matriz, além de reduzir a condutividade térmica da matriz. Para contornar essas questões, foi realizado a granulação de partículas finas ($<10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$) de óxidos, carbetos e intermetálicos, resultando em grânulos de 100 à 250 μm , que é um tamanho de partícula em média de duas a cinco vezes maior que o pó utilizado na matriz de Fe e de Cu. Dessa forma, esses materiais reagem entre si e formam *in situ* a fase de grafite, os elementos de liga da matriz e as fases atritantes, resultando em um aumento na densificação da matriz e uma maior condutividade térmica. Considerando que os elementos dissociados têm mais de 5% de solubilidade atômica na matriz de Cu, é muito provável que esses elementos estejam distribuídos em toda a matriz, resultando em um aumento na dureza via endurecimento por solução sólida. Um esquema desse mecanismo está na Figura 37.

Figura 37 - À esquerda o método de partículas finas sem granulação, o qual impede a difusão da matriz de cobre na sinterização e, na direita, o método com a granulação de partículas finas, o que permite a densificação da matriz e uma maior condutividade térmica.



Fonte: Do autor (2025).

O NiO e o SiC foram escolhidos para realizar a seguinte reação termodinâmica *in situ*, $2\text{NiO} + \text{SiC} + \text{Cu} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Cu}$ (Ni, Si residual), visando atingir a dureza de 100 a 200 HV na matriz de cobre e melhorar a performance tribológica. Para isso, foi realizado a granulação de $2\text{NiO} + \text{SiC}$ com 1,5% de PVB.

5.3.2 Grânulo de NiO+SiC: proporção volumétrica e dimensional

A adição do grânulo de NiO com SiC foi avaliado em relação a proporção volumétrica de grânulo utilizado na matriz de cobre, ao tamanho e a relação estequiométrica entre NiO com SiC que visem o aumento da dureza da matriz e maior grau de continuidade da matriz metálica. Com isso, há uma tendência em melhora no desempenho tribológico (aumento do COF e diminuição da taxa de desgaste) na condutividade térmica.

5.3.2.1 Proporção volumétrica grânulo e cobre

Para a produção do grânulo utilizado no teste de proporção volumétrica otimizada, o objetivo foi aumentar a dureza da matriz de cobre acima de 100 HV, mantendo sua continuidade e preservando as propriedades tribológicas, especialmente a taxa de desgaste do corpo. A composição química seguiu a relação estequiométrica da reação termodinâmica $2\text{NiO} + \text{SiC}$, conforme apresentado na Tabela 15. Esta também indica a presença de PVB em até 7% em volume (1,5 wt.%), um valor comumente utilizado na produção de substratos cerâmicos via spray dryer. Após a granulação, o material foi peneirado em malhas de 106 a 250 μm .

Tabela 15 - Composição química do grânulo, com proporção mássica e volumétrica

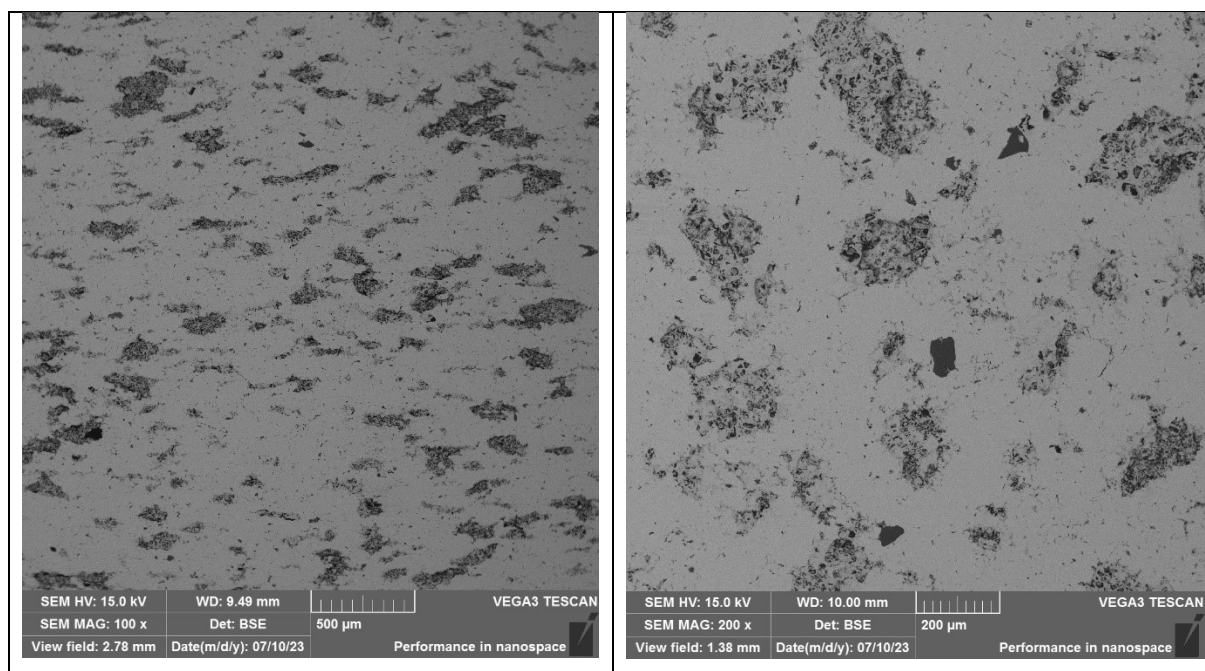
2NiO+SiC	massa (wt.%)	densidade (g/cm³)	volume
NiO	77,7%	6,67	59,8%
SiC	20,8%	3,21	33,3%
PVB	1,5%	1,12	6,9%

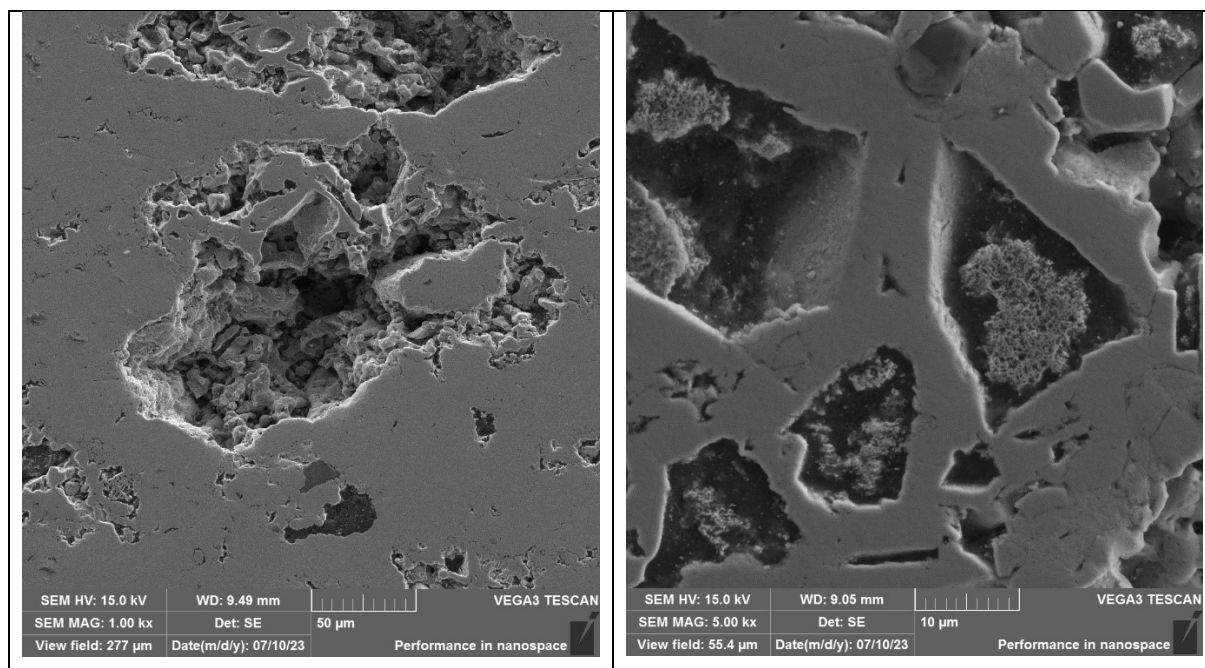
Fonte: Do autor (2025).

Para validar a técnica de geração *in situ* de elementos de liga e partículas lubrificantes sólidas, foi conduzido testes preliminares utilizando composição de 75% em volume de pó de cobre e 25% de grânulos com tamanho entre 106 e 250 μm . Foram empregados pós de NiO

(diâmetro médio de 2 μm) e SiC (12 μm), na proporção de 2 mols de NiO para 1 mol de SiC. Essa formulação foi misturada com 0,5% de querosene em massa, compactada a 500 MPa e sinterizada a 1050°C por 2 horas. A microestrutura resultante, analisada via MEV, está apresentada na Figura 38. Nesta, observa-se a distribuição homogênea dos grânulos na matriz. Na seção transversal (imagem superior esquerda), correspondente à direção do ensaio tribológico, verifica-se que praticamente não houve cisalhamento dos grânulos. Já na imagem superior direita (Figura 38), algumas partículas de tom cinza mais escuro indicam a presença de contaminação por alumina, possivelmente proveniente das peneiras utilizadas no processamento. As imagens inferiores evidenciam os grânulos, nos quais se identifica um certo nível de porosidade interna, além do depósito de grafite formado *in situ* devido à dissociação do SiC durante a sinterização.

Figura 38 - Imagem superior esquerda: aumento de 100x na seção transversal na direção do ensaio tribológico, destacando os grânulos e a matriz. Imagem superior direita: aumento de 200x na seção longitudinal ao ensaio tribológico, evidenciando uma região escura correspondente a um grânulo de SiC não dissociado. Imagem inferior esquerda: aumento de 100x. Imagem inferior direita: aumento de 5000x, mostrando um grânulo de SiC dissociado e a formação de depósitos de grafite.



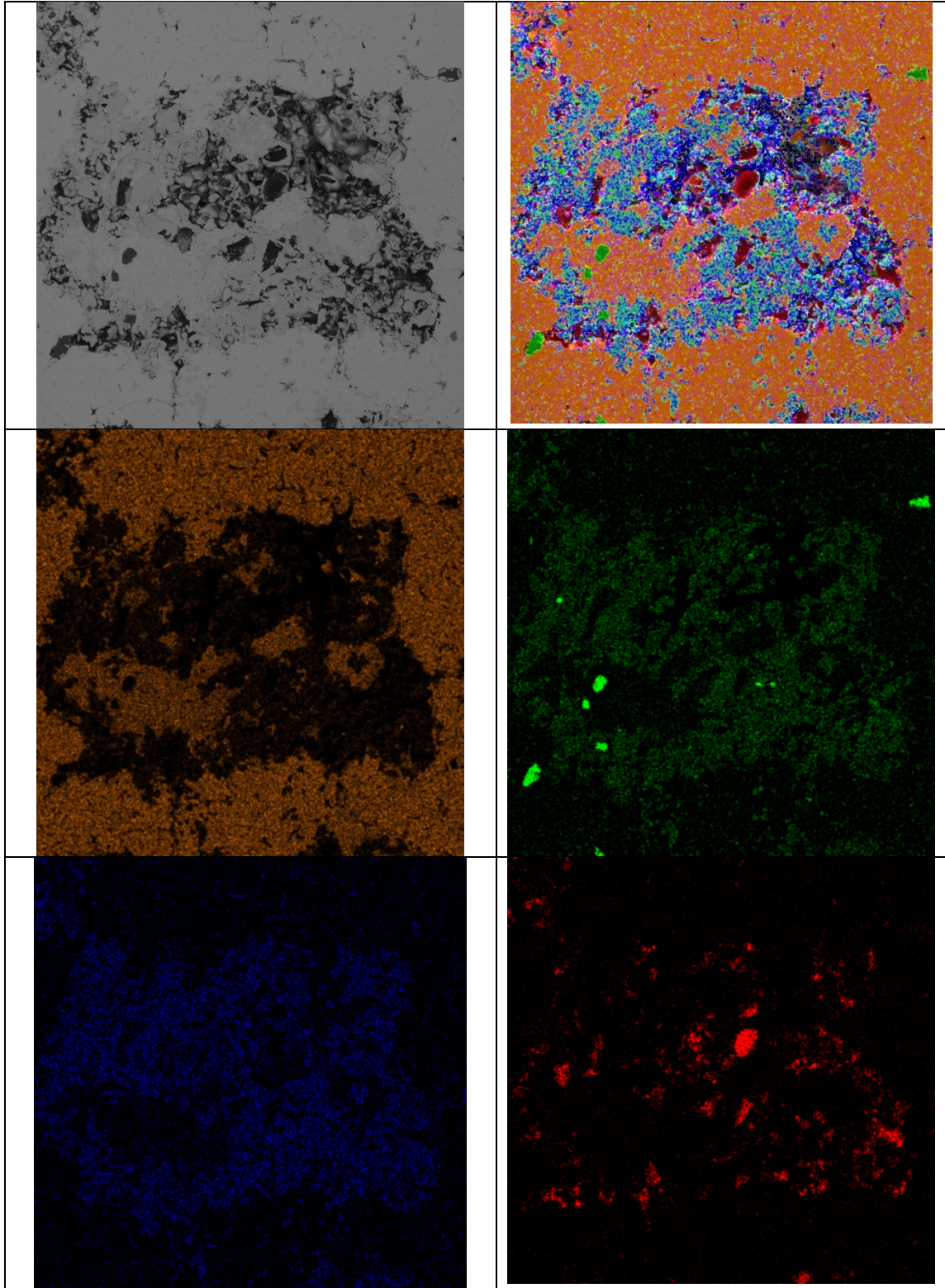


Fonte: Do autor (2025).

A composição química foi avaliada por meio de análises de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) acoplada ao MEV, cujos resultados confirmam as observações descritas anteriormente, conforme apresentado na Figura 39. Observa-se a presença de Ni (azul) e Si (verde) tanto na matriz quanto nos grânulos, além de ligas ricas em Ni, predominantemente nos grânulos. Além disso, identificou-se a presença de grafite livre (vermelho). Por outro lado, não foi detectada a presença de SiO_2 , possivelmente devido à formação de CO_2 ou à presença de 5% de H_2 na atmosfera do forno (95% argônio + 5% hidrogênio).

A análise pontual da composição química dos grânulos revelou uma distribuição aproximada de 82% Cu + 15% Ni + 3% Si (teor em massa). Já na matriz, a composição foi estimada em 84% Cu + 13% Ni + 3% Si. Adicionalmente, a microdureza da matriz do compósito foi determinada, apresentando um valor médio de 89 HV, com desvio padrão de 12 HV.

Figura 39 - Mapa de composição química obtido por EDS no MEV. Os elementos cobre, níquel, silício e grafite são representados pelas cores laranja, azul, verde e vermelho, respectivamente.



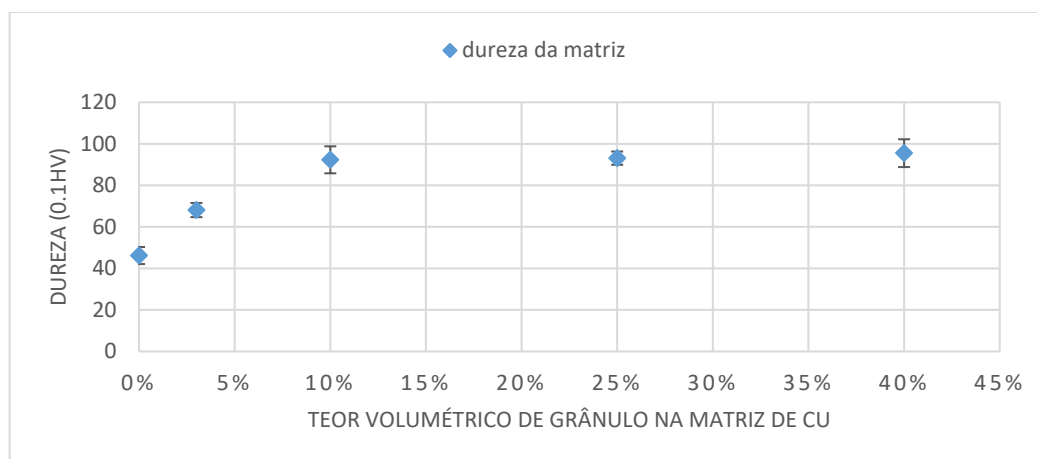
Fonte: Do autor (2025).

Para determinar a proporção volumétrica otimizada, realizaram-se testes com diferentes teores de grânulos $2\text{NiO} + \text{SiC}$ na matriz de cobre, variando entre 0%, 3%, 10%, 25% e 40%

em volume. A produção das amostras seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente, incluindo a adição de 0,5% em massa de querosene, compactação a 500 MPa e sinterização a 1050°C por 2 horas.

A Figura 40 apresenta a relação entre o teor volumétrico de grânulos 2NiO + SiC e a microdureza na escala Vickers da matriz (HV_{0.1}). No gráfico, os pontos representam a média das medições de dureza para cada teor de grânulo, enquanto as barras de erro indicam o desvio padrão (<10 HV), demonstrando a reprodutibilidade dos dados. Observa-se que a microdureza da matriz aumenta progressivamente até 10% de grânulo, estabilizando-se na faixa de 85 a 100 HV. A partir desse limite, novos incrementos no teor de grânulos não promovem ganhos adicionais, mantendo a dureza relativamente constante até 40% em volume. Esse comportamento sugere que a incorporação de grânulos melhora a dureza da matriz até um ponto crítico (10% em volume), após o qual a matriz atinge um estado de saturação, sem alterações significativas nas propriedades mecânicas.

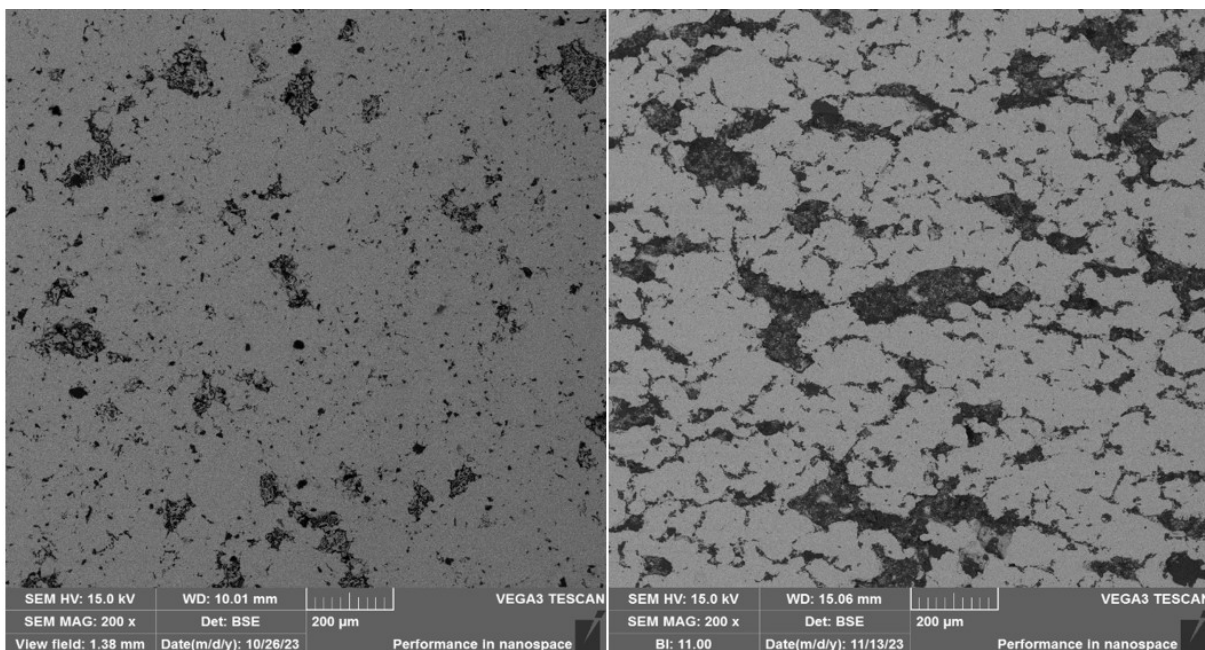
Figura 40 - Relação entre o teor volumétrico de grânulo de 2NiO+SiC na matriz de cobre e a dureza da matriz.



Fonte: Do autor (2025).

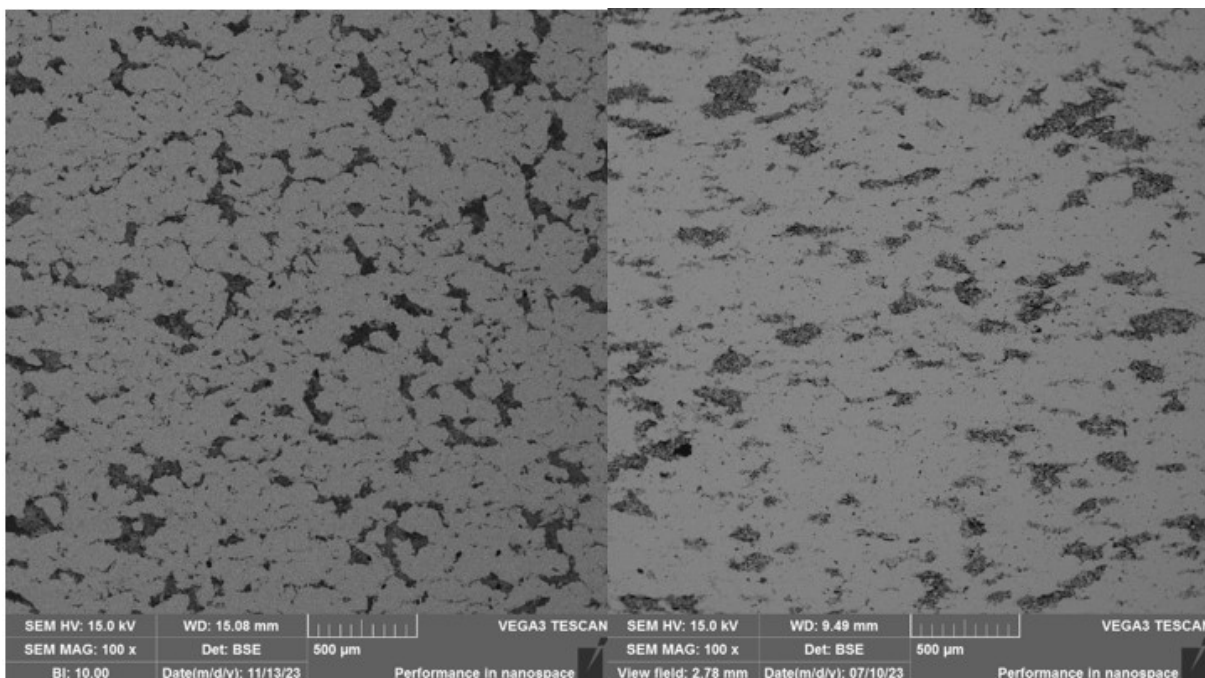
A Figura 41 ilustra que, com 25% em volume de grânulo, a matriz apresenta uma perda de continuidade estrutural, tornando-se visivelmente mais fragmentada em comparação à configuração com 10% em volume. Além disso, a análise dos grânulos com faixas granulométricas de 53 a 125 µm e 106 a 250 µm revelou que o tamanho das partículas influencia diretamente a integridade da matriz, conforme evidenciado na Figura 42. Assim, no caso do material de fricção final – pastilha de freio –, que tem ainda a presença de elementos *ex situ*, como atritantes e lubrificantes sólidos, será comprometido ainda mais a condutividade térmica da matriz e o aumento a suscetibilidade ao desgaste abrasivo por terceiro corpo.

Figura 41 - Comparativo da continuidade da matriz de cobre com 10% (esquerda) e 25% (direita) em volume de grânulo de 2NiO + SiC.



Fonte: Do autor (2025).

Figura 42 - Comparativo da continuidade da matriz de cobre com grânulo de 53 a 125 µm (esquerda) e 106 a 250 µm (direita) em volume de grânulo de 2NiO + SiC.



Fonte: Do autor (2025).

Diante desses fatores, a formulação contendo 10% em volume de grânulos 2NiO + SiC foi definida como padrão para as pastilhas de matriz de cobre, garantindo uma dureza estável

entre 85 e 100 HV. Além disso, a granulometria 106 a 250 μm foi considerada a mais adequada, pois proporciona maior continuidade à matriz, resultando em um desempenho superior em comparação a formulações com teores mais elevados de grânulo ou partículas de menor dimensão.

5.3.3 Otimização da performance da pastilha de cobre com endurecimento *in situ*

Após a validação do uso de grânulo de 2NiO+SiC e otimização do teor e tamanho do mesmo, realizou-se o desenvolvimento da pastilha de freio sinterizada utilizando grafite e SiC grosseiro (53-90 μm), devido a elevada condutividade térmica desse atritante (aproximadamente 120 W/m·K). Assim, utilizando a matriz de cobre com 10% em volume da matriz de grânulo de 2NiO+SiC, foi proposto um *design of experiments* (DOE) variando o teor de atritante (SiC, 0 a 10%vol) e de lubrificante sólido (grafite, 5 a 20% vol), com o intuito de otimizar as propriedades tribológicas do componente, ou seja, aumentar o coeficiente de atrito e diminuir a taxa de desgaste do corpo e do contra corpo. Assim, no DOE, foram utilizados cinco condições distintas sendo quatro pontos de extremidade com duas amostras de cada condição, além de três amostras de ponto central (5% SiC + 12,5% grafite) identificadas conforme a Tabela 16.

Tabela 16 - Formulação das amostras utilizadas no DOE de atritante (SiC) versus lubrificante sólido (grafite)

Identificação da amostra	Quantidade de amostras	Cobre (%vol.)	SiC (%vol.)	Grafite (%vol.)	Grânulo (%vol.)	Microdureza da matriz (HV _{0.1})
S1	2	85,5	0	5	9,5	104 ± 10,7
S2	2	72,0	0	20	8,0	87 ± 17,2
S3	2	76,5	10	5	8,5	118 ± 11,1
S4	2	63,0	10	20	7,0	95 ± 4,0
S5	3	74,25	5	12,5	8,25	109 ± 13,8

Fonte: Do autor (2025).

Após a sinterização das amostras, as durezas da matriz foram mensuradas utilizando um microdurômetro na escala Vickers, com aplicação de 100 gf (HV0.1), conforme a Tabela 16. Os resultados indicaram que as amostras S2 e S4 apresentaram durezas estatisticamente diferentes da amostra S3, enquanto as demais amostras não apresentaram diferenças significativas, com um nível de confiança de 95%. A microdureza da partícula de SiC foi estatisticamente igual para todas as amostras, com média e desvio padrão de $1198 \pm 77,6$ HV_{0.3}, com grau de confiança de 95%.

Tabela 17 - Resumo das propriedades tribológicas, coeficiente de atrito médio (COF), taxa de desgaste da amostra e taxa de desgaste do contra corpo, mensuradas em todas as amostras do DOE de grafite vs mulita após os ensaios tribológicos.

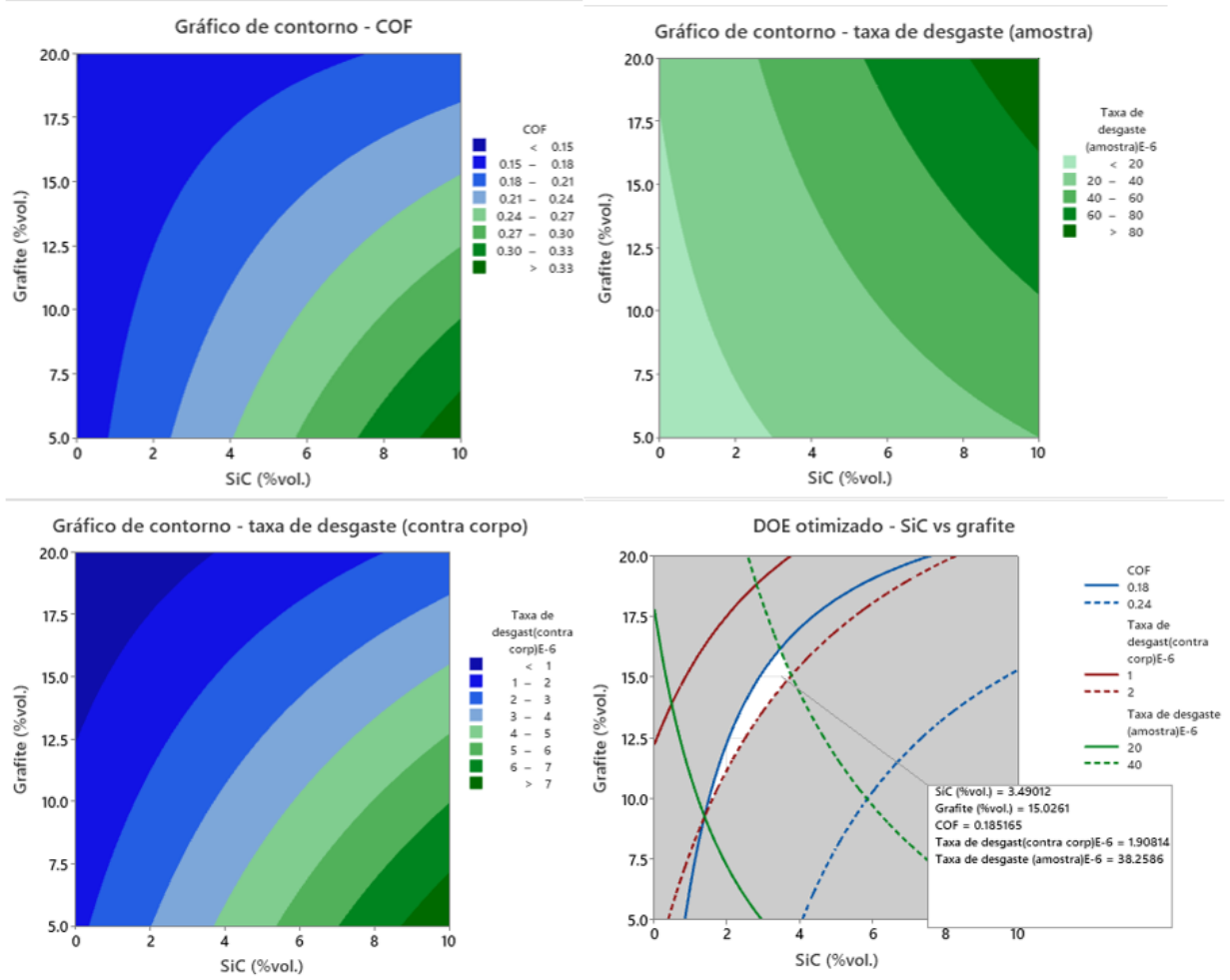
Identificação da amostra	SiC (%vol.)	Grafite (%vol.)	COF	Taxa de desgaste (amostra) $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Taxa de desgaste (contra corpo) $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
S1	0	5	0,165	16,3	2,1
S2	0	20	0,148	26,2	0,5
S3	10	5	0,343	44,8	8,1
S4	10	20	0,190	98,1	2,7
S5	5	12,5	0,211	22,7	1,7

Fonte: Do autor (2025)

As propriedades tribológicas, como coeficiente de atrito (COF), a taxa de desgaste da amostra e a taxa de desgaste do contra corpo. O resumo das médias das propriedades tribológicas para cada condição do experimento do DOE de grafite versus SiC está apresentado na Tabela 17. O desgaste do produto mostrou-se similar aos outros materiais de fricção, caracterizando-se por desgaste abrasivo, com trincamento e deslocamento parcial.

Na Figura 43, pode-se observar os gráficos de contorno para o COF, a taxa de desgaste da amostra e a taxa de desgaste do contra corpo. Nesses gráficos, apenas o COF apresentou significância estatística, com o SiC mostrando a maior influência, tendo uma tendência a aumentar o COF. A interação entre SiC e grafite, no entanto, tende a reduzir o COF, sendo que essa interação tem um efeito mais pronunciado do que o grafite isolado. Além disso, a formulação otimizada do produto foi obtida com 15% de grafite e 3,5% de SiC, o que resultou em um aumento do COF e uma diminuição nas taxas de desgaste da amostra e do contra corpo. Esses gráficos refletem bem o comportamento observado nos ensaios: à medida que o teor total de grafite e SiC aumentou, a continuidade da matriz diminuiu, resultando em um deslocamento generalizado dos componentes do material de fricção, o que ocasionou um aumento significativo na taxa de desgaste. Com base nesse comportamento, e inspirando-se em pastilhas comerciais, foi adicionada uma quantidade de 3% em volume de cromo à pastilha de freio otimizada.

Figura 43 - Os gráficos de contorno (contourn plot) para as 3 respostas tribológicas em relação as variáveis de entrada (SiC e grafite), além da sobreposição dos gráficos de contorno com a formulação otimizada (DOE otimizado).



Fonte: Do autor (2025).

A pastilha de freio otimizada, composta por 15% de grafite, 3,5% de SiC e 3% de cromo, apresentou resultados superiores às pastilhas sem cromo, quando compara-se o melhor resultado do DOE da Figura 43 e, isso, é mostrado nos resultados da Tabela 18. Quando comparada com a pastilha comercial de matriz de cobre, o material de fricção com matriz de liga de cobre com endurecimento *in situ*, apresentou a taxa de desgaste do corpo ligeiramente menor ($15,7$ versus $17,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), mas a taxa de desgaste do contra corpo maior ($1,2$ versus $0,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), enquanto o COF foi superior ($0,192$ versus $0,158$). Dessa forma, a pastilha otimizada apresenta desempenho similar à pastilha comercial, mas com uma tendência maior de desgaste no contra corpo.

Tabela 18 - Resumo das propriedades tribológicas mensuradas da amostra otimizada pelo DOE de SiC e grafite, com adição de 3% de Cr.

Identificação da amostra	SiC (%vol.)	Grafite (%vol.)	Cromo (%vol.)	COF	Taxa de desgaste 10^{-6} mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹	Taxa de desgaste 10^{-6} mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹
Otimizada	3,5	15	3	0,192	15,7	1,2

Fonte: Do autor (2025)

5.4 Pastilha de freio sinterizada de matriz ferrosa

Visando o desenvolvimento de uma pastilha de freio com matriz ferrosa e composição quimicamente *eco-friendly*, foram adotadas como base as diretrizes da *Better Brakes Law* dos Estados Unidos (com ênfase nos estados da Califórnia e Washington) e as regulamentações ambientais europeias. Dessa forma, elementos como Cu, Pb, Ni e Zn foram proibidos na formulação. Além disso, considerando as propriedades desejadas para uma pastilha de freio, tais como alto coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste da pastilha e do disco, elevada condutividade térmica, resistência mecânica adequada, boa resistência à corrosão e custo acessível, optou-se pelo aço AISI 405 como base de composição. Esse aço, amplamente utilizado em discos de freios de veículos esportivos como a BMW X6, apresenta resistência intermediária à corrosão quando comparado aos aços carbono (1020) e ao AISI 316L. Além disso, o objetivo do material de fricção com matriz ferrosa foi obter microdureza da matriz superior à da ferrita (>100-250 HV) e inferior à da martensita (<600-1000 HV), coeficiente de atrito superior ao das pastilhas comerciais de cobre e taxa de desgaste menor ou igual à das pastilhas comerciais de cobre.

5.4.1 Matriz e concepção geral da pastilha de freio

Para o desenvolvimento de uma pastilha de freio com matriz de dureza entre 250 e 600 HV, foi necessário adicionar elementos de liga. O objetivo foi utilizar pós de compostos que, durante a sinterização, se dissociem e liberam os elementos Mn, Cr e Si para a matriz. A proposta consistiu em empregar compostos capazes de dissociar *in situ* e gerar Si, Mn e Cr, com uma relação de, aproximadamente, 2:1 entre Mn e Si, além de atingir uma relação de 0,14 de Cr/Fe (a mesma relação de 12% em peso de Cr para 86% em peso de Fe do aço AISI 405).

Visando minimizar os custos em relação ao uso de elementos puros ou ligas atomizadas, foram utilizados ferro, além de intermetálicos e materiais cerâmicos, como Fe-Mn (liga com 74 wt.% Mn+23%Fe+2%Si+1%carbono), FeCr e SiC. O Fe-Mn e o FeCr atuam como fontes de Mn e Cr, essenciais para a resistência à corrosão e a estabilidade estrutural da matriz. O SiC, além de sua função como reforço cerâmico, dissocia-se, na presença de ferro e na temperatura de sinterização (1100-1150°C), promovendo a formação *in situ* de nódulos de grafita turbostrática e estabilizando a fase ferrítica da matriz (Binder et al., 2009). Assim, a presença de silício na matriz de ferro impede que o material se torne completamente martensítico, o que poderia resultar em uma dureza excessiva (> 700 HV), levando ao desgaste acelerado do contra corpo e à redução da tenacidade.

A formulação do compósito de fricção consistiu na matriz ferrosa desenvolvida com elementos de liga obtidos pela dissociação dos compostos, bem como na incorporação de partículas de Fe-NbC como agente atritante, devido a elevada dureza (>1000HV) e melhor interface com a matriz quando comparada com atritantes *ex situ*, e grafite como lubrificante sólido, devido ao baixo custo e resistir a maiores temperaturas do que o bissulfeto de Mo. A composição final da pastilha de freio foi definida por uma mistura de Fe, Fe-Mn, SiC, Cr, FeCr, grafite e FeNb. Durante a sinterização, a dissociação parcial do SiC, Fe-Mn, Cr e FeCr resultou em uma razão final (% em peso) de Mn/Si de 2:1 e de Cr/FeCr de 3:2, além de uma razão de Cr/Fe de 0,14, conforme apresentado na Tabela 20. A influência do teor de FeNb e grafite foi investigada por meio de um Design de Experimentos (DOE), que consistiu na variação de 1 a 9% (vol.) de FeNb e de 15 a 25% (vol.) de grafite, utilizando um ponto central de 5% de FeNb e 20% de grafite, conforme Tabela 19 e Tabela 20.

Tabela 19 - Formulação com percentual (% volumétrico) das matérias primas iniciais e identificação das amostras do DOE de grafite versus FeNb.

Identificação da amostra	Quantidade de amostras	Fe (60 - 100 µm)	SiC (<20 µm)	Fe-Mn (<10 µm)	FeCr (<38 µm)	Cr (63- 45 µm)	Grafite (150- 300 µm)	FeNb (38-90 µm)
		(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)
15G+1FeNb	2	63.2	4.2	3.5	5.2	7.9	15.0	1.0
15G+9FeNb	2	56.8	4.2	3.5	4.5	6.9	15.0	9.0
25G+1FeNb	2	53.9	4.2	3.5	4.9	7.5	25.0	1.0
25G+9FeNb	2	47.7	4.2	3.5	4.2	6.4	25.0	9.0
20G+5FeNb	3	55.5	4.2	3.5	4.7	7.1	20.0	5.0

Fonte: Do autor (2025).

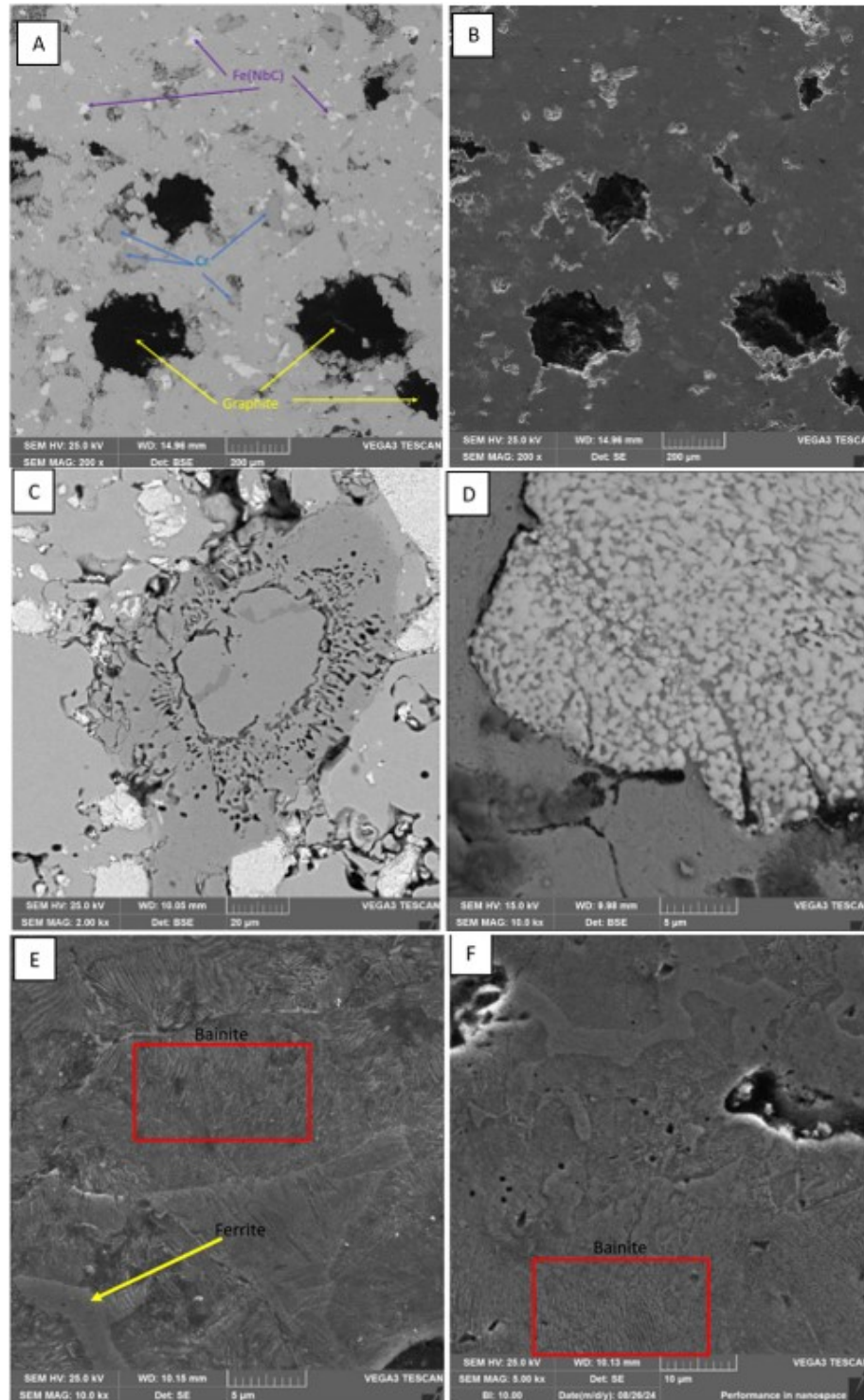
Tabela 20 - Composição química do material de fricção após a sinterização (isto é, após as reações *in situ* ocorridas durante a sinterização em wt.%), e as relações exatas de Cr/Fe, Mn/Si e Cr/FeCr.

Identificação da amostra	Quantidade de amostras	Fe (wt.%)	Cr (wt.%)	Si (wt.%)	Mn (wt.%)	Grafite (wt.%)	Fe+NbC (wt.%)	Cr/Fe	Mn/Si	Cr/FeCr
15G+1FeNb	2	78.1%	11.0%	1.5%	2.9%	5.2%	1.3%	0.14	1.99	1.50
15G+9FeNb	2	69.3%	9.7%	1.5%	3.0%	4.4%	12.1%	0.14	2.00	1.50
25G+1FeNb	2	74.1%	10.4%	1.6%	3.3%	9.1%	1.5%	0.14	2.01	1.50
25G+9FeNb	2	64.4%	9.1%	1.6%	3.3%	8.3%	13.3%	0.14	2.01	1.50
20G+5FeNb	3	71.5%	10.0%	1.6%	3.1%	6.7%	7.1%	0.14	2.01	1.50

Fonte: Do autor (2025).

A microestrutura do compósito foi otimizada e validada antes da formulação das amostras do planejamento experimental (DOE). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas nas Figura 44a e Figura 44b ilustram a microestrutura do compósito, evidenciando a presença da matriz, elementos abrasivos (NbC e Cr) e lubrificantes sólidos (grafite). O pó de Fe-Mn, com tamanho de partícula $d_{50} < 10 \mu\text{m}$, foi escolhido devido à sua elevada razão entre área superficial e volume, o que aumenta a área de interface para as reações e reduz as distâncias para a interdifusão e aumenta a força motriz da reação. Além disso, a utilização de pó de ferromanganês em vez pó elementar de Mn reduz problemas de oxidação e evaporação típicos do Mn puro, devido a elevada reatividade termodinâmica em formar óxido de Mn durante a sinterização do material de fricção. Essa escolha do Fe-Mn também tem a tendência de estar em conformidade com a *Better Brakes Law* (ECOLOGY, 2025), a qual provavelmente restringirá outros elementos gamagênicos no Fe, como o Ni.

Figura 44 - a) Microestrutura em BSE, mostrando a distribuição das fases abrasivas (Cr e Fe-NbC), lubrificante sólido (grafite) e a matriz; b) Microestrutura em SE, ilustrando a morfologia da microestrutura; c) A região central apresenta uma partícula de cromo que passou por dissociação parcial (poros de Kirkendall) devido ao seu grande tamanho, superior a 50 μm ; d) Partícula de FeNb reagida, exibindo partículas de NbC submicrométricas (cinza claro) de até 2 μm dispersas com uma fina camada de Fe entre elas; e) e f) Microestrutura com ataque de Nital a 2%, destacando as fases bainita e ferrita."



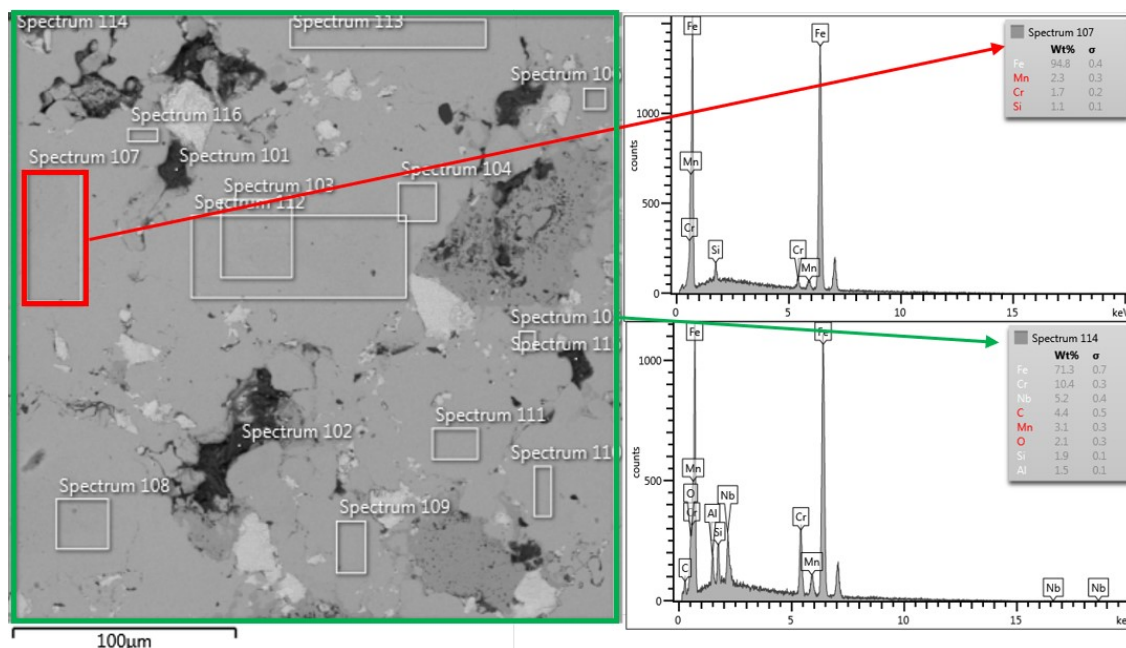
Fonte: Do autor (2025).

O FeCr desempenhou função análoga ao Fe-Mn, contribuindo para a resistência à corrosão por meio da incorporação de Cr na matriz. Já o cromo elementar, devido à limitação do tamanho das partículas disponíveis durante o desenvolvimento ($< 63 \mu\text{m}$), parte do Cr não se solubilizou completamente na matriz de Fe (Figura 44c). Mesmo assim, esse Cr residual atuou como partícula “abrasiva” e, durante o desgaste, facilita a formação de Cr_2O_3 na tribocamada aderente, aumentando sua estabilidade e adesão (ZHANG et al., 2019). O grafite, por sua vez, foi adicionado com um tamanho de partícula entre 150 e 300 μm , a fim de evitar difusão excessiva de carbono na matriz e garantir a presença de partículas lubrificantes sólidas suficientes para a aplicação de pastilha de freio. Para evitar cisalhamento excessivo do grafite, que poderia comprometer a resistência mecânica e a homogeneização tridimensional do compósito, a compactação foi realizada a 500 MPa. Essa escolha também favoreceu a densificação da matriz ferrosa, minimizando obstruções na difusão das partículas de ferro.

O pó de FeNb foi selecionado para atuar como abrasivo. Foi utilizada uma distribuição de tamanho de partículas superior a 38 μm e inferior a 90 μm . Esse intermetálico não se dissocia facilmente e possui um ponto de fusão elevado ($> 1400^\circ\text{C}$), o que pode dificultar a difusão e a densificação durante a sinterização do ferro (elemento principal da matriz, $> 60\%$ em peso). Além disso, durante a sinterização, a difusão de carbono através da matriz de ferro atinge as partículas de FeNb, levando a uma reação *in situ*, na qual se formam, no interior da partícula de FeNb precipitados insolúveis de NbC (Figura 44d). Isso aumenta a dureza das partículas ($> 1200 \text{ HV}$) e melhora suas propriedades abrasivas e condutividade térmica devido ao NbC.

As Figura 44e e Figura 44f mostram que a microestrutura da matriz é predominantemente bainítica, devido à espessura das lamelas, com a presença de ferrita. Na Figura 45, por meio da análise semi-quantitativa do EDS da amostra 20G+5FeNb, foi analisado a composição química da matriz ferrosa e de toda região do material de fricção. O espectro 107 da Figura 45 revela a presença de Si, Mn e Cr na matriz, indicando que o teor real de cromo na matriz é significativamente menor do que o do aço AISI 405, devido ao tamanho das partículas de cromo selecionadas, ou seja, houve pequena solubilização do Cr na matriz, decorrente de dissociação. Por outro lado, a relação de Mn/Si, correspondeu com a razão 2:1 almejada.

Figura 45 - Espectros adquiridos por EDS no MEV, nos quais foram avaliadas a composição de uma região da matriz (*spectrum 107*) e a composição macro da área da imagem (*spectrum 114*).



Fonte: Do autor (2025).

5.4.2 DOE de teor de grafite e FeNb

Com a validação da matriz ferrosa com composição *eco-friendly*, foi proposto um delineamento experimental (DOE) para otimizar as propriedades tribológicas do compósito, com o objetivo de aumentar o coeficiente de atrito e reduzir a taxa de desgaste tanto do corpo quanto do contra corpo. Para isso, foram analisadas variações no teor de FeNb (de 1 a 9% em volume) e de grafite (de 15 a 25% em volume). A influência desses componentes foi investigada por meio de um Design de Experimentos (DOE), no qual as concentrações de FeNb e grafite foram variadas dentro das faixas de 1 a 9% (vol.) e 15 a 25% (vol.), respectivamente, utilizando um ponto central com 5% de FeNb e 20% de grafite, conforme Tabela 19 e Tabela 20.

Os valores de microdureza das matrizes para cada condição experimental são apresentados na Tabela 21. Esses resultados estão em conformidade com a microestrutura observada nas Figura 44.e e Figura 44.f, uma vez que, a dureza da bainita varia entre 300 e 600 HV, enquanto a martensita apresenta valores superiores a 600 HV (BADESHIA, 2015). Além disso, observa-se que um maior teor de grafite total no material de fricção tende a aumentar a dureza média da matriz, devido ao fato de haver maior difusão de carbono na matriz e na estabilização da microestrutura da matriz. No entanto, para um mesmo teor de grafite, a elevação do conteúdo de FeNb promove uma redução na dureza da matriz, pois parte do carbono disponível reage

com as partículas de FeNb para a formação de Fe +NbC, resultando em menor quantidade de carbono dissolvido na matriz. Em contrapartida, a dureza das partículas de Fe+NbC manteve-se estatisticamente constante entre as diferentes condições experimentais (nível de confiança > 95%), com um valor médio de $1259 \pm 122 \text{ HV}_{0.1}$.

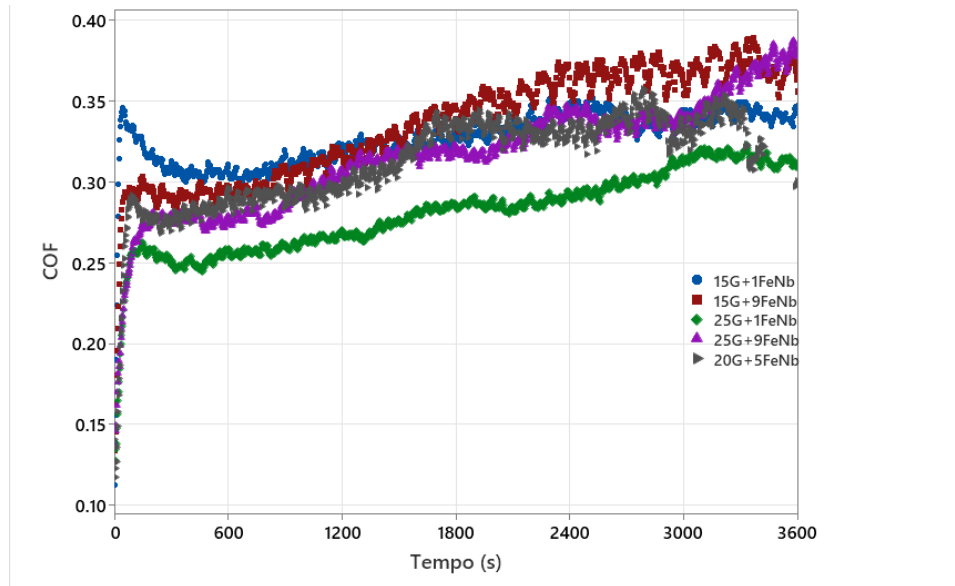
Tabela 21 - Microdureza da matriz mensurada em $\text{HV}_{0.1}$, com a média e desvio padrão realizada após 5 medidas de microdureza.

Amostra	Dureza da matriz ($\text{HV}_{0.1}$)
15G+1FeNb	487 ± 32
15G+9FeNb	436 ± 25
25G+1FeNb	516 ± 28
25G+9FeNb	458 ± 17
20G+5FeNb	444 ± 20

Fonte: Do autor (2025).

A Figura 46 apresenta a variação do coeficiente de atrito (COF) ao longo do tempo de ensaio para as cinco condições do DOE. Observa-se a instabilidade inicial no teste tribológico, atribuída ao processo de formação da tribocamada. Essa fase inicial é caracterizada por oscilações no COF, decorrentes da adaptação da superfície de contato e da consolidação da camada de desgaste. Com base nesse comportamento, foram calculados os valores médios do COF após os primeiros 10 minutos de ensaio, conforme apresentado na Tabela 22. Os resultados incluem medições realizadas a partir de seis trilhas de desgaste para cada uma das condições extremas do DOE (15C+1FeNb; 15C+9FeNb; 25C+1FeNb; 25C+9FeNb) e de nove trilhas de desgaste para a condição central (20C+5FeNb).

Figura 46 - Gráfico da variação do coeficiente de atrito (COF) durante o tempo de ensaio. Após os 10 minutos (600s), o COF tende a estabilizar.



Fonte: Do autor (2025).

Tabela 22 - Resumo das propriedades tribológicas, coeficiente de atrito médio (COF), taxa de desgaste da amostra e taxa de desgaste do contra corpo, mensuradas em todas as amostras do DOE após os ensaios tribológicos

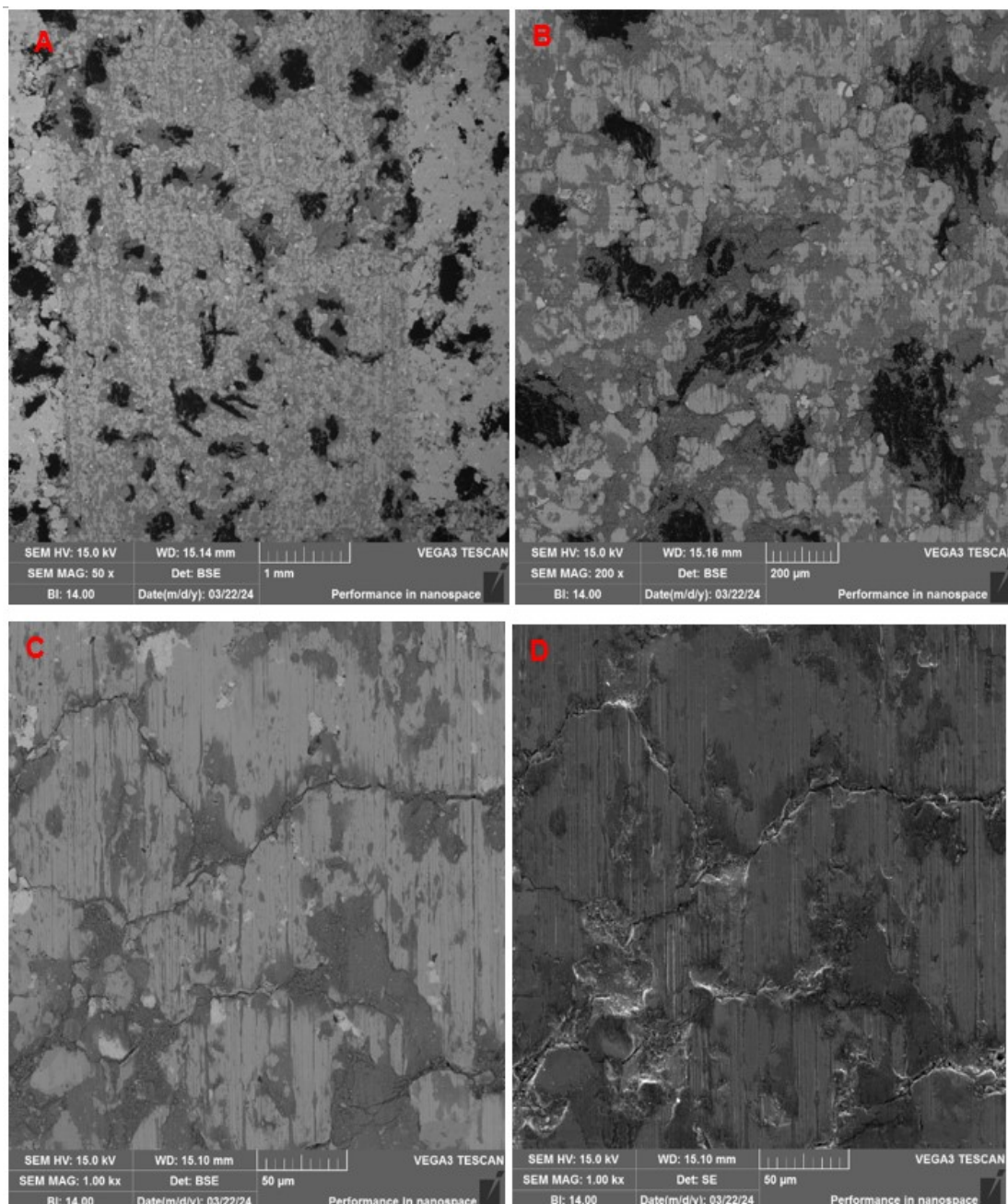
Identificação	Grafite (%vol.)	FeNb (%vol.)	COF	Taxa de desgaste (amostra) $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Taxa de desgaste (contra corpo) $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
15G+1FeNb	15	1	$0,330 \pm 0,013$	$2,6 \pm 0,7$	$0,43 \pm 0,09$
15G+9FeNb	15	9	$0,345 \pm 0,027$	$29,8 \pm 2,3$	$0,58 \pm 0,04$
25G+1FeNb	25	1	$0,288 \pm 0,020$	$14,9 \pm 1,1$	$0,27 \pm 0,06$
25G+9FeNb	25	9	$0,327 \pm 0,027$	$7,3 \pm 0,9$	$4,20 \pm 0,34$
20G+5FeNb	20	2	$0,321 \pm 0,021$	$11,6 \pm 1,3$	$0,75 \pm 0,11$

Fonte: Do autor (2025)

A pista de desgaste foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 47a, é apresentada a região da pista de desgaste na amostra 20G+5FeNb, e na Figura 47B, a região de tom cinza escuro corresponde à tribocamada formada, que é resultado de uma mistura química dos elementos do material de fricção (Fe, Mn, Si, Cr, NbC, C), do contra corpo (Fe, C) e da atmosfera (O, N), devido aos esforços (mecânicos, térmicos e físico-químicos) envolvidos durante o ensaio tribológico. Além disso, observou-se que o modo de desgaste do material foi predominantemente abrasivo, com a formação de sulcos, além de alguns deslocamentos, como evidenciado nas Figura 47C e Figura 47D. Na Figura 47C, a tribocamada é destacada pela região de tom cinza escuro, indicando uma camada considerável formada durante o processo de desgaste. Além disso, observam-se rachaduras e buracos, provavelmente causados pelo deslocamento da tribocamada. A presença desses fenômenos reforça o

comportamento abrasivo e a degradação superficial do material durante o ensaio. A Figura 47D, em modo de Elétrons Secundários (SE), evidencia o desgaste abrasivo, com sulcos evidentes, e mostra também as trincas e deslocamentos, caracterizando o modo de desgaste abrasivo com rachaduras e deslocamentos na tribocamada.

Figura 47 - Em A e B, a região cinza mais escura, é referente a tribocamada formada, que é uma mistura dos elementos químicos do material de fricção e do contra corpo. Em C, é evidenciado a tribocamada, além de algumas regiões de cinza mais claro (partícula atritante, Fe-NbC), enquanto D, imagem de SE, evidencia o desgaste abrasivo, devido a presença de sulcos. Além disso, ainda em D, há trincas e deslocamentos, resultando em um modo de desgaste abrasivo com algumas rachaduras e deslocamentos.



Fonte: Do autor (2025).

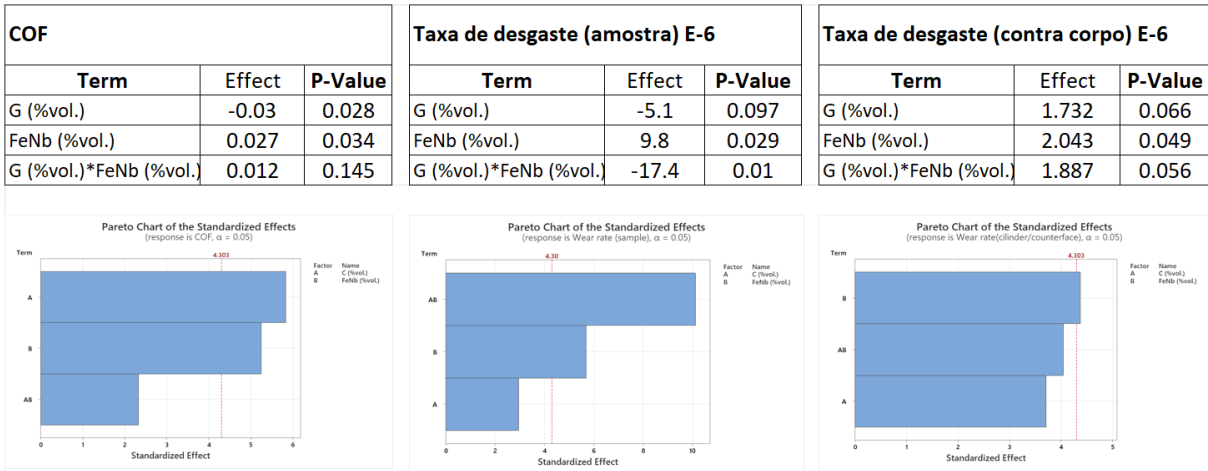
Para avaliar estatisticamente os valores mensurados das propriedades tribológicas após os ensaios e o tratamento dos dados, presentes na Tabela 22, foi realizada uma análise de regressão fatorial do DOE utilizando o *software* estatístico Minitab. A regressão fatorial foi conduzida de três maneiras: COF versus FeNb e grafite; taxa de desgaste da amostra versus FeNb e grafite; e taxa de desgaste do contra corpo versus FeNb e grafite.

Na Figura 48, são apresentados os p-valores para o efeito de cada coeficiente em cada análise, além do gráfico de Pareto, com um grau de confiança de 95%. Adicionalmente, na Figura 49, são exibidos os gráficos de contorno para as três características tribológicas avaliadas.

Com base na análise estatística da Figura 48, considerando os p-valores (com grau de confiança de 95%) e os efeitos dos coeficientes no modelo, além dos gráficos de Pareto, conclui-se que:

- a) COF: tanto o FeNb quanto o grafite têm influência positiva no coeficiente de atrito (COF), enquanto a interação entre esses elementos não apresenta efeito estatisticamente significativo. O gráfico de Pareto confirma que os fatores individuais exercem influência relevante, enquanto a interação entre eles está abaixo do nível de significância estabelecido.
- b) Taxa de desgaste da amostra: o grafite não exerce influência estatisticamente significativa sobre a taxa de desgaste da amostra, enquanto o FeNb tem um efeito positivo nessa propriedade. Por outro lado, a interação entre os elementos apresenta uma forte influência negativa, reduzindo significativamente a taxa de desgaste. O gráfico de Pareto evidencia que a interação entre FeNb e grafite tem o maior impacto negativo, seguida pelo efeito positivo do FeNb.
- c) Taxa de desgaste (contra corpo): considerando um grau de confiança de 95%, apenas o FeNb tem influência positiva significativa na taxa de desgaste do contra corpo. No entanto, ao reduzir o nível de confiança para 90%, tanto o FeNb quanto o grafite passam a apresentar influência positiva nessa propriedade, com o FeNb sendo o fator de maior impacto. O gráfico de Pareto reforça essa tendência, indicando que o efeito do FeNb se destaca entre os fatores avaliados.

Figura 48 - Resumo estatístico da análise de DOE em relação as respostas (propriedades tribológicas) e dados de entrada (FeNb e grafite).



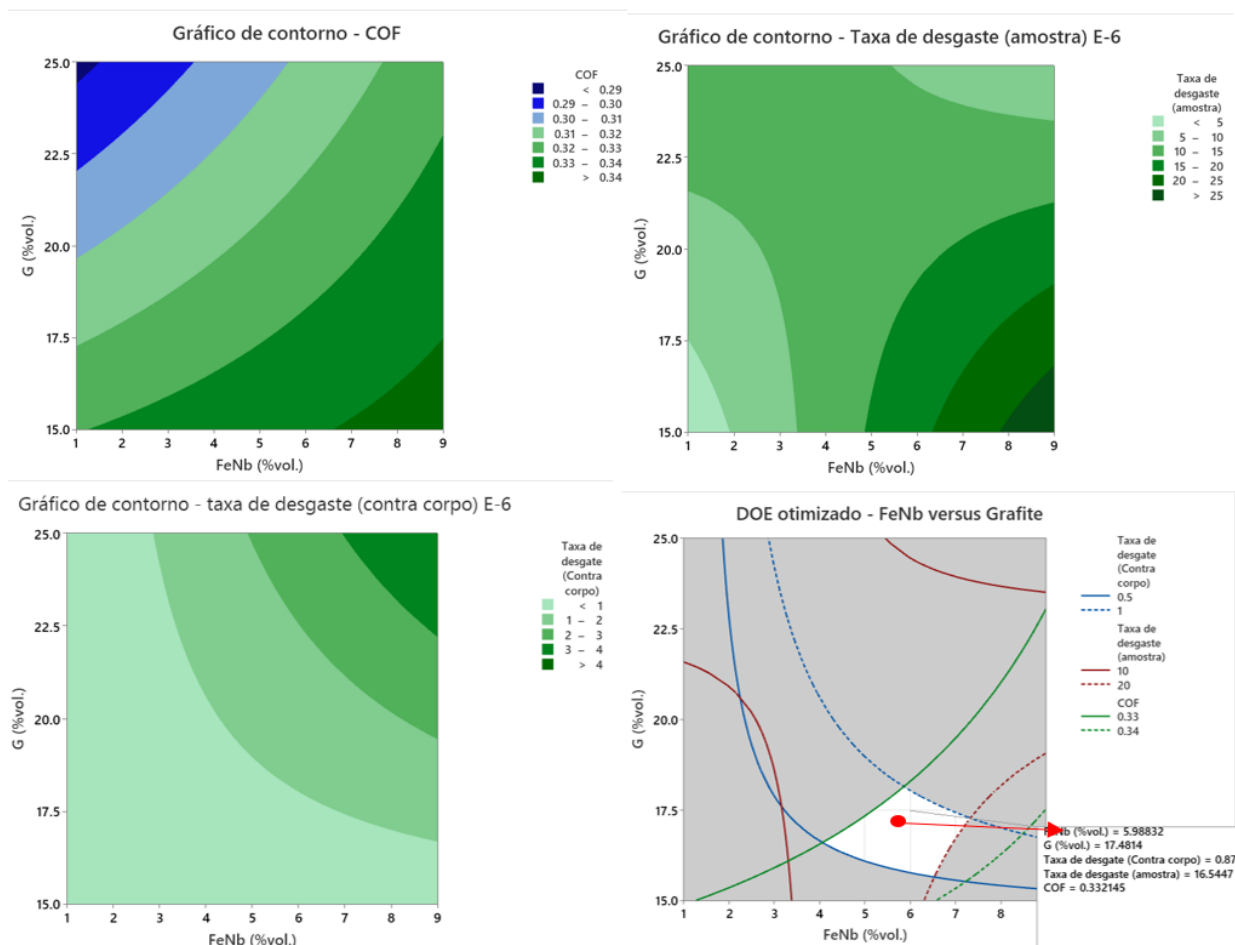
Fonte: Do autor (2025).

Assim, com a validação da análise estatística, foram avaliados os valores das propriedades tribológicas mensuradas para as amostras do DOE. Comparando esses valores com os de uma pastilha comercial à base de cobre para aplicação militar, testada sob as mesmas condições de ensaio e no mesmo sistema tribológico, observou-se que a taxa de desgaste do material de fricção da pastilha comercial foi de $17,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$, enquanto o contra corpo apresentou um desgaste de $0,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$, ou seja, o contra corpo desgastou 20 vezes menos que o material de fricção. Com essa informação, definiram-se os parâmetros de contorno do DOE, estabelecendo uma relação de 20 vezes entre a taxa de desgaste do corpo e a do contra corpo, com o menor valor de desgaste do contra corpo variando entre $0,5$ e $1,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Assim, os parâmetros de contorno foram definidos da seguinte forma:

- Taxa de desgaste do corpo: entre 10 e $20 \times 10^{-6} \text{ mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$
- Taxa de desgaste do contra corpo: entre $0,5$ e $1,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$
- Coeficiente de atrito (COF): superior a $0,33$

Com base nesses critérios, foi gerado o gráfico de contorno apresentado na Figura 49.

Figura 49 - Os gráficos de contorno (contourn plot) para as 3 respostas tribológicas em relação as variáveis de entrada (grafite e FeNb), além da sobreposição dos gráficos de contorno com a formulação otimizada (DOE otimizado).



Fonte: Do autor (2025).

A partir da análise dos modelos do DOE e da avaliação estatística, selecionou-se a composição com 6% vol. de FeNb e 17,5% vol. de grafite. Com essa formulação, foram produzidas três amostras utilizando os mesmos parâmetros de processamento das amostras anteriores. Após os testes, os valores mensurados foram compilados na Tabela 23. Observa-se que as propriedades do material de fricção foram otimizadas e os resultados ficaram próximos ao modelo previsto pelo DOE. No entanto, todas as propriedades apresentaram uma tendência de redução em relação ao modelo, com as taxas de desgaste diminuindo de forma mais acentuada do que o COF.

Tabela 23 - Propriedades tribológicas médias da amostra após otimização da formulação da pastilha de freio.

Identificação	Grafite (%vol.)	FeNb (%vol.)	COF	Taxa de desgaste (amostra) $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Taxa de desgaste (contra corpo) $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
DOE otimizado	17,5	6	$0,329 \pm 0,019$	$10,7 \pm 1,3$	$0,61 \pm 0,09$

Dessa forma, o modelo proposto neste trabalho demonstrou coerência com as previsões e permitiu o desenvolvimento de um material de fricção aprimorado, com um aumento no coeficiente de atrito e uma redução na taxa de desgaste do sistema tribológico. Comparando-se com a pastilha comercial, a nova formulação apresentou a mesma taxa de desgaste do contra corpo, uma menor taxa de desgaste da amostra e um COF superior. Isso indica que a pastilha desenvolvida possui um desempenho tribológico superior ao da pastilha comercial, confirmando a eficácia da abordagem adotada.

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de pastilhas de freio sinterizadas com matriz metálica, tanto de liga de cobre quanto de liga ferrosa, geraram avanços significativos no campo dos materiais de fricção, com destaque para a otimização de propriedades tribológicas, mecânicas e ambientais. A metodologia adotada utilizou termodinâmica computacional, integrou abordagens teóricas e práticas e permitiu a obtenção de materiais com alto coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste e composição *eco-friendly*, atendendo às demandas de aplicações de alto desempenho, como veículos militares, turbinas eólicas, trens de alta velocidade e carros esportivos, além de aplicações comerciais, como veículos de passeio leves e pesados, trens, quadriciclos e bicicletas.

Para a pastilha de freio com matriz de cobre, a incorporação de grânulos de 2NiO+SiC mostrou-se eficaz no endurecimento da matriz, alcançando durezas superiores a 100 HV. A otimização do teor de grafite e mulita, por meio de um planejamento fatorial (DOE), permitiu ajustar as propriedades tribológicas, resultando em um coeficiente de atrito de 0,163 e uma taxa de desgaste de $26,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Apesar dos avanços, a pastilha com matriz de liga de cobre desenvolvida ainda apresentou taxa de desgaste superior à da pastilha comercial, indicando a necessidade de aprimoramentos adicionais, como o aumento da dureza da matriz. Na pastilha de Cu otimizada com uso de grânulo de 2NiO+SiC, obteve-se um aumento na dureza da matriz, atingindo por volta de 110HV. Entretanto, quando compara esse material de fricção com a pastilha comercial, o seu desempenho apresentou uma taxa de desgaste do corpo ligeiramente inferior ($15,7$ versus $17,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), embora a taxa de desgaste do contra corpo foi superior ($1,2$ versus $0,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). No COF, para a pastilha desenvolvida foi obtido um valor superior ($0,192$ versus $0,158$), evidenciando um desempenho similar à pastilha comercial, mas com tendência maior de taxa de desgaste no contra corpo.

No caso da pastilha de freio com matriz ferrosa, a formulação com tendência *eco-friendly*, baseada na formação *in situ* das fases de interesse e da microestrutura, partindo de misturas de pós de fases selecionadas que, por dissociação e formação de novas fases (tanto compostos quanto soluções sólidas, demonstrou viabilidade técnica, comercial e, provavelmente, ambiental. A utilização de Fe-Mn, FeCr e SiC permitiu a obtenção de uma matriz com dureza em torno de 450HV, atendendo aos requisitos de resistência mecânica e, provavelmente, uma resistência a corrosão superior a aço carbono. O DOE aplicado para otimizar o teor de FeNb e grafite resultou em uma composição com 6% vol. de FeNb e 17,5% vol. de grafite, que apresentou coeficiente de atrito de 0,329 e taxa de desgaste de $10,7 \times 10^{-6}$

$\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, superando o desempenho da pastilha comercial de liga de cobre em termos de coeficiente de atrito e taxa de desgaste.

A análise estatística dos dados, realizada por meio de regressão fatorial, confirmou a influência significativa dos elementos de liga e lubrificantes sólidos nas propriedades tribológicas. A interação entre FeNb e grafite mostrou-se particularmente relevante para a redução da taxa de desgaste, enquanto o FeNb individualmente contribuiu para o aumento do coeficiente de atrito.

Em síntese, os resultados obtidos demonstram que a metodologia de endurecimento *in situ* da matriz, aliada à otimização de formulações por meio de DOE, é uma abordagem promissora para o desenvolvimento de pastilhas de freio sinterizadas com desempenho superior. A pastilha de matriz ferrosa, em particular, destacou-se por sua composição com tendência de ser ambientalmente sustentável e propriedades tribológicas otimizadas, representando uma alternativa viável para aplicações que exigem alta performance e, provavelmente, em conformidade com regulamentações ambientais.

Por fim, este trabalho contribui para o avanço do conhecimento na área de materiais de fricção, oferecendo insights valiosos para futuras pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos. A combinação da literatura científica, simulações termodinâmicas, experimentação prática e análise estatística mostrou-se eficaz na otimização de materiais complexos, abrindo caminho para novas aplicações e inovações no setor automotivo, militar e de transporte em geral. Entretanto, para maiores avanços no setor no mercado brasileiro, ainda há limitação de pessoas técnicas qualificadas para atuar no setor de metalurgia do pó e de material de fricção sinterizado, principalmente de matriz metálica

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho tribológico dos materiais de fricção desenvolvidos neste trabalho em condições mais próximas da aplicação real, utilizando dinamômetro para testar variações de pressão de frenagem, taxa de desaceleração, temperatura e velocidade, além de ambientes extremos, como atmosfera salina e temperaturas abaixo de 0°C e acima de 50°C .
- Investigar a resistência à corrosão de pastilhas de freio com matriz ferrosa, variando a composição química da matriz e avaliando o comportamento em diferentes ambientes corrosivos.

- Desenvolver uma pastilha de freio com matriz ferrosa utilizando uma mistura de ferro metálico e minério de ferro, explorando a viabilidade técnica e econômica dessa abordagem.
- Produzir o conjunto completo da pastilha de freio por metalurgia do pó, incluindo a fabricação da plaqueta sinterizada e a aplicação de um recobrimento com material de menor ponto de fusão e boa molhabilidade no ferro, permitindo a união da plaqueta com a pastilha durante o processo de sinterização.
- Projetar uma pastilha de freio com matriz de cobre composta exclusivamente por cobre e compostos óxidos e cerâmicos que sofram dissociação total ou parcial durante a sinterização, buscando otimizar propriedades tribológicas e mecânicas.
- Avaliar o desempenho das pastilhas de freio com diferentes lubrificantes sólidos, como grafite, talco, dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e nitreto de boro hexagonal (h-BN), além de investigar a influência dos lubrificantes sólidos formados in situ pela dissociação de carbetos.
- Testar as pastilhas de freio em diferentes tipos de discos, incluindo ferro fundido (cinzento, nodular e branco), aços, cerâmicos e compósitos, para avaliar a compatibilidade e a otimização do desempenho do sistema de frenagem.
- Desenvolver pastilhas de freio específicas para veículos elétricos, explorando o uso de materiais piezoelétricos para potencializar a recuperação de energia durante a frenagem e contribuir para a eficiência energética desses veículos.
- Estudar o comportamento acústico das pastilhas desenvolvidas, com foco na redução do ruído de frenagem e na melhoria do conforto sonoro dos sistemas de freios.
- Realizar uma análise do ciclo de vida das pastilhas de freio sinterizadas com matriz ferrosa, comparando o impacto ambiental e a emissão de carbono dessas pastilhas com as tradicionais de matriz fenólica. Além disso, avaliar os benefícios ambientais da substituição do cobre e da redução da emissão de material particulado durante a frenagem.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, A. E. Friction and wear of automotive brakes. In: ASM handbook. Vol. 7. Powder Metallurgy. USA: ASM International, 1984. p. 569–577.
- ASHBY, M. F. et al. The influence of a dispersion of particles on the sintering of metal powders and wires. **Progress in Materials Science**, v. 25, p. 1-34, 1980.
- AVILA, D. DOS S. **Desenvolvimento de compósito de matriz ferrosa reforçado por carbetto de nióbio formado in situ durante a sinterização**. 2020. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.
- BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in Steels: Theory and Practice**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.
- BINDER, C. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes**. 2009. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- BUADES, A.; COLL, B.; MOREL, J. M. Non-Local Means Denoising. **Image Processing On Line**, v. 1, 2011.
- CASARIL, A. **Tenacidade à fratura de materiais compósitos de fricção como requisito de projeto de componentes de frenagem para a indústria automobilística**. 2013. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- CHAN, D.; STACHOWIAK, G. W. Review of automotive brake friction materials. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering**, v. 218, 2004.
- CHEN, F. et al. Tribological behavior and mechanism of h-BN modified copper metal matrix composites paired with C/C–SiC. **Wear**, v. 486-487, 2021.
- COLLINS, T. J. ImageJ for microscopy. **Biotechniques**, v. 43, 2007.
- DANTE, R. C. **Handbook of Friction Materials and Their Applications**. Elsevier, 2016.
- DARBON, J. et al. Fast nonlocal filtering applied to electron cryomicroscopy. In: **5th IEEE International Symposium on Biomedical Imaging: From Nano to Macro**, 2008. Proceedings.
- DEPARTMENT OF ECOLOGY – STATE OF WASHINGTON. **Better Brakes Law**. Disponível em: <https://ecology.wa.gov/Waste-Toxics/Reducing-toxic-chemicals/Washingtons-toxics-in-products-laws/Better-Brakes-law>. Acesso em: mar. 2025.
- DIGITAL SURF. **Software de Perfilometria | Digital Surf**. Disponível em: <https://www.digitalsurf.com/software-solutions/profilometry/>. Acesso em: abr. 2023.

DONG, S. et al. Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM10 in London, United Kingdom. **Atmospheric Environment**, v. 165, 2017.

ECOLOGY, Washington State Department of. **Friction Material Market - Market Research Reports, Industry Analysis and Market Trends | Mordor Intelligence**. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/friction-material-market>. Acesso em: mar. 2023.

EDWARD, K. Z.; RAJARAM, G. Tribological behavior of metallo-ceramic composites for high friction and high temperature applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 55, 2021.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Copper Brake Pads - Memorandum of Understanding (MOU)**. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-11/documents/copper_brakepads_mou.pdf. Acesso em: mar. 2023.

EUROPEAN UNION DIRECTIVE 2008/50/EC. Disponível em: <https://www.legislation.gov.uk/eudr/2008/50/contents>. Acesso em: mar. 2023.

FENG, Y. et al. Microstructures and Properties of the Copper-Coated SiCp Reinforced Al-Si Alloy Composites. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, 2016.

FIGLIUZZI, M. et al. Copper-dependent biological effects of particulate matter produced by brake systems on lung alveolar cells. **Inorganic Compounds**, v. 94, 2020.

GAO, F. et al. Study on the particle-reinforced Cu-matrix brake pads for 300 km·h⁻¹ high-speed trains. **China Railway Science**, v. 28, 2007.

GOVINDARAJU, M. et al. Investigations on the tribological behavior of functionally gradient iron-based brake pad material. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 234, 2020.

GYIMAH, G. K.; HUANG, P.; CHEN, D. Dry Sliding Wear Studies of Copper-Based Powder Metallurgy Brake Materials. **Journal of Tribology**, v. 136, 2014.

KANAN, K. R. et al. Tribological performance of heavy-duty functionally gradient friction material (Cu- Sn-Fe-Cg-SiC-Al₂O₃) synthesized by PM route. In: **International Conference on Materials, Manufacturing and Machining**, 2019. Proceedings.

KHERADMAND, A. et al. Tribological Characterization of Reinforced Fe Matrix Composites with Hybrid Reinforcement of C, Cu, and SiC Particulates. **Crystals**, v. 12, 2022.

KLEIN, A. N. **Untersuchungen zur herstellung und eigenschften neuartiger si-mn-legierter sinterstaele**. 1983. Tese (Doutorado) – Technische Universitaet Karlsruhe, Karlsruhe, Alemanha, 1983.

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

KIM, S. J. et al. The Role of Copper on the Friction and Wear Performance of Automotive Brake Friction Materials. **SAE International Journal of Materials and Manufacturing**, v. 5, 2012.

KIM, S. H. et al. The Impact of Composition in Non-steel and Low-Steel Type Friction Materials on Airborne Brake Wear Particulate Emission. **Tribology Letters**, 2020.

LIMBERG, J. **Introduction to Foundation Brake Design**. SAE International. Disponível em: <https://www.sae.org/events/bce/tutorial-limberg.pdf/>. Acesso em: fev. 2023.

MARKET RESEARCH FUTURE. **Wind Turbine Brakes Market Research Report - Global Forecast till 2027**. Disponível em: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/wind-turbine-brakes-market>. Acesso em: mar. 2023.

MORDOR INTELLIGENCE. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/>. Acesso em: mar. 2023.

MORDOR INTELLIGENCE. **Automotive Brake System Market - Market Research Reports, Industry Analysis and Market Trends | Mordor Intelligence**. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/automotive-brake-system-market>. Acesso em: mar. 2023.

MORDOR INTELLIGENCE. **Wind Energy Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2021 - 2026) | Mordor Intelligence**. Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/wind-energy-market>. Acesso em: mar. 2023.

MORENO, T. et al. Formation and alteration of airborne particles in the subway environment. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 19, 2017.

OKAMOTO, H. Cu-Si (Copper-Silicon). **Journal of Phase Equilibria**, v. 23, p. 281-282, 2002.

PEIKERTOVA, P.; FILIP, P. Influence of the Automotive Brake Wear Debris on the Environment—A Review of Recent Research. **SAE International Journal of Materials and Manufacturing**, v. 9, n. 1, 2016.

REED, J. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. John Wiley & Sons, Inc., 1995.

SCHINDELIN, J. et al. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis. **Nature Methods**, v. 9, 2012.

SCHLÜTER, S. et al. Image processing of multiphase images obtained via X-ray microtomography: A review. **Water Resources Research**, v. 50, n. 1, p. 3615-3639, abr. 2014.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, 2012.

SEO, H. et al. Effect of disc material on particulate matter emissions during high-temperature braking. **Tribology International**, 2020.

SINGH, V. et al. Effect of friction modifiers compositions on tribological properties of Cu-Sn alloy/Al₂O₃ brake composite material. **Journal of Engineering Tribology**, v. 235, 2021.

SRIWIBOON, M. et al. Brake Squeal and Wheel Dust vs. Disc Wear: No-Copper, Low-Copper and High-Copper NAOs. **SAE International Journal of Materials and Manufacturing**, v. 9, 2016.

STATE OF WASHINGTON (ECOLOGY). **Washington's Better Brakes Law: A national model for improving water quality**. Department of Ecology, Publication No. 16-04-022, dez. 2016. Disponível em: <https://apps.ecology.wa.gov/publications/documents/1604022.pdf>. Acesso em: 2025.

THE INSIGHT PARTNERS. **Railway Braking System Market Forecast to 2028 - COVID-19 Impact and Global Analysis by Brake Type, Component, and Train Type | The Insight Partners**. Disponível em: <https://www.theinsightpartners.com/reports/railway-braking-system-market>. Acesso em: mar. 2023.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, 1993.

TOTTEN, G. E. **Friction, Lubrication, and Wear Technology**. ASM Handbook, v. 18, 2017.

TRIPATHY, A.; SARANGI, S. K.; CHAUBEY, A. K. A review of solid state processes in manufacture of Functionally Graded Materials. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 7, 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Copper-Free Brake Initiative**. Disponível em: <https://www.epa.gov/npdes/copper-free-brake-initiative>. Acesso em: mar. 2025.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Putting the Brakes on Water Pollution: A story of industry and government collaboration for copper-free brakes**. 6 out. 2021. Disponível em: <https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-11/copper-free-brake-initiative-presentation.pdf>. Acesso em: mar. 2025.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.

WANG, C. P. et al. Thermodynamic assessments of the Cu-Mn-X (X: Fe, Co) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 438, p. 129-141, 2007.

WANG, Y. et al. Effect of graphite on properties of copper-based brake pads material made by powder metallurgy. **Powder Metallurgy Technology**, v. 30, 2012.

WILDE, Oscar. **An Ideal Husband**. 1. ed. Londres: 1895.

WU, J. et al. Influence of synergistic strengthening effect of B₄C and TiC on tribological behavior of copper-based powder metallurgy. **Ceramics International**, 2022.

XIAO, J. K. et al. Wear mechanism of Cu-based brake pad for high-speed train braking at speed of 380 km/h. **Tribology International**, v. 150, 2020.

XIAO, Y. et al. Mechanical and tribological behaviors of copper metal matrix composites for brake pads used in high-speed trains. **Tribology International**, v. 119, 2018.

YUSUBOV, F. F. Development and characterization of low metallic friction composites filled with brass chips. **Tribology - Materials, Surfaces and Interfaces**, 2022.

ZANNONI, D. et al. Sources and distribution of tracer elements in road dust: The Venice mainland case of study. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 166, 2016.

ZHANG, P. et al. Effects of Ni-Coated Graphite Flake on Braking Behavior of Cu-Based Brake Pads Applied in High-Speed Railway Trains. **Journal of Tribology**, v. 141, 2019.

ZHANG, P. et al. The Synergistic Effect of Cr and FeCr Particles on the Braking Behavior of Cu-Based Powder Metallurgy Brake Pads. **Tribology Transactions**, 2019.

ZHAO, S. et al. The braking behaviors of Cu-Based powder metallurgy brake pads mated with C/C–SiC disk for high-speed train. **Wear**, v. 448-449, 2020.

ZHAO, X. Influence of nano-Al₂O₃-reinforced oxide-dispersion-strengthened Cu on the mechanical and tribological properties of Cu-based composites. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 23, 2016.

ZUHAILAWATI, H.; MAHANI, Y. Effects of milling time on hardness and electrical conductivity of in situ Cu–NbC composite produced by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1–2, p. 142–146, maio 2009.