

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE COMPONENTES  
MULTIMATERIAIS VIA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO:  
AÇOS BAIXA LIGA COMBINADOS COM AÇOS  
AUTOLUBRIFICANTES**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Gradua-  
ção em Ciência e Engenha-  
ria de Materiais da Univer-  
sidade Federal de Santa  
Catarina para obtenção do  
título de Mestre em Ciência  
e Engenharia de Materiais.

Renan Müller Schroeder

Florianópolis  
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária  
da  
Universidade Federal de Santa Catarina

S381d Schroeder, Renan Müller

Desenvolvimento de componentes multimateriais via moldagem de pós por injeção [dissertação] : aços baixa liga combinados com aços autolubrificantes / Renan Müller Schroeder ; orientador, Aloisio Nelmo Klein. - Florianópolis, SC, 2011.

85 p.: il., tabs.

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

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3. Moldagem. 4. Sinterização. 5. Metalurgia do pó. 6. Aço - Lubrificação. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Renan Müller Schroeder

**DESENVOLVIMENTO DE COMPONENTES  
MULTIMATERIAIS VIA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO:  
AÇOS BAIXA LIGA COMBINADOS COM AÇOS  
AUTOLUBRIFICANTES**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração Metais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

---

Prof. Aloisio N. Klein, Dr.-Ing.  
Orientador (EMC/UFSC)

---

Cristiano Binder, Dr.Eng.  
Coorientador (EMC/UFSC)

---

Prof. Dr. Sc. Carlos Augusto Silva de Oliveira  
Coordenador – PGMAT/UFSC

Banca examinadora:

---

Prof. Lírío Schaeffer, Dr.-Ing.  
UFRGS)

---

Prof. João B. R. Neto, Dr.Eng.  
(UFSC – Campus Araranguá)

---

Gabriel Benedet Dutra, Dr.-Ing.  
Fraunhofer IFAM - Bremen

Florianópolis, 2011



*À minha família e amigos...*



## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Aloisio Nelmo Klein pela liberdade na condução de todos os trabalhos realizados ao longo deste um ano e meio ao qual estive inscrito como mestrando no LabMat e obviamente, por todo o tempo dedicado a discussão de resultados apresentados nesta dissertação.

Ao Cristiano Binder, pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho e pelos conselhos tanto pessoais como técnicos discutidos ao longo deste período.

Ao Professor José Daniel Biasoli de Mello pelo auxílio na redação dos artigos apresentados em periódico e congresso.

Ao Professor Pedro Bernardini pelas horas gastas discutindo propriedades mecânicas dos componentes multimateriais desenvolvidos com sucesso neste trabalho.

Ao Professor Carlos Augusto e ao Rogério Campos, representantes do PGMAT, pelo auxílio nos assuntos envolvendo a pós graduação.

Aos meus alunos de iniciação científica Antônio Itamar Ramos Filho, Vinícius Gouvêa Calcagni e Paulo Fabiano Orsi pela dedicação na realização dos experimentos e caracterização de amostras.

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

A empresa Whirlpool-Embraco e a CAPES pelo financiamento de toda a pesquisa.

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

Enfim, a todos minhas sinceras gratidões.





## RESUMO

Componentes com dois materiais vêm crescentemente sendo mais solicitados pela indústria como uma oportunidade para combinar diferentes propriedades em um único componente. Recentemente a Moldagem de Pós por Injeção (MPI) mostrou ser uma técnica viável para o processamento destes modernos componentes em uma única rota de processamento. Devido a vasta gama de pós disponíveis no mercado, diversos materiais podem vir a ser co-sinterizados para uma específica aplicação de engenharia. Neste contexto, o foco do presente trabalho experimental foi o estudo da fabricação de componentes sinterizados contendo dois distintos tipos de aços, um deles apresentando características autolubrificantes (baixo atrito e alta resistência mecânica/desgaste), mas possuindo resistência mecânica semelhante ao outro. Como materiais de alto desempenho tribológico foram utilizados as ligas autolubrificantes, recentemente desenvolvidas no LabMat da UFSC, onde nódulos de grafita são gerados “in situ” durante a sua sinterização via dissociação de carboneto de silício em uma matriz ferrosa. Estes materiais foram co-sinterizados com aços baixa liga típicos da MPI. Possivelmente, a combinação de um material que apresente promissoras características tribológicas com outro que tenha propriedades inferiores é uma grande alternativa aos caros conhecidos processos de tratamentos superficiais. Assim, o trabalho foi dividido em três etapas onde primeiramente procurou-se estudar a compatibilidade de sinterização de diferentes aços autolubrificantes com aços baixa liga via técnicas de sinterização em dilatômetro. Na sequência, foram estudadas a qualidade das interfaces em termos de defeitos e microestruturas obtidas. Por fim, a resistência dos corpos de prova multimateriais foi observada no ensaio de tração a fim de avaliar quantitativamente o desempenho mecânico das interfaces. Como resultados foram obtidos componentes multimateriais isentos de defeitos e com propriedades tão elevadas quanto a de componentes de apenas um único material.

**Palavras chave:** componentes multimateriais, moldagem de pós por injeção de multimateriais, co-sinterização, lubrificação sólida e aços autolubrificantes.



## ABSTRACT

Two materials components have been steadily more requested by industry as an opportunity to combine different properties in one single component. Recently, Powder Injection Molding (PIM) showed to be a suitable technique to process these modern components in a single manufacturing route. Because of the wide range of available powders in the market, several materials may be co-sintered for a specific engineering application. In this context, the focus of the current experimental work was to study the manufacture of sintered components containing two distinct types of steels, one of them featuring self-lubricating characteristics but keeping strength like the other. The high performance tribological materials employed were the self-lubricating steels, recently developed at LabMat-UFSC, in which nodules of graphite are “in situ” generated during its sintering by dissociation of silicon carbide particles in a ferrous matrix. These materials were co-sintered to commonplaces PIM low alloyed steels. Possibly, the combination of one promising tribological material with another with lower tribological properties is a great alternative to the well-known expensive surface treatments. Therefore, the work was divided into three stages, where first we tried to study the sintering compatibility of different self-lubricating steels with low alloyed steels via dilatometer sintering techniques. In sequence, the quality of interfaces was studied in terms of defects and resulting microstructures. Finally, the resistance of multimaterial specimens was observed in the tensile tests in order to evaluate quantitatively the mechanical behavior of the interfaces. As results, defect-free multimaterial components were obtained and with properties as high as those from single material components.

**Keywords:** multimaterial components, multimaterial powder injection molding, co-sintering, solid lubrication and self-lubricating steels.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de processamento de componentes multimateriais via multicompressão de pós. ....	28
Figura 2 – Sensores fabricados por Impressão 3D (DRESCHER et al., 2009). ....	30
Figura 3 – Placa de aço 316L recoberta com camada impressa de Enamel + Cu (DRESCHER et al., 2009). ....	30
Figura 4 – Protótipo de uma articulação do quadril com estrutura porosa/densa de Co-Cr-Mo (DOURANDISH et al., 2008). ....	31
Figura 5 – Área de interface da estrutura porosa/densa de Co-Cr-Mo (DOURANDISH et al., 2008). ....	31
Figura 6 – Etapas do processo de In-mold Labeling (BAUMANN et al., 2009). ....	32
Figura 7 – Corpo de prova magnético / não magnético (Cortesia: Fraunhofer IFAM – Bremen). ....	33
Figura 8 – Engrenagem cerâmica / cerâmica desenvolvida para bombas de combustível (MANNSCHATZ, 2009). ....	34
Figura 9 – Vela para motores a diesel fabricada por co-injeção de cerâmicas (MORITZ, 2009). ....	34
Figura 10 – Máquina injetora de fuso único (Cortesia: Arburg GmbH) 35	
Figura 11 – Máquina injetora de fuso duplo (Cortesia: Arburg GmbH) 35	
Figura 12 – Microestrutura típica de aços sinterizados autolubrificantes, obtidos via dissociação de SiC em matriz ferrosa. ....	39
Figura 13 – Nano folhas de grafita empilhadas que compõe os nódulos de grafita dos aços sinterizados autolubrificantes. ....	39
Figura 14 – Desenho 3D e 2D do corpo de prova “palito” ....	43
Figura 15 – Desenho 3D e 2D do corpo de prova de tração. ....	43
Figura 16 – Etapas da Sobreinjeção. Passo A: Inserto fechando meia cavidade. Passo B: Injeção feedstock 1. Passo C: Remoção do inserto e posicionamento material 1. Passo D: Injeção do feedstock 2. ....	44
Figura 17 – Gráfico de injeção considerado teoricamente ideal por MAETZIG e WALCHER (2002). ....	45
Figura 18 – Gráfico de injeção considerado teoricamente não ideal por MAETZIG e WALCHER (2002) devido ao pico de pressão entre injeção e recalque. ....	45
Figura 19 – Corpo de prova do tipo palito multimaterial após sinterização em PADS. ....	46
Figura 20 – Corpo de prova do tipo tração multimaterial após sinterização em PADS. ....	46

Figura 21 – Gráficos de sinterização em dilatômetro apresentando a retração das ligas em função da temperatura. a) Combinação 2C-MIM I, composta por Liga A + Liga C. b) Combinação 2C-MIM II, composta por Liga B + Liga D. c) Combinação Liga 2C-MIM III, composta por Liga A + Liga D.....	50
Figura 22 – Diferença de retração para cada combinação de ligas em função da temperatura.....	53
Figura 23 – Interface das amostras co-sinterizadas de diferentes aços liga + aços autolubrificantes. a) Combinação 2C-MIM I, composta por Liga A + Liga C. b) Combinação 2C-MIM II, composta por Liga B + Liga D. c) Combinação Liga 2C-MIM III, composta por Liga A + Liga D.....	55
Figura 24 – Interface da combinação 2C-MIM I após ataque químico com Nital 2%. Em maior magnitude no lado esquerdo o aço baixa liga A e no lado direito o aço autolubrificante C.....	57
Figura 25 – Interface da combinação 2C-MIM III após ataque químico com Nital 2%. Em maior magnitude no lado esquerdo o aço baixa liga C e no lado direito o aço autolubrificante D.....	58
Figura 26 – Interface da combinação 2C-MIM III após ataque químico com Nital 2%. Em maior magnitude no lado esquerdo o aço baixa liga A e no lado direito o aço autolubrificante F.....	60
Figura 27 – Perfil de dureza Vickers na região de interface das três combinações testadas neste estudo. O lado esquerdo refere-se aos aços baixa liga enquanto o lado direito aos aços autolubrificantes.....	61
Figura 28 – Perfil de análise química na região de interface da amostra 2C-MIM I demonstrando a difusão do elemento Si na matriz ferrosa. .	62
Figura 29 – Tensão máxima para os aços baixa liga, autolubrificante e componentes co-sinterizados.....	64
Figura 30 - Tensão de escoamento para os aços baixa liga, autolubrificante e componentes co-sinterizados.....	65
Figura 31 - Alongamento para os aços baixa liga, autolubrificante e componentes co-sinterizados.....	65
Figura 32 – Esquema de como foram realizados os ensaios de dureza perto e longe da interface das amostras co-sinterizadas.....	68
Figura 33 – Resultados de dureza das regiões próximas e distantes da interface da amostra 2C-MIM I.....	68
Figura 34 – Microestrutura do aço liga A na combinação 2C-MIM I. a) região do centro da peça apresentando pouca perlita. b) região da superfície da peça apresentando mais perlita que o núcleo.....	70
Figura 35 – Desenho esquemático do processo de evaporação de carbono do aço autolubrificante e condensação sobre o componente co-	

sinterizado inteiro, inclusive enriquecendo o aço baixa liga superficialmente. ....	71
Figura 36 – Competição de mecanismos existente em um carregamento trativo de materiais dúcteis ou frágeis. ....	73





## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

MPI – Moldagem de Pós por Injeção

Liga **A** – Aço baixa liga com composição Fe-C

Liga **B** – Aço baixa liga com composição Fe-C-Ni-Mo

Liga **C** – Aço autolubrificante com composição Fe-C-SiC

Liga **D** – Aço autolubrificante com composição Fe-C-Ni-Mo-SiC

**2C-MIM I** – Combinação entre aços Liga **A** e Liga **C**

**2C-MIM II** – Combinação entre aços Liga **B** e Liga **D**

**2C-MIM III** – Combinação entre aços Liga **A** e Liga **D**



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1 OBJETIVOS .....	22
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1 FABRICAÇÃO DE COMPONENTES MULTIMATERIAIS VIA METALURGIA DO PÓ25	
2.1.1 <i>Requisitos para a co-sinterização de materiais particulados</i> .....	25
2.1.2 <i>Alternativas de Fabricação de Componentes Multimateriais via Metalurgia do Pó</i> .....	27
2.2 LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA .....	36
2.2.1 <i>Materiais Sinterizados Autolubrificantes</i> .....	37
<b>3. SELEÇÃO DE MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>41</b>
3.1 MATERIAIS E COMBINAÇÕES DE LIGAS .....	41
3.2 PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO .....	42
3.2.1 <i>Preparação das Misturas de Injeção - Feedstocks</i> .....	42
3.2.2 <i>Metodologia de Moldagem por Sobreinjeção</i> .....	42
3.2.3 <i>Etapas de Extração de Ligantes e Sinterização</i> .....	46
3.3 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	47
3.3.1 <i>Ensaio de Sinterização em Dilatômetro Diferencial</i> .....	47
3.3.2 <i>Caracterização Microestrutural</i> .....	47
3.3.3 <i>Ensaio de Dureza</i> .....	48
3.3.4 <i>Perfil de Análise Química via Energia Dispersiva de Raios-X</i> .....	48
3.3.5 <i>Ensaio de Tração</i> .....	48
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES GERAIS</b> .....	<b>49</b>
4.1 COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO .....	49
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES CO-SINTERIZADAS .....	53
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS NO ENSAIO DE TRAÇÃO .....	63
4.3.1 <i>Modo de Fratura: Combinação 2C-MIM I e 2C-MIM III</i> .....	67
4.3.2 <i>Modo de Fratura: Combinação 2C-MIM II</i> .....	72
<b>5. SÍNTESE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES FINAIS</b> .....	<b>75</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>79</b>
<b>TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA PESQUISA</b> .....	<b>85</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de processamento de materiais a partir da Moldagem de Pós por Injeção (em inglês – *Powder Injection Molding*) está consolidada no mercado global como uma tecnologia madura e com fortes perspectivas de crescimento. Segundo o Prof. Randall German (GERMAN, 2011), as vendas no mercado MPI ultrapassaram o valor de US\$ 1 bilhão em 2010. Como consequência natural do crescimento de mercado, novas oportunidades surgem envolvendo a tecnologia, particularmente sobre duas tendências: miniaturização e multifuncionalidade (PETZOLDT, 2010). A primeira cresce fortemente com o interesse em componentes cada vez menores a serem utilizados nos chamados micro sistemas. Apesar de não estar bem definido o termo micro componente, pode-se estabelecer genericamente como aquele com dimensões na escala submilimétrica. Como principais mercados para a Micro Moldagem de Pós por Injeção (em inglês – *Micro Powder Injection Molding*) estão presentes as áreas automotivas, odontológicas, médicas, comunicações, TI, eletroeletrônica, etc. (PETZOLDT, 2008; PIOTTER et al., 2009).

O segundo nicho em crescimento, voltado a componentes multimateriais, vem sendo denominado Moldagem de Pós por Injeção de Multimateriais ou de 2 Componentes (em inglês – *Multimaterial or Two Component Powder Injection Molding*). Este teve seu desenvolvimento baseado na necessidade e, obviamente oportunidade, em usar uma única tecnologia do pó para se combinar funções diferentes, através de diferentes materiais, em uma mesma peça. Além de viabilizar multifuncionalidade para a indústria, existe um grande interesse em utilizar está tecnologia para evitar trabalhos secundários de junção/união como soldagem, brasagem, montagem mecânica, colagem e entre outros (PETZOLDT, 2010).

Outro ponto de interesse para a tecnologia é a combinação de materiais de alto valor agregado com outro de baixo custo de matéria prima. Enquanto o material de alto custo possui o efeito de engenharia desejado em apenas uma camada, o material de baixo custo serve meramente para preencher o restante da seção do componente.

Diversas combinações envolvendo materiais metálicos/metálicos, cerâmicos/cerâmicos e metálicos/cerâmicos vêm sendo estudadas e serão apresentadas brevemente na revisão bibliográfica deste estudo. Apesar dos crescentes exemplos de aplicação utilizando como rota de processamento a moldagem por injeção de

multimateriais, não foi encontrada na literatura nenhuma combinação que agregue diferenças de atrito de um lado da seção para o outro. Possivelmente, este tipo de combinação seria interessante para mancais, engrenagens e outros pequenos componentes fabricados intensamente por Moldagem de Pós por Injeção.

Assim, o presente trabalho de mestrado tem como foco o desenvolvimento de componentes multimateriais via Moldagem de Pós por Injeção, utilizando como combinação aços baixa liga com aços autolubrificantes, recentemente desenvolvidos no Laboratório de Materiais da própria UFSC (BINDER, 2009; BINDER et al., 2010).

O desenvolvimento iniciado no presente trabalho busca viabilizar a fabricação de componentes que possuam baixo atrito e alta resistência ao desgaste em um lado da seção, enquanto que no outro lado sejam compostos por materiais de baixo valor agregado típicos da indústria de injeção de pós.

Acredita-se que o estudo possa servir de base no futuro para o real desenvolvimento de tais componentes e, inclusive, permitir a combinação de aços autolubrificantes com outros materiais como aços inoxidáveis, magnéticos e entre outros, permitindo um número ainda maior de diferentes propriedades em um mesmo componente. Além disto, pretende-se mostrar que os materiais autolubrificantes possuem potencialidade não somente na Moldagem de Pós por Injeção tradicional como também na versão multimateriais, a qual é um nicho em ascensão no mercado.

## 1.1 OBJETIVOS

O presente tema de trabalho faz parte de uma linha de pesquisa que tem por finalidade o desenvolvimento e aplicação de materiais sinterizados autolubrificantes que possuem mutuamente baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica e ao desgaste.

O objetivo principal deste trabalho é estudar a possibilidade de combinar estes materiais, recentemente desenvolvidos, com aços baixa liga típicos do mercado de MPI, de forma a se fabricar componentes multifuncionais. Além de ser base preparatória para a fabricação de componentes industriais reais, o trabalho poderá aumentar ainda mais a gama de aplicação dos materiais sinterizados autolubrificantes.

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

a) Definir composições de aços sinterizados injetados com e sem lubrificante sólido que apresentam retração volumétrica semelhante e na mesma faixa de temperatura de sinterização, permitindo a sinterização conjunta de dois materiais sem dificuldades de compatibilização da variação dimensional (retração ou expansão). Tais estudos registrando a variação dimensional em função da temperatura e do tempo sinterização são realizados em dilatômetro diferencial. A partir destes resultados, é possível estimar quais combinações são possivelmente susceptíveis ao sucesso ou fracasso no processamento de componentes multifuncionais.

b) Avaliação metalúrgica (microestrutura, perfil de dureza e de difusão química de elementos) de modo a caracterizar a interface de junção entre aços baixa liga e autolubrificantes. Com isto, a identificação de possíveis novos microconstituintes formados na interface durante a co-sinterização e ainda a presença de defeitos, gerados devido a incompatibilidade de material ou processamento, torna-se viável.

c) Determinação das propriedades mecânicas dos componentes co-sinterizados através do ensaio de tração. Os resultados dos testes dos materiais co-sinterizados serão comparados com os materiais processados via rota tradicional de MPI de apenas um material. Assim, será possível avaliar quantitativamente a resistência das interfaces, ou seja, sua qualidade de junção.





## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A proposta de uma revisão bibliográfica é fornecer informações preliminares aos futuros leitores do trabalho, de modo a facilitar a compreensão do tema investigado. Esperasse com esta, dar um pequeno embasamento do que já existe na comunidade científica e industrial relacionado ao tema pesquisado e, assim, contextualizar as origens da atual pesquisa.

Partindo desta premissa, o presente capítulo foi estruturado primeiramente em uma descrição dos principais requisitos físico/químicos necessários para unir diferentes materiais através do processo de sinterização de pós, ou então, co-sinterização (do inglês *co-sintering* ou *combined-sintering*).

Em um segundo momento, faz-se uma breve introdução de algumas possíveis técnicas de fabricação de componentes multimateriais via metalurgia do pó, como: Compactação Multicamadas (*Multilayer Compaction*), Impressão 3D (*3D Printing*), Sinterização Seletiva a Laser (*Selective Laser Sintering*), *In-mold Labeling* e, obviamente, a utilizada neste trabalho, a Moldagem por Injeção de Multimateriais (*Multimaterial Injection Molding*).

Por fim, também fica reservado a esta revisão uma breve descrição dos conceitos envolvendo lubrificação sólida e os novos aços sinterizados autolubrificantes, recentemente desenvolvidos por pesquisadores do Laboratório de Materiais da UFSC, que são utilizados na presente pesquisa.

### 2.1 FABRICAÇÃO DE COMPONENTES MULTIMATERIAIS VIA METALURGIA DO PÓ

#### 2.1.1 Requisitos para a co-sinterização de materiais particulados

O leitor poderá, eventualmente, questionar o porquê de a presente revisão iniciar diretamente falando da co-sinterização ao invés do tradicional processo de sinterização. Considerando que o PGMAT/UFSC tem em seu histórico aproximadamente 500 trabalhos em metalurgia do pó (teses, dissertações e artigos), ao invés de abordar extensivamente o tema metalurgia do pó, prefere-se abordar preferencialmente a co-sinterização. Para aqueles que sentirem necessidade ou desejo de rever alguns conceitos fundamentais de sinterização, o autor sugere, por exemplo, o livro de metalurgia do pó do

Prof. Randall German (GERMAN, 1996), bem como, os trabalhos (teses e dissertações) já disponíveis na biblioteca da UFSC sobre a área de metalurgia do pó.

A co-sinterização é um processo que combina o processo tradicional de sinterização com o processo de união de materiais por sinterização (*sinter-joining*). Por envolver duas técnicas simultaneamente, a co-sinterização acaba tornando-se um processo mais complexo do que a simples sinterização de apenas um único material. Isso ocorre uma vez que propriedades físico-químicas diferentes estão sendo agrupadas em um mesmo sistema particulado. Teoricamente, o sucesso na obtenção de componentes multimateriais via metalurgia do pó está relacionado à minimização das diferenças de comportamento de sinterização entre os materiais a serem combinados, ou em outras palavras, quanto maior for a similaridade de sinterização dos pós, maior será a probabilidade de atingir uma fabricação isenta de defeitos e com a qualidade projetada inicialmente na concepção do componente.

Em termos de propriedades e comportamento dos materiais, algumas condições devem ser controladas (HEANEY et al., 2003; SIMCHI et al., 2005). As principais são:

- Expansão térmica: quando uma substância é aquecida esta sofre naturalmente uma expansão volumétrica devido à maior agitação atômica provocada pelo calor. No caso da co-sinterização, a expansão volumétrica dos materiais a serem combinados deve ser a mais próxima possível, de modo a reduzir as tensões na interface de união durante as etapas de aquecimento e resfriamento.

- Variação dimensional: Durante a sinterização, o compactado verde, dependendo da temperatura de sinterização e da composição de fases da mistura de pós utilizada, passa por uma série de reações visando atingir o equilíbrio termodinâmico previsto na temperatura de sinterização para o sistema particular em questão. Quando as novas fases formadas, isto é, os produtos da reação (compostos, solução sólida, etc.) possuem volume específico distinto daquele das fases reagentes que lhe deram origem é registrada uma variação volumétrica do compactado em sinterização. Além disso, geralmente ocorre retração em função da diminuição/eliminação da porosidade (redução da do espaço vazio). O somatório das variações volumétricas associadas aos fenômenos que ocorrem a sinterização, assim como a taxa de variação volumétrica em função do tempo, devem apresentar valores similares. Isto permite minimizar as distorções no bi-material, principalmente na

interface de união, evitando trincas e empenamento. Uma idéia bastante plausível de como controlar este efeito de compatibilização de sinterabilidade seria via utilização de feedstocks de pós muito parecidos em termos de geometria, tamanho e composição química e composição de fases. HEANEY et al. (2003) descreve que durante a sinterização com fase líquida a diferença de retração dos materiais deve ser menor que 5% para garantir um material isento de defeitos.

- Comportamento de sinterização: ao combinar diferentes materiais via metalurgia do pó, independente da rota de processamento escolhida, deve-se ter atenção especial nos parâmetros típicos de sinterização como: taxas de aquecimento, temperatura e tempo de patamares, atmosfera e pressão do forno sinterização, etc. Em outras palavras, não será possível co-sinterizar materiais que necessitam ser processados em condições diferentes. Um exemplo interessante para explicar este tópico seria se imaginar a co-sinterização de ferro puro com aço inoxidável em fluxo contínuo de nitrogênio. Enquanto ferro puro é tradicionalmente sinterizado em  $N_2$ , o aço inoxidável tenderá a formação de nitretos de cromo, que além de prejudicarem a sinterabilidade do aço, também reduzem as propriedades do mesmo (BENERJEE. e JOENS, 2008).

Apesar de muitos pesquisadores darem atenção especial a etapa de co-sinterização, sabe-se que uma grande parte dos problemas envolvendo materiais particulados ocorre já nas etapas de moldagem. No caso particular da Moldagem de Pós por Injeção, a qual é a rota de processamento aplicada nesta pesquisa, estudos preliminares mostraram forte influência dos parâmetros de processamento, como pressão de injeção e de recalque, tempo de resfriamento entre a injeção dos diferentes feedstocks, etc. Além destes, o projeto do molde de injeção com seus respectivos detalhes como machos, gavetas, evacuação de ar, etc. também influenciam no resultado final (SCHROEDER, 2009).

## **2.1.2 Alternativas de Fabricação de Componentes Multimateriais via Metalurgia do Pó**

### **2.1.2.1 Compactação Multicamadas**

A técnica de compactação também pode ser aplicada para a fabricação de componentes multimateriais. Um dos pontos negativos desta rota é a dificuldade em fabricar interfaces no sentido paralelo ao

de compactação, principalmente devido a necessidade de uma ferramenta para separar as colunas de pó durante o enchimento. Já para a compactação sobreposta (um pó sobre o outro) o processo torna-se bastante vantajoso. Portanto, a seleção desta técnica dependerá fortemente do tipo de componente a ser fabricado.

A rota de processamento pode ser dividida em duas possíveis metodologias:

- Simple compactação: o enchimento da matriz é realizado em multi etapas por diferentes funis de enchimento, que controlam a quantidade de material a ser despejada na matriz, e apenas uma única compactação é realizada ao fim da etapa de enchimento. Caso não seja possível o controle do enchimento dos funis com uma quantia fixa de pó, haverá a necessidade de um sistema mecânico para abaixar o primeiro pó escoado. Outro ponto que merece cautela é a possibilidade de não controlar a planicidade da interface entre materiais. Como pontos positivos têm-se o baixo custo e alta produtividade frente a outras técnicas.

- Multicompactações: neste método os diferentes pós são compactados em várias seções de enchimento e prensagem com baixa carga, terminando com uma prensagem de alta carga no final da etapa. Isso significa que a cada enchimento de pó na cavidade o material é pré moldado no interior de uma matriz e uma nova carga de pó é colocada sob este pré compactado para uma posterior recompactação. A Figura 1 apresenta os passos desta técnica de processamento.

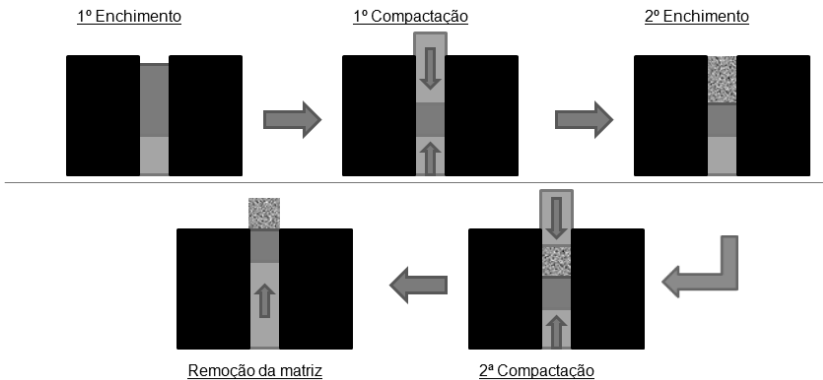


Figura 1 – Esquema de processamento de componentes multimateriais via multicompactação de pós.

Como forma de exemplificar a compactação multicamadas a possíveis interessados, têm-se os trabalhos realizados por PASCAL et al. (2009), onde são apresentados componentes de WC-Co com Fe-C e também o trabalho realizado por Le Guennec et al. (2009) onde são fabricados componentes de alumina com aço inoxidável 316L.

### 2.1.2.2 Impressão 3D

Impressoras a jato de tinta são mais do que comuns na atualidade. A mesma concepção de equipamento pode ser aplicada à fabricação de componentes sinterizados, apenas alterando a tinta por uma pasta que contenha uma mistura de pós e um sistema ligante fluido a base de polímeros solventes. Quando aplicado sobre uma superfície, os solventes da pasta são evaporados, remanescendo o pó interligado por um agente polimérico aglutinante. Assim pode-se fazer uma série de impressões sobrepostas de forma a fabricar uma estrutura 3D. Para dar resistência mecânica aos componentes, o sistema é submetido a uma extração de ligantes, para remoção dos polímeros, e a sinterização para densificação da estrutura particulada (GERMAN, 2005).

No caso da fabricação de componentes multimateriais, a técnica 3D é realizada do mesmo modo somente com uma pequena adaptação no equipamento, no caso, mais de um alimentador de pasta de pós, similar ao que ocorre em impressoras coloridas que possuem diferentes cartuchos de tintas. DRESCHER et al. (2009) desenvolveram sensores a base de cobre sobre uma placa de aço inoxidável, sendo que entre estes materiais havia uma fina camada de material isolante igualmente impresso sobre a placa. A Figura 2 apresenta o sensor, enquanto que a Figura 3 a micrografia das camadas de cobre e material isolante Enamel sobre a placa de aço inoxidável 316L.

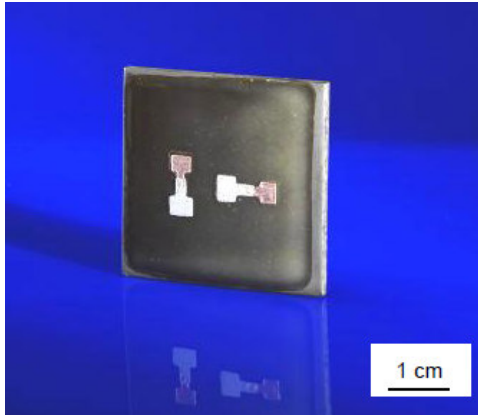


Figura 2 – Sensores fabricados por Impressão 3D (DRESCHER et al., 2009).

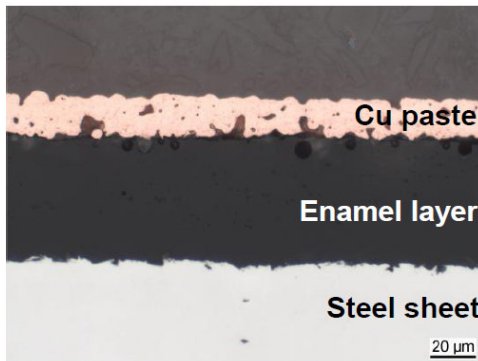


Figura 3 – Placa de aço 316L recoberta com camada impressa de Enamel + Cu (DRESCHER et al., 2009).

### 2.1.2.3 Sinterização Direta a Laser

A Sinterização Direta a Laser é similar ao processo de impressão 3D, onde forma-se uma estrutura camada por camada (20-40  $\mu\text{m}$ ). Neste processo, a energia do laser é utilizada para sinterizar os pós de acordo com um modelo computacional 3D. A grande vantagem da tecnologia é a versatilidade de formas e tamanhos, muitas vezes limitada a demais processos de moldagem de pós. Ao contrário do processo de impressão 3D, não há necessidade de extração de ligantes, uma vez que se utilizam apenas pós sem compostos orgânicos.

Para a produção de compostos multimateriais, faz-se o uso de diferentes pós em etapas distintas, ou seja, constroem-se as primeiras camadas de um, troca-se o pó e fabricam-se as próximas camadas com outro material. O ponto negativo da tecnologia é o alto custo de equipamentos e tempos de processamento ainda longos.

Dourandish et al. (2008) estudaram a fabricação de estruturas porosas/densas de ligas F-75 (Co-Cr-Mo) para aplicações biomédicas. Para atingir a funcionalidade porosa/densa foram sinterizados a laser pós de diferentes granulometrias. A Figura 4 apresenta o componente obtido, enquanto a Figura 5 a microestrutura na região da interface.

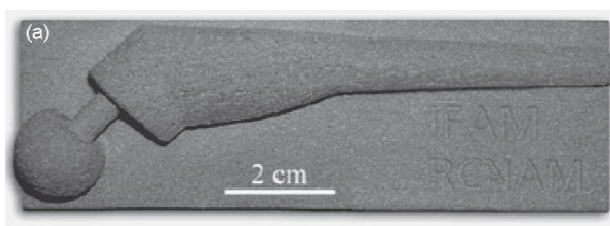


Figura 4 – Protótipo de uma articulação do quadril com estrutura porosa/densa de Co-Cr-Mo (DOURANDISH et al., 2008).

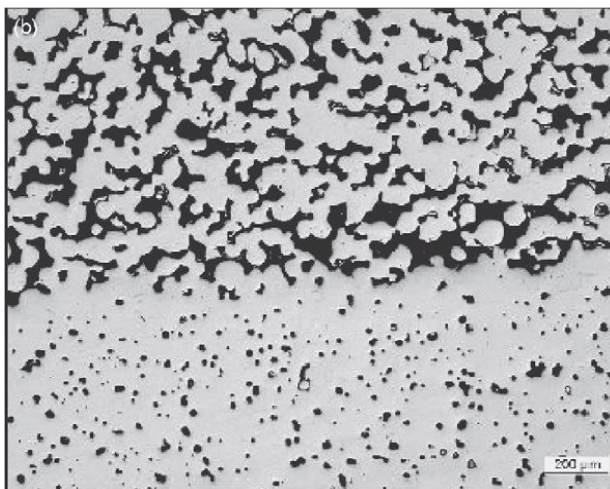


Figura 5 – Área de interface da estrutura porosa/densa de Co-Cr-Mo (DOURANDISH et al., 2008).

#### 2.1.2.4 In-mold Labeling

O processo de moldagem por injeção tende a ser complexo quando necessária espessura de parede menor que 0.5 mm, onde o preenchimento do molde passa a ser um desafio. Como uma alternativa ao processo de injeção multimateriais existe a rota de *In-mold Labeling* (também chamado de *Green Tape Powder Injection Molding*) que combina as técnicas de *Tape Casting* com a moldagem de pós por injeção tradicional de um material. O processo consiste em revestir as paredes da cavidade do molde de injeção com a “fita” de pó + ligante fabricada via *Tape Casting* e na sequência, injetar a massa de injeção típica do processo MPI sob esta “fita”, de modo a criar um componente a verde multicamadas. Após a etapa de moldagem as peças são submetidas a extração de ligantes e sinterização, similar ao que ocorre no processo de injeção. Maiores informações do processo são encontradas na patente (BAUMANN et al., 2010).

BAUMANN et al. (2009) têm estudado a fabricação de componentes de aço inoxidável 17-4PH + Zircônia para aplicações biomédicas. A Figura 6 apresenta algumas imagens das etapas de moldagem das “fitas”, posicionamento no molde de injeção e da peça no formato final a verde após a injeção.



Figura 6 – Etapas do processo de In-mold Labeling (BAUMANN et al., 2009).

#### 2.1.2.5 Moldagem por Injeção de Multimateriais

Assim como a moldagem de pós por injeção convencional, o processo com multimateriais também descende da indústria de injeção de plásticos. Uma vasta gama de produtos poliméricos encontra-se no mercado há um bom tempo, como por exemplo: escovas de dente, embalagens de alimentos, brinquedos e entre outros. Uma das maiores aplicações nesta indústria está na obtenção de componentes com mais de



uma cor, fato que levou muitos pesquisadores a denominar também esta tecnologia como Moldagem por Injeção – 2 Cores (do inglês *Two Colour Injection Molding*) (PETZOLDT, 2008 e JOHNSON, 2003).

Uma vasta gama de combinação entre materiais particulados (metálicos + metálicos, metálicos + cerâmicos, cerâmicos + cerâmicos) vem sendo pesquisada com sucesso atualmente, sendo algumas as seguintes:

- Aço inoxidável martensítico 17-4PH com aço inoxidável austenítico 316L para produção de componentes magnéticos/não magnéticos, conforme apresentado na Figura 7 (SIMCHI et al., 2006 e IMGRUND et al., 2008).
- Metal duro tenaz com metal duro de elevada resistência ao desgaste, possivelmente almejando o nicho de ferramentas de corte (LI et al., 2009).
- $Al_2O_3$  com ZTA (*Zirconia Toughened Alumina*) para produção de componente com diferenças de resistência ao desgaste e menor massa para a indústria automobilística, conforme apresentado na Figura 8 (MORITZ e MANNSCHATZ, 2009; MANNSCHATZ, 2009).
- $Si_3N_4$  dopado com  $MoSi_2$  em diferentes concentrações para fabricação de uma vela aquecedora para motores a diesel com resistência elétrica em parte da seção e condução elétrica em outra, apresentado na Figura 9 (MORITZ e MANNSCHATZ, 2009; MORITZ, 2009).

Apesar de a tecnologia estar crescendo, ainda não foi observado na literatura à combinação de materiais de baixo coeficiente de atrito com outros materiais, fato que motivou o desenvolvimento desta pesquisa.



Figura 7 – Corpo de prova magnético / não magnético (Cortesia: Fraunhofer IFAM – Bremen).

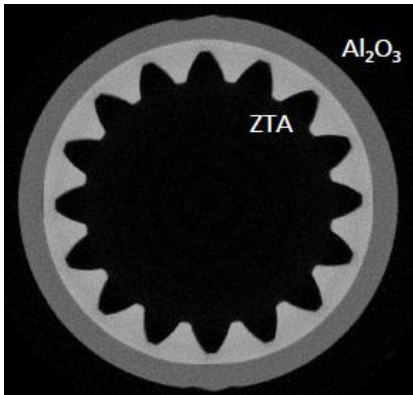


Figura 8 – Engrenagem cerâmica / cerâmica desenvolvida para bombas de combustível (MANNCHATZ, 2009).



Figura 9 – Vela para motores a diesel fabricada por co-injeção de cerâmicas (MORITZ, 2009).

A fabricação de componentes multimateriais via injeção de pós pode ser realizada basicamente por duas rotas: sobreinjeção (do inglês *over-injection molding*) ou co-injeção (do inglês *co-injection molding* ou *combined-injection molding*).

Na sobreinjeção é possível a utilização de uma máquina injetora de um único fuso, apresentada na Figura 10. O processo consiste na injeção do primeiro *feedstock* em um molde pré forma, seguido pelo reposicionamento deste pré moldado em outra cavidade (possivelmente em outro molde) e finalmente, a sobre-injeção do segundo *feedstock*. Como a máquina possui apenas um fuso, é necessária a limpeza do mesmo antes de realizar a segunda injeção e a alteração do molde, o que encarece o processo frente a moldagem de pós por injeção convencional (na prática duas etapas de moldagem). Além dos problemas de baixa produtividade se utilizada apenas uma máquina, a segunda etapa de injeção é realizada sobre uma peça a verde pré moldada e em temperatura ambiente, o que pode ocasionar a presença de defeitos como solda fria e não adesão de um *feedstock* ao outro.



Figura 10 – Máquina injetora de fuso único (Cortesia: Arburg GmbH)



Figura 11 – Máquina injetora de fuso duplo (Cortesia: Arburg GmbH)

Já na co-injeção utiliza-se uma máquina injetora de dois fusos, apresentada na Figura 11. Com este equipamento, três rotas de processo vêm sendo estudadas (PETZOLDT, 2010):

- Injetora com mesa rotativa: utiliza-se de um sistema opcional de mesa rotativa, acionada de forma hidráulica ou servoeétrica. Basicamente injeta-se o primeiro material, abre-se o molde, reposiciona-se o molde para a segunda unidade de injeção através da mesa rotativa acoplada a máquina, fecha-se o molde e injeta-se o segundo material. Paralelo a segunda injeção, a primeira já está novamente sendo executada.
- Molde com cavidade rotativa: parecido com o primeiro método, porém a parte rotatória é apenas as cavidades do molde, estando a base fixa na mesa. Neste método, não há necessidade de alterações na máquina injetora (mesa rotativa), o que torna mais barato o equipamento. De modo contrário, a complexidade do projeto de molde e, obviamente, seu custo passam a ser mais elevados.
- Moldagem por injeção composta: neste método utiliza-se de insertos (gavetas) para controlar a abertura/fechamento de partes da cavidade de injeção, de acordo com o preenchimento que se deseja. A sequência de eventos é basicamente a injeção do primeiro material, remoção da gaveta e injeção do segundo material. Além do método sequencial também é possível a injeção simultânea, ou seja, as duas injeções ocorrendo no mesmo instante na mesma cavidade. Enquanto a segunda permite um menor tempo de injeção, a primeira permite de forma mais fácil controlar o posicionamento da interface dos materiais e, portanto, o controle dimensional.

Uma vez que tanto a sobreinjeção quanto a co-injeção aumentam o custo do componente devido ao maior investimento em equipamento/molde e tempo de processamento, se comparado a moldagem de pós por injeção convencional de apenas um material, a melhor alternativa irá depender de geometria da peça e de fabricante para fabricante.

Outro ponto fundamental para o desenvolvimento de um componente sobreinjetado ou co-injetado é o uso de softwares de simulação de preenchimento de cavidades, que permitem avaliar interfaces frias, diferenças de densidade, tensões na interface a verde, etc.

Apesar de ter dado maior crédito a etapa de injeção, fica registrado que após a fabricação da peça a verde, as demais etapas do processo MPI, extração de ligantes e sinterização, também são necessárias para obter o componente final. É nestas etapas posteriores à injeção que se aplicam as maiores preocupações, relatadas nos requisitos para a co-sinterização de materiais particulados.

## 2.2 LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA

Lubrificantes sólidos estão no mercado já há algumas décadas, principalmente em equipamentos domésticos e de escritório de pequeno porte, como impressoras, barbeadores elétricos, batedeiras, furadeiras, câmeras fotográficas, etc. Não obstante, este tipo de mecanismo para redução de atrito e desgaste vem crescentemente sendo adotado em situações onde a lubrificação hidrodinâmica não é a mais favorável ou simplesmente não pode ser utilizada. Alguns exemplos são a indústria alimentícia e de fármacos, onde se deve evitar a contaminação de produtos e ambiente; em sistemas que trabalham em alta temperatura, onde a degradação do óleo é eminente; em ambientes de alto vácuo e/ou temperaturas criogênicas; no crescente mercado dos MEMS (em inglês *Microelectromechanical Systems*) e entre outros (LANCASTER, 1984; DONNET e ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2005; SLINEY, 1982).

Essencialmente, a função de um lubrificante sólido é fornecer lubrificação a seco a duas superfícies que estão interagindo em movimento relativo entre si. Existem no mercado vários tipos de materiais inorgânicos (metais de transição, grafita, nitreto hexagonal de boro, ácido bórico, etc.) que fornecem lubrificação, basicamente proveniente de suas estruturas cristalinas na forma lamelar ou de camadas. Alguns outros materiais como metais moles,

politetrafluoretileno, alguns óxidos, filmes de DLC (em inglês *diamond-like carbon*), fulerenos, também fornecem baixo atrito a seco porém não possuem uma estrutura cristalina definida (LANCASTER, 1984; DONNET e ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2005; SLINEY, 1982).

Normalmente os lubrificantes sólidos podem ser encontrados nos componentes de engenharia em duas formas: como filmes de revestimento ou dispersos volumetricamente pela matriz de outros materiais (ERDEMIR, 2005; ERDEMIR, 2001). No caso de filmes, estes podem ser processados por inúmeros métodos desde o simples espalhamento de finos pós na superfície a até os complexos e modernos sistemas de deposição a vácuo. Algo preocupante no caso de lubrificação com revestimentos é que a durabilidade do regime de lubrificação está relacionada com a espessura do filme, ou seja, caso o filme seja rompido haverá contato entre as duas superfícies brutas e consequentemente os efeitos tribológicos não desejados de alto atrito e desgaste. Em contraste deste efeito, os materiais contendo depósitos de lubrificante sólido no volume de uma matriz permitem o constante abastecimento de lubrificante para a região de contato, entre superfícies em movimento relativo (DONNET e ERDEMIR, 2004; ERDEMIR, 2001)

Um dos métodos mais largamente adotados para a fabricação de compósitos é a metalurgia do pó, onde várias técnicas de moldagem como compactação, injeção, extrusão etc. podem ser aplicadas, cada qual com suas vantagens e desvantagens. O seguinte tópico desta revisão bibliográfica apresenta um breve histórico destes compósitos para lubrificação a seco, desde os mais simples métodos até os novos materiais desenvolvidos recentemente no Laboratório de Materiais da UFSC (BINDER, 2009; BINDER et al., 2010).

### **2.2.1 Materiais Sinterizados Autolubrificantes**

A metalurgia do pó permite a fabricação de compósitos autolubrificantes contendo partículas de segunda fase incorporadas no volume de um material durante a etapa de mistura ou, em alguns casos, gerado in situ durante a etapa de sinterização (BINDER et al., 2010).

A simples mistura de um pó de lubrificante sólido como Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), Dissulfeto de Tungstênio ( $\text{WS}_2$ ), Seleneto de Molibdênio ( $\text{MoSe}_2$ ), Nitreto Hexagonal de Boro (hBN), Prata (Ag), Chumbo (Pb), Grafita, etc. à uma matriz de materiais como ferro, cobre, níquel e suas respectivas ligas, geram compósitos

autolubrificantes (DE MELLO et al., 2010). Um exemplo de aplicação deste tipo de compósito são as buchas sinterizadas de bronze autolubrificantes, utilizadas há décadas pela indústria.

Apesar de estes compósitos obtidos por simples mistura de pós serem de fácil fabricação, a maioria requer uma grande quantidade de lubrificante sólido (15 a 40%) para manter o coeficiente de atrito em valores aceitáveis para a lubrificação sólida. Não suficiente, durante as etapas de mistura e moldagem, ocorre o cisalhamento do lubrificante entre as partículas de pó da matriz, gerando um arranjo de lubrificante indesejável e que prejudica a sinterabilidade da mesma. Em outras palavras têm-se um material com elevado grau de descontinuidade e obviamente baixas propriedades mecânicas (BINDER et al., 2010).

A alternativa encontrada por pesquisadores do Laboratório de Materiais da UFSC para suprir estas deficiências foi à geração de depósitos de lubrificante sólido somente durante a etapa final de sinterização. O objetivo da pesquisa era o desenvolvimento de materiais autolubrificantes que agregassem mutuamente baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste e mecânica (BINDER, 2009).

Obviamente que para atingir o resultado esperado, teve-se que trabalhar com as propriedades mecânicas da matriz metálica e alguns parâmetros estruturais como, grau de continuidade da matriz, quantidade de lubrificante sólido adicionado, tamanho e geometria de partícula de lubrificante e entre outras.

A técnica mais promissora até o momento envolve a dissociação térmica de carboneto de silício (SiC) em uma matriz ferrosa durante a sinterização. Nos estágios iniciais da dissociação, os átomos de silício e carbono gerados são dissolvidos na matriz metálica. Porém, o contínuo enriquecimento da matriz com átomos de silício ao redor das partículas de SiC levam a estabilização da fase cúbica de corpo centrado da matriz de ferro (ferrita), onde a solubilidade do elemento carbono é muito baixa (0.02%*m* em 727°C de acordo com (CALLISTER, 2001)). Assim, a dissolução de carbono no ferro é drasticamente reduzida enquanto a de silício permanece evoluindo. Como consequência, tem-se a formação de anéis de ferrita ao redor das partículas iniciais de carboneto. Já o carbono remanescente forma nódulos de grafita (tamanho menor que 20  $\mu\text{m}$ ) apresentando uma estrutura de nano folhas de grafita empilhadas. A Figura 12 apresenta uma microestrutura típica destes novos aços sinterizados autolubrificantes, contendo os anéis ferríticos ao redor dos nódulos de grafita. Já a Figura 13 mostra as nano folhas de grafita no interior do nódulo.

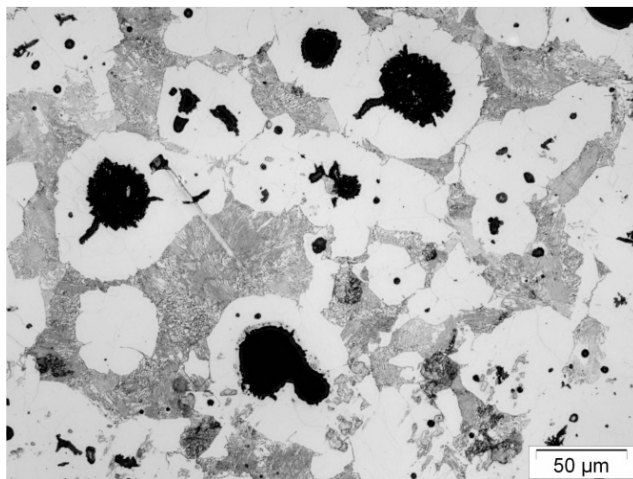


Figura 12 – Microestrutura típica de aços sinterizados autolubrificantes, obtidos via dissociação de SiC em matriz ferrosa.

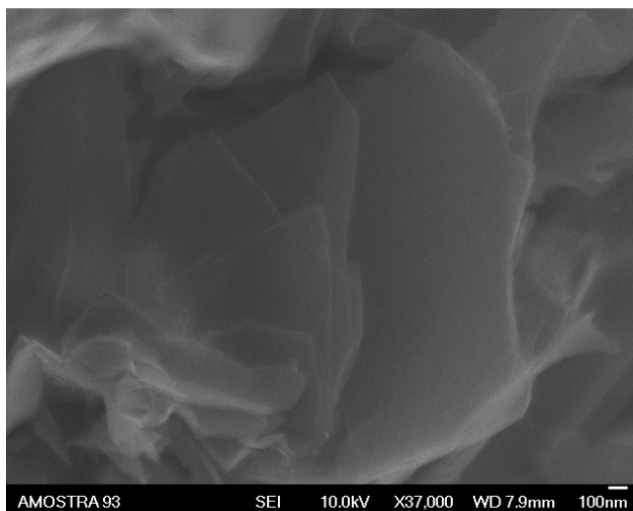


Figura 13 – Nano folhas de grafita empilhadas que compõe os nódulos de grafita dos aços sinterizados autolubrificantes.

Em estudos recentes, de Mello et al. (DE MELLO et al., 2010) sugerem que estas folhas de grafita foram as responsáveis pelo baixo

coeficiente de atrito nestes materiais (Coef. atrito  $\leq 0,1$ ). Quando estudadas via microscopia Raman, mediu-se que estas são constituídas basicamente por grafite turbostrático 2D ao invés do grafite altamente orientado 3D. Assim, a força de interação química entre os planos grafíticos é inferior ao do grafite tradicional encontrado, por exemplo, nos ferros fundidos. Quando colocado estes materiais em contato com um contra corpo e em movimento relativo, as nano folhas facilmente cisalham entre as duas superfícies de contato, formando um filme rico em lubrificante sólido, que evita o contato direto metal-metal.

Importante frisar que demais métodos de fabricação de aço sinterizados vêm sendo estudadas pelo LabMat, porém no desenvolvimento experimental da presente dissertação de mestrado serão utilizados estes materiais a base de carbono de silício para formação de nódulos de grafita nanoestruturadas.



### 3. SELEÇÃO DE MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 MATERIAIS E COMBINAÇÕES DE LIGAS

Conforme descrito na introdução do presente trabalho, duas classes de materiais sinterizados são combinadas: aço baixa liga com aço autolubrificante. Os aços baixa liga são os tipicamente utilizados pela indústria da moldagem de pós por injeção, com elementos de liga do tipo que possuem pouca afinidade pelo oxigênio, ou seja, elementos químicos cujos compostos óxidos menos estáveis, visando evitar a formação de óxidos no material durante a sinterização. Já os aços autolubrificantes são estes que vêm sendo desenvolvidos pelo LabMat e que foram introduzidos anteriormente na revisão bibliográfica.

Diferentes composições de liga foram formuladas através da mistura de ferro carbonila (BASF – Classe OM) com Níquel carbonila (Vale – Inco 123), Molibdênio elementar (H.C. Starck – Classe MMP) e ainda pó cerâmico de Carboneto de Silício (Cobral – Classe SiC 800). A Tabela 1 apresenta a composição específica de cada uma das ligas utilizadas no estudo.

Tabela 1 – Composição química dos aços baixa liga e autolubrificantes utilizados neste estudo.

Liga	Fe	C	Ni	Mo	SiC
A	Bal.	0.6%	-	-	-
B	Bal.	0.6%	4.0%	1.0%	-
C	Bal.	0.6%	-	-	2.0%
D	Bal.	0.6%	4.0%	1.0%	2.0%

A liga **A** refere-se ao pó de ferro carbonila puro, contendo teor de carbono na faixa de 0.6%, que quando sinterizado permite a obtenção de um aço ao carbono. A liga **B** é referente a um aço baixa liga, onde a adição de Níquel e Molibdênio visa apenas uma melhoria das propriedades mecânicas do aço. Já as ligas **C** e **D**, que contêm 2% em massa de SiC, são aquelas que durante a sinterização formam nódulos de grafita “in situ” durante a sinterização via dissociação térmica do SiC, gerando os aços autolubrificantes com grafita nanoestruturada. A escolha pelas quantidades específica de cada elemento de liga foi baseada no trabalho prévio de doutorado de BINDER (2009), onde os

aços autolubrificantes a base de dissociação de SiC foram desenvolvidos.

A Tabela 2 apresenta as combinações de ligas que foram realizadas no estudo. O objetivo foi combinar ligas com matrizes metálicas semelhantes – **2CMIM-I** e **2CMIM-II** – e também com matriz metálica mais distinta possível – **2CMIM-III**.

Tabela 2 – Combinações entre aços baixa liga e autolubrificantes desenvolvidas no estudo.

<b>Combinações</b>	<b>Liga 1</b>	<b>Liga 2</b>
2CMIM - I	Liga A	Liga C
2CMIM - II	Liga B	Liga D
2CMIM - III	Liga A	Liga D

### 3.2 PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO

#### 3.2.1 Preparação das Misturas de Injeção - Feedstocks

As ligas descritas na Tabela 1 foram misturadas a um sistema ligante a base de polipropileno, parafina, etileno vinil acetato (EVA), amida graxa e antioxidante, de forma a se obter as massas de injeção. Por questões de sigilo industrial este sistema ligante não pôde ser descrito em maiores detalhes. A relação de carga sólida pó:polímero foi mantida para todas as misturas em 92:8 em massa.

As massas de injeção (em inglês *feedstocks*) foram preparadas em um misturador Haake, com rotores do tipo sigma, sob os seguintes parâmetros: temperatura de mistura: 180°C, tempo de mistura: 60 min., velocidade angular: 70 rpm.

#### 3.2.2 Metodologia de Moldagem por Sobreinjeção

A etapa de sobreinjeção foi realizada em uma máquina injetora comum, de fuso único, modelo Arburg 320S 150-500. Os corpos de prova foram moldados em uma matriz multicavidades que permite a fabricação de diferentes tipos de geometria. O primeiro corpo de prova, apresentado esquematicamente na Figura 14, foi utilizado para estudar a qualidade de interface, uma vez que a seção de união é um pouco mais extensa. O segundo corpo de prova – Figura 15 – foi utilizado para a avaliação das propriedades mecânicas no ensaio de tração. Também

foram confeccionados corpos de prova de tração de apenas um material (ligas **A,B,C,D**) para se comparar com os co-sinterizados.

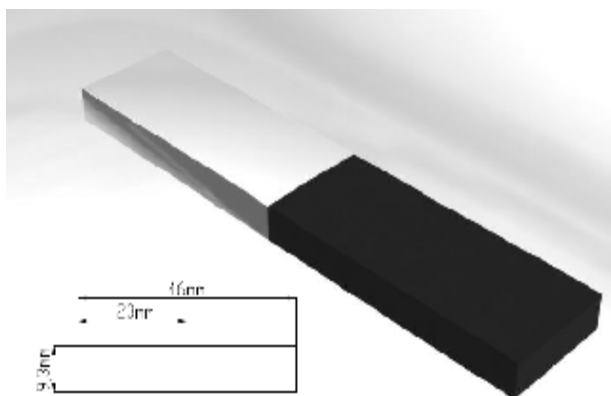


Figura 14 – Desenho 3D e 2D do corpo de prova “palito”.

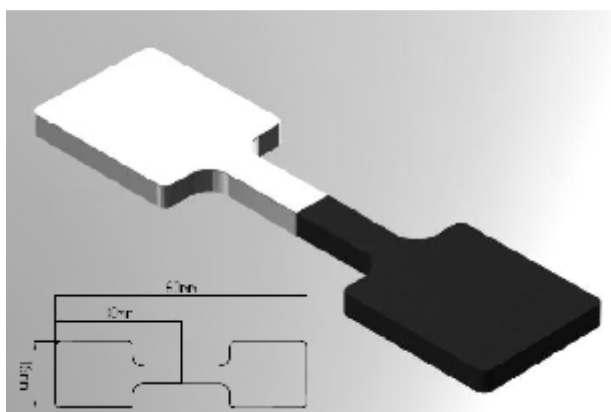


Figura 15 – Desenho 3D e 2D do corpo de prova de tração.

A metodologia utilizada para a combinação de dois *feedstocks* via sobreinjeção foi a sequencial de etapas distintas, conforme esquema da Figura 16. Apesar de ser realizada em etapas distintas, utilizou apenas um molde. O chamado **Passo A**, na Figura 16, mostra um inserto metálico fechando metade da cavidade de injeção. O **Passo B** consiste na injeção do primeiro *feedstock*. O **Passo C** representa a remoção do inserto metálico, seguido de reposicionamento do primeiro material

injetado. Já a última etapa, **Passo D**, consiste na sobre-injeção do feedstock 2 sobre o primeiro material, após limpeza do fuso de injeção.

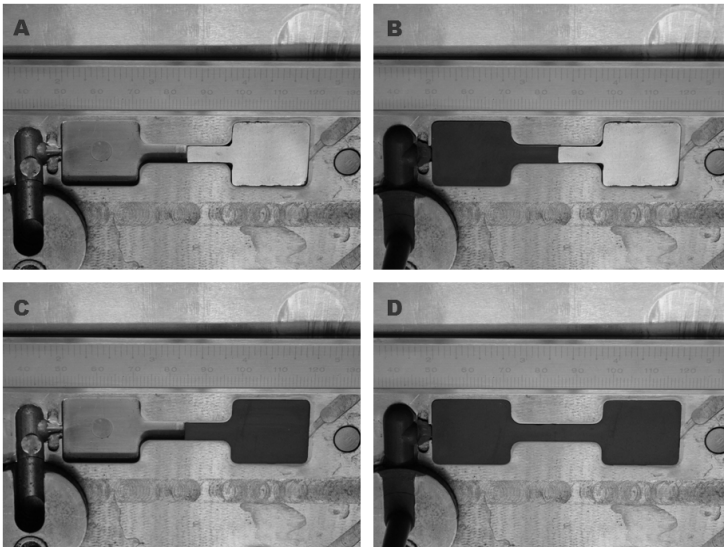


Figura 16 – Etapas da Sobreinjeção. Passo A: Inserto fechando meia cavidade. Passo B: Injeção feedstock 1. Passo C: Remoção do inserto e posicionamento material 1. Passo D: Injeção do feedstock 2.

Os parâmetros de injeção utilizados neste estudo foram os tradicionalmente aplicados a moldagem de pós por injeção. Dentre estes, apenas o ponto de comutação (em inglês *switchover point*) foi selecionado como crítico para o processo. Este parâmetro controla o momento em que termina a injeção do *feedstock* e passa-se a realizar a etapa de recalque ou contra pressão (em inglês *packing pressure*). Caso o ponto de comutação seja estabelecido abaixo do ideal, a cavidade não é inteiramente completada durante a injeção. De modo contrário, caso o ponto de comutação seja maior que o ideal, ocorre um pico de pressão que comprime o material mais do que o necessário. De acordo com MAETZIG e WALCHER (2002), estas tensões compressivas podem vir a relaxar durante a extração de ligantes, deformando o componente ou até mesmo gerando trincas. A Figura 17 e a Figura 18 apresentam, respectivamente, os gráficos de condição ideal e não ideal, com pico de pressão, propostas por estes autores.

Se expandido o conceito do ponto de comutação para a moldagem por sobreinjeção, acredita-se que o fenômeno torne-se ainda

mais preocupante, uma vez que a injeção do segundo material é realizada contra o primeiro material. Assim o pico de pressão estaria concentrando tensões na interface dos materiais, que é a região crítica do componente. Partindo desta premissa, ainda não comprovada cientificamente, o autor procurou evitar os picos de pressão, observando a injeção nos gráficos de controle da máquina.

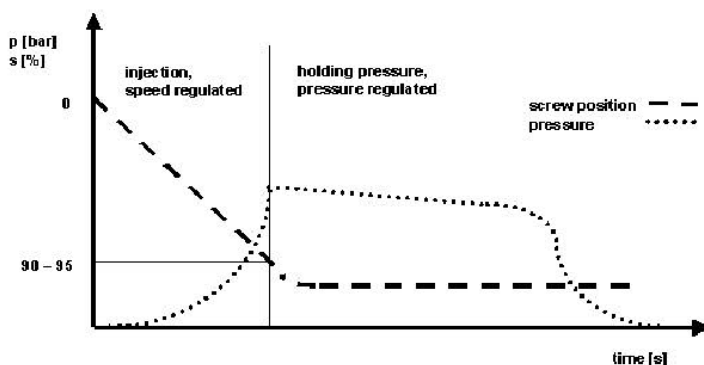


Figura 17 – Gráfico de injeção considerado teoricamente ideal por MAETZIG e WALCHER (2002).

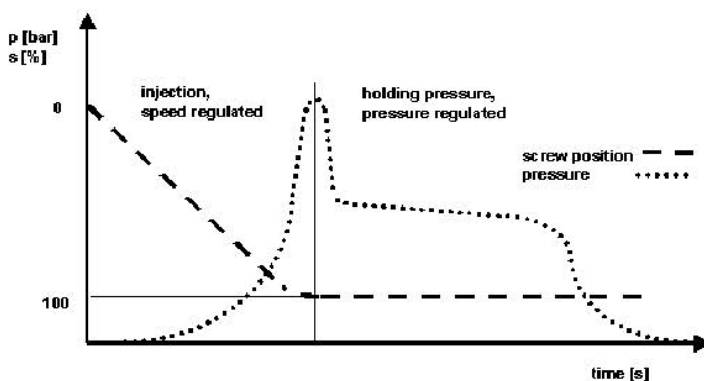


Figura 18 – Gráfico de injeção considerado teoricamente não ideal por MAETZIG e WALCHER (2002) devido ao pico de pressão entre injeção e recalque.

### 3.2.3 Etapas de Extração de Ligantes e Sinterização

A extração de ligantes foi realizada em etapa dupla: remoção química seguida de uma remoção térmica. A extração química tem por objetivo a remoção das ceras, de modo a abrir uma porosidade intercomunicante suficiente para permitir um fluxo contínuo de polímero durante a etapa térmica, assim evitando excesso de pressão no interior do material durante a extração. A etapa química foi realizada em um banho de Hexano líquido aquecido a 60°C durante seis horas.

A etapa térmica foi realizada em duas etapas, primeiramente uma extração térmica e depois a sinterização, utilizando a tecnologia a plasma desenvolvida pelo LabMat-UFSC e descrito em detalhes na patente (MACHADO et al., 2010). Esta tecnologia trabalha em atmosferas de Argônio/Hidrogênio com pressão parcial de 1.0 Torr. As taxas de aquecimento para a extração de ligantes foram 5°C/min até 300 °C, seguido de 0.7°C/min até 500°C e por fim 5.0°C/min até 650°C, onde há uma pré-sinterização por 60 minutos. Após isto há o resfriamento e troca para o forno de alta temperatura também assistido por plasma. Neste forno as taxas foram de 5°C/min e o patamar de sinterização foi estabelecido em 1150°C durante 60 minutos. Importante frisar que os parâmetros de processo foram determinados por Binder, C. em sua tese de doutorado (BINDER, 2009). A Figura 19 e a Figura 20 apresentam os dois tipos de corpos de prova após co-sinterização.

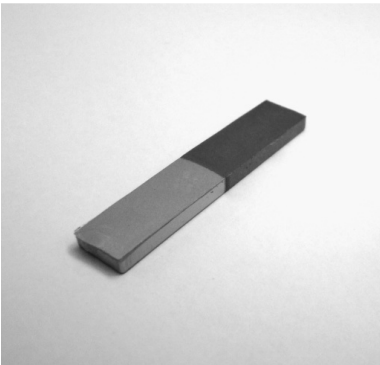


Figura 19 – Corpo de prova do tipo palito multimaterial após sinterização em PADS.

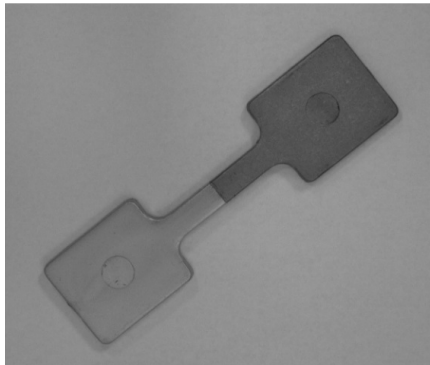


Figura 20 – Corpo de prova do tipo tração multimaterial após sinterização em PADS.

### 3.3 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.3.1 Ensaios de Sinterização em Dilatômetro Diferencial

Os ensaios de sinterização em dilatômetro (Modelo RB 115 - BP Engenharia) foram utilizados para avaliar a compatibilidade de sinterização das ligas a serem estudadas. Os ensaios foram conduzidos individualmente em cada liga e após isto, as curvas comparadas de acordo com as combinações desejadas (Tabela 2). Tendo as curvas sobrepostas, foi possível identificar as dissimilaridades durante as etapas de aquecimento e patamar de sinterização e, além disto, avaliar possíveis temperaturas críticas que possam interferir na união dos materiais.

Antes de colocar as amostras no dilatômetro, estas passaram pelas etapas de extração química e térmica em plasma seguido de uma pré-sinterização em 650°C durante 60 minutos. Os parâmetros do ensaio foram aquecimento a 5°C/min. até 1250°C em atmosfera de 95Ar/5H<sub>2</sub> – mesma composição do ciclo no forno PADS.

#### 3.3.2 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada na seção longitudinal dos componentes, com destaque para a região de interface dos dois materiais. Basicamente os objetivos deste foram:

- Identificar defeitos: foram realizadas metalografias somente com polimento, utilizando alumina, para identificar a presença de defeitos de injeção e/ou sinterização.
- Identificar grafita: foram realizadas metalografias somente com polimento, utilizando alumina, para identificar a presença dos nódulos de grafita no lado de seção autolubrificante. No lado do aço liga espera-se apenas a presença de porosidade residual típica do processo.
- Identificar fases metalúrgicas: foram realizadas metalografias, com ataque químico de uma solução de Nital 2%, para revelar as fases constituintes de cada combinação de materiais. A partir destas análises procurava-se identificar a influência dos elementos de liga na matriz metálica, assim como nos nódulos de grafita e também nas propriedades mecânicas alcançadas.

Os microscópios utilizados para as análises foram um ótico (Leica DM – 4000M) e um eletrônico de varredura (Jeol JSM 6390LV).

### **3.3.3 Ensaios de Dureza**

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em um microdurômetro Shimadzu, seguindo a norma ASTM E-384. As medidas (carga de 0.2 kg) foram feitas na região de interface dos materiais e na forma de perfil, espaçados de 10 $\mu$ m cada em um total de 200 $\mu$ m (100 $\mu$ m para cada lado da interface). O centro da interface foi identificado visualmente.

Com estes ensaios a formação de novas fases microestruturais na região de interface e também a microdureza nesta região de maior concentração de tensão (interface) pode ser analisada qualitativamente e quantitativamente.

### **3.3.4 Perfil de Análise Química via Energia Dispersiva de Raios-X**

Foram realizados perfis de composição química via análises de EDX, acopladas ao microscópio eletrônico de varredura, para avaliar a difusão de silício ao longo da interface. Diferenças de propriedades mecânicas e também a formação de novas fases microestruturais podem ser explicadas pela evolução deste elemento na interface.

### **3.3.5 Ensaios de Tração**

Foram realizados ensaios de tração em uma máquina MTS seguindo a norma *MPFI standard 50*. As propriedades alongamento, tensão de escoamento e tensão máxima foram registradas. A amostragem foi de 10 corpos de prova para cada condição de liga (Tabela 1) e combinação de liga (Tabela 2). As amostras co-sinterizadas foram comparadas com as amostras de um único material, de modo a se caracterizar a qualidade de adesão da interface exposta ao esforço de tração. Pode-se dizer que os ensaios de tração servem como um método de avaliar a co-sinterização das ligas estudadas no presente projeto.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES GERAIS

### 4.1 COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO

As Figura 21a-c apresentam o comportamento de retração dos materiais utilizados no estudo, durante a etapa de sinterização em dilatômetro. Os gráficos são apresentados de acordo com as combinações de materiais dadas na Tabela 2.

Como pode ser visto na Figura 21a, a diferença na variação dimensional entre as ligas **A** (aço Fe-C) e **C** (aço autolubrificante Fe-C-SiC) não é acentuada; isto sugere que este par de materiais pode vir a ser co-sinterizado com sucesso no que se refere ao quesito variação dimensional. Para ambas as ligas metálicas **A** e **C**, a retração de sinterização inicia em torno de 550 °C. Até esta temperatura, basicamente nota-se apenas o efeito da expansão térmica das ligas. Devido a maior solubilidade do carbono na austenita, no aquecimento, ao ser alcançada a temperatura do ponto eutetóide ( $\approx 723$  °C), acelera-se a dissolução do carbono. Em decorrência da formação gradativa de austenita pela dissolução do carbono, verifica-se uma redução na taxa de retração, pois o coeficiente de autodifusão do ferro na fase austenita é menor do que na fase ferrita (diminui a taxa de transporte de massa responsável pela sinterização). Contudo, com o aumento de temperatura vai crescendo novamente a mobilidade atômica e a taxa de retração de ambas as ligas (**A** e **C**) vai aumentando gradativamente. Além disso, a taxa de retração da liga **C**, contendo SiC, sofre um incremento adicional a partir de aproximadamente 900°C, quando a dissociação do SiC se torna efetiva e o Si se dissolve na fase  $\gamma$  no entorno da partículas de SiC em dissociação. O enriquecimento da fase austenita pela dissolução do Si tem como consequência que uma considerável parcela do volume da amostra em sinterização se transforma gradativamente em fase alfa, na qual o coeficiente de autodifusão do ferro é da ordem de 100vezes maior na mesma temperatura.

Apesar das diferenças apontadas no comportamento da variação dimensional entre as ligas **A** e **C**, estas diferenças, em termos de valor total de variação dimensional, ainda parecem aceitáveis para a realização da co-sinterização do par de materiais.

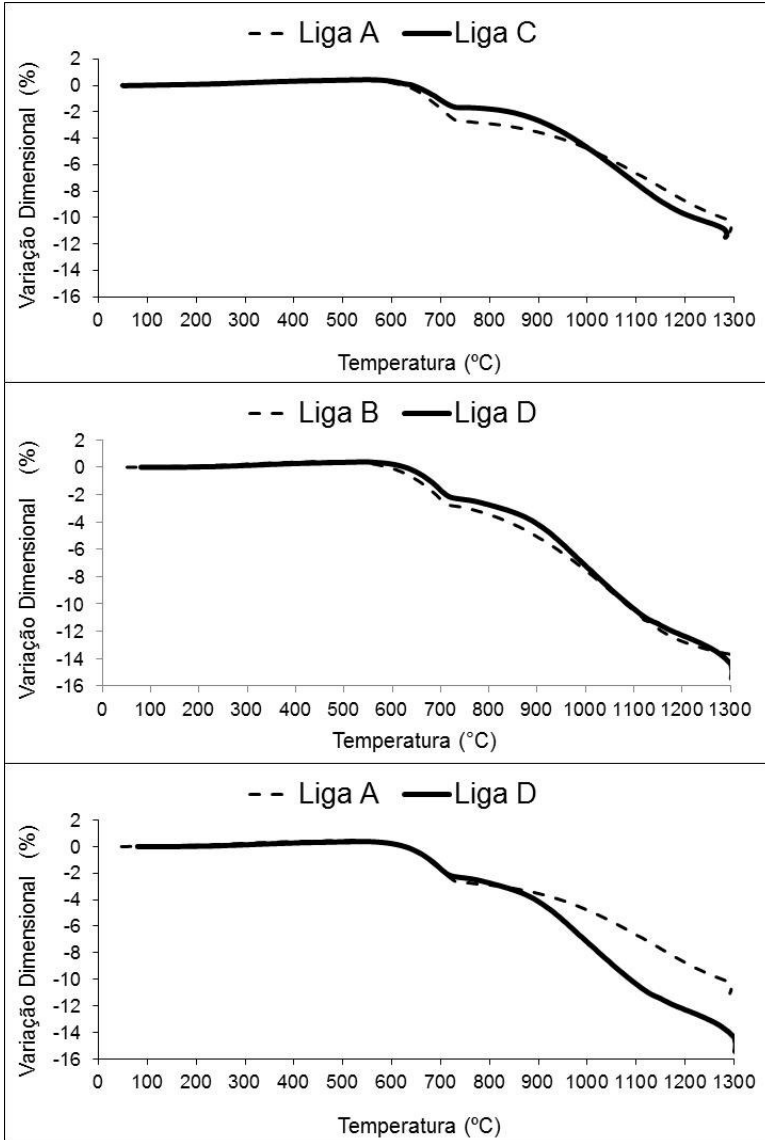


Figura 21 – Gráficos de sinterização em dilatômetro apresentando a retração das ligas em função da temperatura. a) Combinação **2C-MIM I**, composta por Liga **A** + Liga **C**. b) Combinação **2C-MIM II**, composta por Liga **B** + Liga **D**. c) Combinação Liga **2C-MIM III**, composta por Liga **A** + Liga **D**.

A segunda combinação de materiais estudada e denominada **2C-MIM II**, composta pelas ligas **B** (aço liga contendo Fe-C-Ni-Mo) e liga **D** (aço autolubrificante contendo Fe-C-Ni-Mo-SiC), foi discutida baseada nos resultados da Figura 21b.

Os fenômenos observados nestes aços foram similares aos materiais da combinação **2C-MIM I**. O início da sinterização em aproximadamente 550 °C e uma taxa de retração inicialmente levemente menor para a liga autolubrificante (liga **D**) foi observado, no entanto menos pronunciado do que na sinterização do par de ligas **A** e **C**. Uma diferença entre as ligas **B** e **D** foi ainda observada no comportamento da taxa de retração a partir da temperatura em que se torna efetiva a dissociação do carboneto de silício, isto é, próximo aos 900 °C. Neste caso, a diferença nas taxas de retração entre as ligas **B** e **D**, não foi tão pronunciada quanto nas ligas **A** e **C**. Percebe-se na liga **D**, se comparada com a liga **C**, que a presença do elemento de liga Ni que é estabilizador da austenita, contrabalança parcialmente o efeito de estabilização da fase  $\alpha$  do Si, ou seja, a dissolução do Si proveniente da dissociação do SiC resulta agora em menor quantidade de fase  $\alpha$  na temperatura de sinterização do que na liga **C**. Adicionalmente ao descrito acima, deve ser considerado o efeito do elemento de liga molibdênio na matriz ferrosa.

Um ponto de maior diferença observado nos gráficos de sinterização em dilatômetro para as ligas contendo Ni+Mo, foi o valor total de retração (14 a 15%), que é um pouco mais elevado para as estas ligas do que para as com base em Fe-C (11 a 12%). Esta pequena diferença no valor total pode estar associada a um aumento do transporte de massa total durante a sinterização causado pela presença de gradientes químicos, ou seja, a difusão decorrente da força motriz gerada por gradientes de potencial químico. O transporte de massa decorrente desta força motriz se soma ao transporte de massa gerado pela presença de outros potenciais termodinâmicos, como por exemplo, os potenciais decorrentes de tensões de Laplace geradas em função de diferenças nos raios de curvatura no interior do sistema particulado em sinterização. Estes potenciais termodinâmicos levam ao fluxo de átomos por autodifusão no sentido de diminuir estes potenciais, como por exemplo, de pontos onde o raio de curvatura é positivo para pontos onde o raio de curvatura é negativo. Assim, o somatório do transporte de massa ocorrido durante a sinterização é maior para as ligas que possuem Ni + Mo, em relação aquelas que possuem apenas C e Si.

É importante frisar que esta combinação denominada **2C-MIM II** foi a que apresentou a maior sobreposição de curvas e possivelmente em outras palavras, a melhor compatibilidade de materiais. Qualitativamente esta combinação pode ser qualificada como a mais promissora ao sucesso via co-sinterização de compactados ou injetados e pós.

A última combinação avaliada durante o estudo foi denominada **2C-MIM III** e tem seus resultados de sinterização em dilatômetro mostradas na Figura 21c.

Sem dúvidas, esta combinação **2C-MIM III** foi a que apresentou a maior diferença de comportamento de retração em função da temperatura, evidentemente proveniente das grandes diferenças de composição química presentes no aço baixa liga **A** (Fe-C) e aço autolubrificante liga **D** (Fe-C-SiC-Ni-Mo). Sabe-se que a adição de elementos de liga, no caso Ni, Mo, Si e C (via portador SiC) presentes na liga **D**, aumentam os processos difusivos por diferentes mecanismos.

Apesar de considerada a combinação com maiores probabilidades de falha e fracasso durante a co-sinterização devido as diferenças de retração, percebe-se que as mesmas iniciam consideravelmente apenas a partir de aproximadamente 900 °C. Uma vez que a sinterização teve seu início por volta de 550 °C existe um intervalo extenso de 350 °C que poderia ser suficientemente grande para formar continuidade de matéria e evitar defeitos, principalmente, de interface.

Por fim, a Figura 22 apresenta o gráfico de diferenças de variação dimensional (ex:  $\Delta\varepsilon_{2C-MIM I} = \varepsilon_{\text{liga A}} - \varepsilon_{\text{liga C}}$ , onde  $\varepsilon$  é a variação dos materiais individuais) entre as combinações em função da evolução da temperatura. Com estes gráficos é possível identificar numericamente o quanto e em que intervalo de temperatura os aços estão com diferenças de comportamento durante a sinterização. Observa-se que para as combinações **2C-MIM I** e **2C-MIM II** os valores não ultrapassam uma diferença de 1.5%, enquanto que para a combinação **2C-MIM III** está diferença chega próximo a 4.5%. Portanto, pode vir a não ser nenhuma surpresa a presença de trincas, empenamentos e propriedades mecânicas comprometidas para esta combinação **2C-MIM III** após a etapa de sinterização.

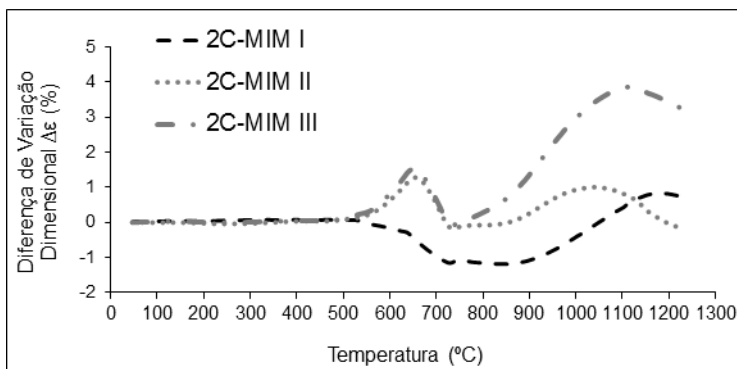


Figura 22 – Diferença de retração para cada combinação de ligas em função da temperatura.

Até o momento da tecnologia, não existe nenhuma técnica que possa afirmar a presença destas trincas de acordo com o nível de diferença de retração. SIMCHI et al. (2005) introduziram uma técnica comparativa chamada de *Apparent Co-sintering Index* (ACSI) que estima a compatibilidade de sinterização de dois materiais para o processo de co-sinterização, porém sem prever a presença de defeitos e sim apenas avaliando as propriedades extraídas das curvas de sinterização em dilatômetro.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES CO-SINTERIZADAS

A qualidade de componentes co-sinterizados pode ser avaliada primeiramente através da caracterização da interface entre os dois materiais combinados. Em curtas palavras, o sucesso na co-sinterização é atingido quando obtido uma interface sólida, isenta de defeitos. A presença destes pode vir a acarretar uma série de problemas para o componente durante sua aplicação, sendo a principal e mais comum, a queda na resistência mecânica. Estas falhas no processo podem ser resumidas a trincas, bolhas de ar aprisionadas na interface e empenamentos, sendo estes originários de diversas causas de materiais e/ou processamento.

A forma mais simples de identificar estes defeitos é observando a seção longitudinal de junção dos materiais, somente polidas (sem a utilização de reagentes químicos para a visualização de fases). Além de revelar possíveis defeitos, esta técnica permite avaliar a porosidade remanescente em cada material e particularmente para os aços

sinterizados autolubrificantes, permite observar a presença e quantidade de lubrificante sólido (grafita) disperso na matriz ferrosa.

Assim sendo, as Figura 23a-c apresentam a área de interface dos componentes multimateriais co-sinterizados nas diferentes combinações de ligas metálicas descritas na Tabela 2.

O processo pôde ser considerado bem sucedido, uma vez que defeitos não foram encontrados ao longo de toda a linha de junção dos materiais (setas). Acredita-se que a boa qualidade de interface está relacionada diretamente ao fato do comportamento de sinterização ser bastante similar entre os aços baixa liga e autolubrificantes, já descritos anteriormente no estudo de sinterização assistido por dilatômetro. A presença de apenas 2% massa de SiC de um lado dos materiais em relação ao outro pouco altera o comportamento de sinterização, mesmo com a formação dos depósitos de grafita em alta temperatura.

Até mesmo para a combinação **2C-MIM III** (Fe-C com Fe-C-Ni-Mo-SiC), a qual apresentou a maior diferença entre a retração dos dois componentes durante o aquecimento (cerca de 4.5% em alta temperatura), como mostrado na Figura 22, não foram observados defeitos. As falhas não foram encontradas provavelmente devido às características de sinterização do pó de ferro carbonila. Retomando os comentários realizados nos gráficos de sinterização em dilatômetro, percebe-se que a sinterização do ferro carbonila (Liga **A** - Figura 21a) inicia em torno de 550 °C e que as diferenças de retração em relação entre as ligas **A** e **D** iniciam com maior severidade após cerca de 900 °C. Isto significa que existe um intervalo de sinterização, de aproximadamente 350 °C, onde o comportamento de retração de ambas as ligas é praticamente idêntico e, possivelmente, o suficiente para a formação dos *necks* de sinterização entre partículas de pó e crescimento destes, via difusão. Portanto, a hipótese sugerida é que no momento em que o comportamento de sinterização das ligas passa a ser diferente com um maior grau de severidade, as ligações entre partículas já estão bastante evoluídas, assim como o grau de continuidade de matéria em relação a estrutura particulada inicial a verde. Além disto, todos os componentes passam por um patamar de pré sinterização a 650 °C após a etapa de extração de ligantes. Esse patamar tem por função apenas dar resistência mecânica suficiente às peças para ao manuseio durante a troca de forno de extração de ligantes para o de sinterização. Possivelmente este patamar poderia estar contribuindo ainda mais para a ausência de defeitos nos componentes co-sinterizados, uma vez que a 650 °C o comportamento das ligas **A** e **D** são bastante similares.

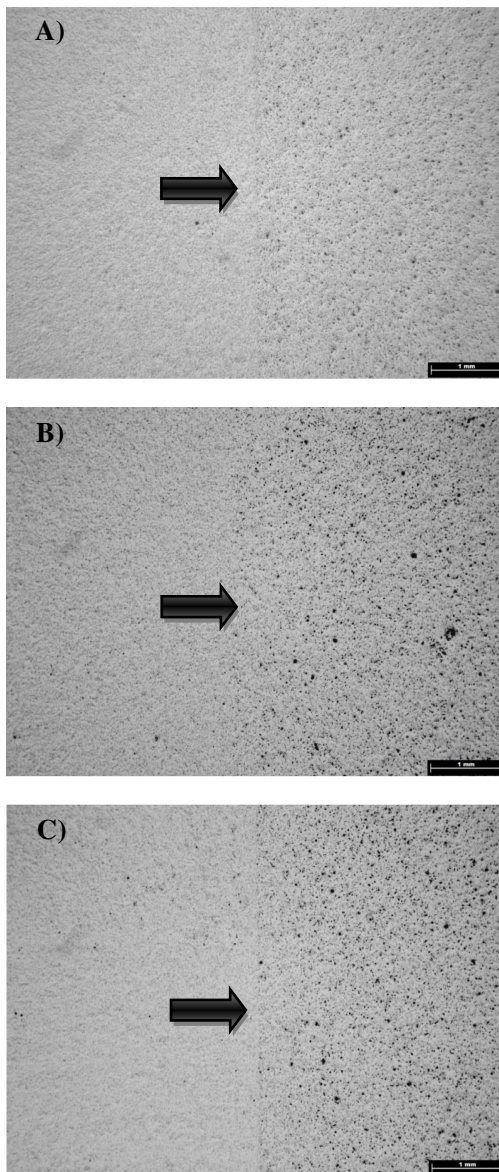


Figura 23 – Interface das amostras co-sinterizadas de diferentes aços liga + aços autolubrificantes. a) Combinação **2C-MIM I**, composta por Liga **A** + Liga **C**. b) Combinação **2C-MIM II**, composta por Liga **B** + Liga **D**. c) Combinação Liga **2C-MIM III**, composta por Liga **A** + Liga **D**.

Um método possível de confirmação para a hipótese acima seria a sinterização de alguns componentes até a temperatura de 850 °C e então observação da continuidade de matéria na interface, via microscópio eletrônico de varredura.

Em relação a porosidade residual em cada aço, percebe-se que nos aços baixa liga a quantidade e tamanho de poros é bastante reduzida e praticamente indistinguível por microscopia ótica de baixa magnificação. Já a presença de porosidade nos aços autolubrificantes merece maior atenção e uma análise mais completa, uma vez que tanto os poros como os nódulos de grafita (como mostrado na Figura 12 da revisão bibliográfica) aparentam uma coloração em tons escuros.

O método analítico mais comum para avaliar a porosidade de um material sinterizado é via medição de densidade. Porém para os aços autolubrificantes a medida de densidade é algo não útil, uma vez que estes aços possuem dispersos pela matriz metálica os nódulos de grafita que possuem baixa densidade e acabam por reduzir a densidade global do material. Em vista deste fato, um possível método para quantificar porosidade seria utilizando análise de imagens e princípio de exclusão por tamanho (poros são menores que os nódulos), fato que acabou não sendo realizado nesta dissertação pela dificuldade em abrir a porosidade das amostras co-sinterizadas em ambos os lados da seção.

As mesmas amostras da Figura 23a-c foram também atacadas com reagente químico Nital para revelar as fases presentes em cada aço e avaliar uma possível alteração microestrutural nas interfaces, onde ocorre a difusão de silício de um lado para o outro.

A Figura 24 apresenta a microestrutura da combinação **2C-MIM I**, contendo os aços Fe-C (Liga **A**) e Fe-C-SiC (Liga **C**). Os constituintes metalúrgicos presentes nesta combinação de materiais foram basicamente uma mistura de ferrita e perlita. Como pode ser visto na seção com aumento de magnificação, a quantidade de perlita no aço autolubrificante (liga **C**) é um pouco mais elevada que do aço ao carbono (liga **A**). Provavelmente durante os estágios iniciais de dissociação do carboneto de silício, por volta dos 900 °C, certa quantidade de carbono é dissolvida no ferro, aumentando assim a parcela deste elemento na matriz e obviamente, favorecendo a uma maior quantidade de perlita no aço autolubrificante.



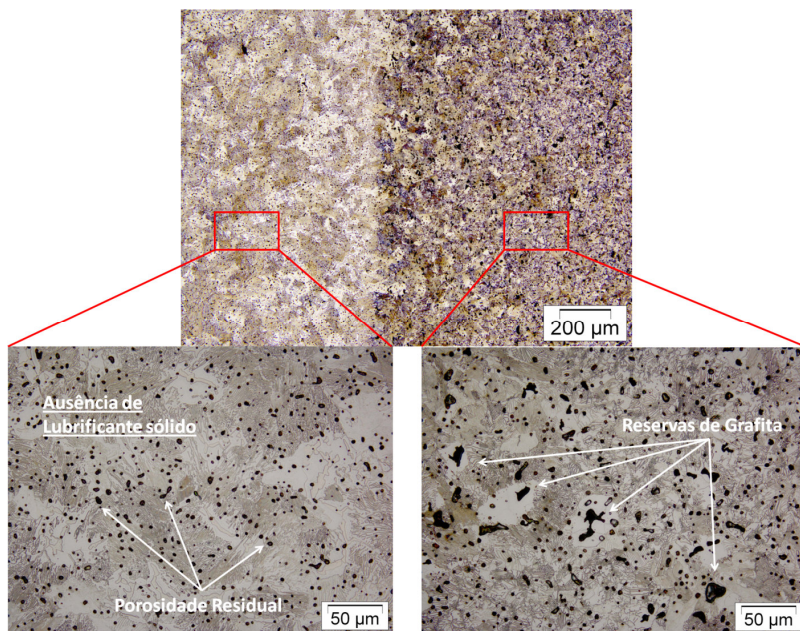


Figura 24 – Interface da combinação **2C-MIM I** após ataque químico com Nital 2%. Em maior magnitude no lado esquerdo o aço baixa liga **A** e no lado direito o aço autolubrificante **C**.

Nota-se ainda que próximo da interface **2C-MIM I**, no lado esquerdo referente ao aço baixa liga, existe uma região com aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  que, aparentemente, apresenta uma maior quantidade de ferrita do que se comparado as regiões mais afastadas da interface. A difusão de silício de um lado para o outro da interface poderia explicar esta maior quantidade de ferrita bem próximo a interface, uma vez que o Si é estabilizador da fase alfa.

A segunda combinação de materiais denominada **2C-MIM II** têm seu resultado metalográfico exposto na Figura 25. Uma variação grande em termos de microestrutura é observada se comparado com a combinação **2C-MIM I**. Tanto o aço autolubrificante quanto o aço baixa liga apresentaram uma mistura de perlita + bainita + martensita ao invés da estrutura ferrítica + perlítica encontrada anteriormente para as outras duas ligas. Esse resultado é explicado pelo efeito dos elementos de liga, em maior quantidade, no deslocamento da curva do diagrama TTT típica de aços. Com uma maior quantidade de elementos, a curva TTT é normalmente deslocada para a direita favorecendo cineticamente a

formação das fases bainita ou, ainda, até a martensita mesmo sob taxas de resfriamento bastante lentas como as aplicadas no forno a plasma. Provavelmente se aplicadas taxas de resfriamento maiores, como as de um tratamento de *sinterhardening*, as matrizes seriam completamente martensíticas.

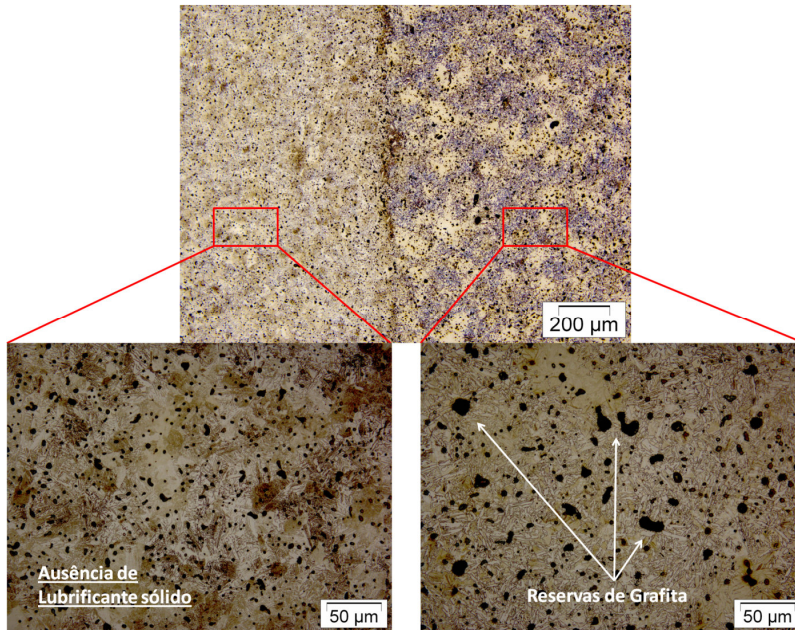


Figura 25 – Interface da combinação **2C-MIM III** após ataque químico com Nital 2%. Em maior magnitude no lado esquerdo o aço baixa liga **C** e no lado direito o aço autolubrificante **D**.

Um detalhe interessante é a formação da martensita em regiões mais localizadas (ilhas). Como Mo e Ni foram adicionados via pós elementares, ambos apresentam dificuldade de se homogeneizarem rapidamente por toda a matriz ferrosa, principalmente o Mo que possui menor coeficiente de difusão. Assim, as áreas de maior e menor concentração destes elementos possuem seus respectivos diagrama TTT locais e conseqüentemente, as de menor concentração devem, via de regra, formar perlita/bainita enquanto que as de maior concentração a martensita. Acredita-se que as regiões martensíticas são bastante

próximas as partículas de Mo, onde existe uma alta concentração de elementos de liga, o que favorece a transformação martensítica.

Outro fenômeno interessante observado na liga autolubrificante **D** da combinação **2C-MIM II** é a dificuldade em se diferenciar poros de nódulos de grafita. Sabe-se que o elemento Mo ao se difundir no ferro deixa uma porosidade residual relativamente grande devido ao seu tamanho atômico, ou em outras palavras, ao se movimentar pelos planos cristalinos os átomos de Mo deixam para trás vacâncias na rede. Estas vacâncias acabam se agrupando, na forma de poros secundários, em uma tentativa de reduzir a energia livre e tornar o sistema mais estável. Estes poros acabam remanescendo no material no formato de poros secundários após a sinterização devido ao seu tamanho relativamente grande. Assim, o aço autolubrificante **D** possui além dos nódulos de grafita com raio em torno de 20  $\mu\text{m}$  os poros com dimensões maiores, que muitas vezes impedem a real determinação de um ou outro via microscopia ótica.

Mais um fator que contribui para a difícil identificação dos nódulos é a não presença do anel ferrítico ao redor da grafita. Durante o resfriamento a região ferrítica acaba se transformando igualmente em bainita ou martensita pelas mesmas questões cinéticas envolvendo o diagrama TTT que foram relatadas anteriormente.

Para esta combinação **2C-MIM II**, apresentada na Figura 25, nota-se a presença de uma camada de difusão diferente na interface entre aço autolubrificante e aço baixa liga. A princípio a única diferença nesta região seria a concentração de silício, um pouco mais reduzida que no aço autolubrificante. Pelas técnicas disponíveis para o presente trabalho não foi possível identificar o que seria esta fase intermediária. A possibilidade de serem carbonetos ligados foi logo descartada pela dureza relativamente baixa desta região frente as regiões de martensita, por exemplo. Um estudo mais específico em termos de difusão entre os materiais poderia esclarecer esta possível nova fase.

Por fim a microestrutura da combinação **2C-MIM III**, que apresenta o maior gradiente de composição química de um lado para o outro da seção, é dada na Figura 26. Como era de se esperar, as microestruturas obtidas seriam como a de seus respectivos aço liga **A** e aços autolubrificante **D**, ou seja, ferrita + perlita e perlita + bainita + martensita + nódulos de grafita.

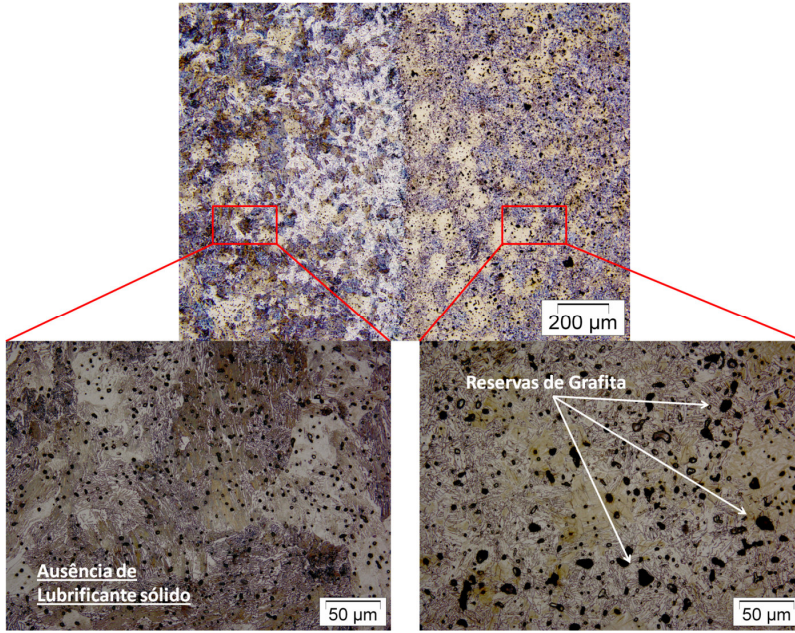


Figura 26 – Interface da combinação **2C-MIM III** após ataque químico com Nital 2%. Em maior magnitude no lado esquerdo o aço baixa liga A e no lado direito o aço autolubrificante F.

Por ser a combinação de materiais com maior gradiente de composição química, esperava-se encontrar uma microestrutura relativamente complexa na região de interface, fato que surpreendentemente não foi observado. Possivelmente a lenta difusão e homogeneização de níquel e molibdênio pouco influenciou na formação de novas fases próximas a interface. Apenas, mais uma vez, uma maior quantidade de ferrita na interface foi observada, muito provavelmente devido a estabilização com Si oriundo da dissociação do SiC .

Considerando as variadas microestruturas obtidas para cada combinação estudada no presente trabalho, esperava-se também certo gradiente de propriedades mecânicas. A Figura 27 apresenta os perfis de dureza ao longo da interface das amostras co-sinterizadas em diferentes combinações de materiais, onde o lado esquerdo da figura representa os aços baixa liga enquanto que o direito os aços autolubrificantes. Além de mostrar como varia a dureza do aço baixa liga para o aço

autolubrificante, estas análises também servem para identificar uma possível formação de fases diferenciadas na região de interface.

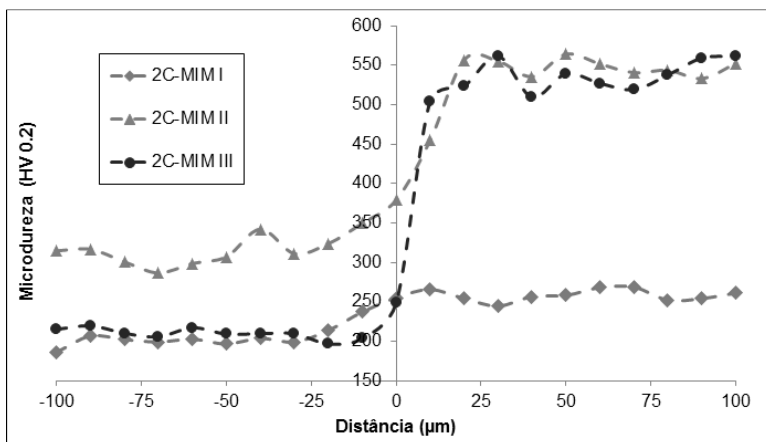


Figura 27 – Perfil de dureza Vickers na região de interface das três combinações testadas neste estudo. O lado esquerdo refere-se aos aços baixa liga enquanto o lado direito aos aços autolubrificantes.

Observando o lado esquerdo da Figura 27, nota-se que a liga **A**, presente nas combinações **2C-MIM I** e **2C-MIM III**, apresentou valores na faixa de 200-250HV. Já para a liga **C**, presente na combinação **2C-MIM II** e que contém Ni e Mo, os valores de dureza foram consideravelmente aumentados para em torno de 300-350HV. Isto se deve ao fato de os elementos não estarem somente influenciando no processo de aumento de dureza por solução sólida, mas sim principalmente, pelo fato de ocorrerem as transformações de fase gerando bainita e martensita.

Quando observado o lado direito do gráfico da Figura 27, referente aos aços autolubrificantes, percebe-se um aumento de dureza frente aos seus respectivos aços liga. Obviamente, a combinação **2C-MIM III** apresentou a maior diferença de dureza de um lado para o outro, devido as diferenças químicas e microestruturais entre os seus aços baixa liga e autolubrificante. Com exceção da combinação **2C-MIM III**, as demais apenas diferem quimicamente entre si pela presença do SiC no teor de 2% em massa. Como já descrito em trabalho anterior (BINDER et al., 2010), o silício dissociado do carboneto difunde na matriz ferrosa levando a um aumento dos valores de dureza.

Dois efeitos metalúrgicos podem estar associados a este aumento de propriedade:

- O silício endurece a matriz ferrosa por solução sólida. De acordo com Thelnig (1984), o silício aumenta consideravelmente a dureza da ferrita se presente em concentrações de até 5% em massa.
- O enriquecimento da matriz ferrosa com silício desloca a curva do diagrama TTT dos aços para a direita, no sentido de aumentar a durabilidade (COLPAERT, 2008). Isto pode levar a diferentes constituintes metalúrgicos durante o resfriamento e consequentemente, a diferentes níveis de dureza. Se mais de um elemento de liga está adicionado ao aço, como no caso da liga **D** presente nas combinações **2C-MIM II** e **2C-MIM III**, as chances de se obter martensita devem ser consideradas. Em curtas outras palavras, a dissolução do silício nos aços autolubrificantes estaria modificando a temperabilidade destes materiais.

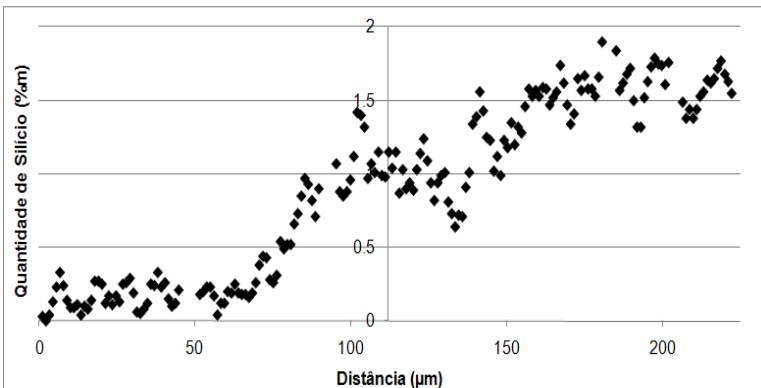


Figura 28 – Perfil de análise química na região de interface da amostra **2C-MIM I** demonstrando a difusão do elemento Si na matriz ferrosa.

A Figura 28 apresenta um perfil de difusão química do silício na amostra **2C-MIM I**, medido via espectrometria de raios X, ao longo da interface entre aço liga **A**, a esquerda, e aço autolubrificante liga **C**, a direita. O gráfico mostra que a concentração de Si no lado autolubrificante está na faixa de 1,5% em massa. Este valor está de acordo com o esperado para 2% em massa de SiC, uma vez que o SiC possui cerca de 70% em massa de silício. Além disto, este gráfico



permite considerar que a dissociação do carboneto foi praticamente completa, uma vez que todo o silício foi parar na matriz metálica.

#### 4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS NO ENSAIO DE TRAÇÃO

Ao se discutir as propriedades mecânicas de componentes multimateriais é razoável esperar que ao se tracionar o conjunto o comportamento seja similar ao de um dos materiais, hipoteticamente, o de menor resistência.

Assim, os testes realizados neste estudo foram sempre comparados com as propriedades mecânicas dos materiais individuais, ou seja, ao ensaiar as amostras **2C-MIM I**, estas foram comparadas com amostras simples da liga **A** e da liga **C**. A proximidade dos resultados entre multimaterial e simples material permite sugerir a ausência de defeitos nos componentes co-sinterizados e uma boa qualidade de processo.

A Figura 29 apresenta os resultados médios da propriedade de tensão máxima ( $\sigma_{\text{máx.}}$ ), para um grupo de 10 amostras ensaiadas por condição estudada neste trabalho.

A adição de elementos de liga, no caso Ni+Mo, aumenta a resistência tanto dos aços baixa liga ( $\sigma_{\text{máx. Liga A}} < \sigma_{\text{máx. Liga B}}$ ) quanto dos aços autolubrificantes ( $\sigma_{\text{máx. Liga C}} < \sigma_{\text{máx. Liga D}}$ ). Como já explicado anteriormente, a adição de elementos de liga promove o endurecimento por solução sólida e também alterações quanto aos constituintes metalúrgicos obtidos, como por exemplo, para a liga **B** a formação de bainita/martensita mesmo sob taxas de resfriamento lentas (microestrutura apresentada na Figura 25). No caso particular dos aços autolubrificantes, o aumento de resistência é ainda maior comparado aos respectivos aços baixa liga, uma vez que há ainda a dissolução do silício proveniente do SiC na matriz ferrosa.

Para as amostras co-sinterizadas, o esperado em termos de tensão máxima seriam valores iguais aos dos aços baixa liga. Surpreendentemente as combinações **2C-MIM I** e **2C-MIM III** apresentaram valores médios superiores aos seus respectivos materiais de menor resistência (aço liga **A**). A combinação **2C-MIM II** foi a única que apresentou tensão máxima similar ao aço de menor resistência (liga **B**).

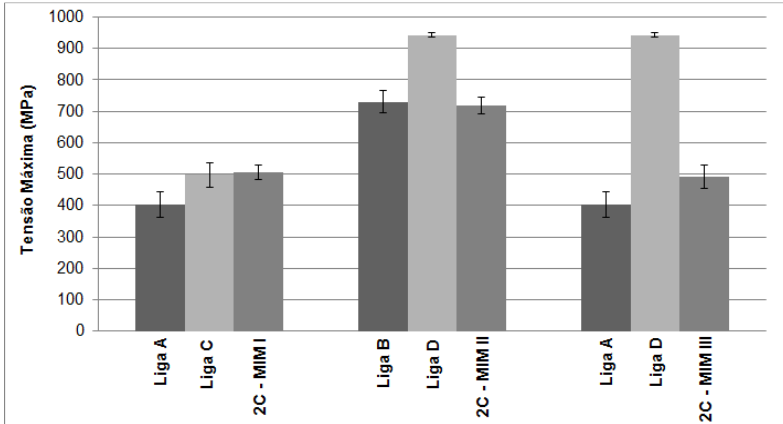


Figura 29 – Tensão máxima para os aços baixa liga, autolubrificante e componentes co-sinterizados.

A Figura 30 apresenta os resultados de tensão de escoamento ( $\sigma_{Esc.}$ ) para todos os ensaios realizados. Novamente o efeito dos elementos de liga e também do silício, no caso dos aços autolubrificantes, é observado sob o aumento da resistência dos materiais ao escoamento plástico. No caso das amostras co-sinterizadas o comportamento foi o mesmo observado na propriedade de tensão máxima, ou seja, o componente multimaterial escoou em tensão maior que seu respectivo material mais fraco. Para a combinação **2C-MIM II**, que havia demonstrado o efeito esperado na tensão máxima, o resultado agora foi mais surpreendente. A priori o co-sinterizado **2C-MIM III** escoou com tensão igual ao seu material mais resistente, a liga **D**.

Os resultados de alongamento ( $\epsilon$ ) são apresentados na Figura 31. O aumento de resistência mecânica leva a certa redução de ductilidade dos materiais, gerando um menor alongamento a fratura. Comparando por blocos, a liga **C** apresentou uma grande variação de valores, porém com o alongamento similar a liga **A**. Já as ligas **B** e **D** apresentaram valores muito próximos entre si, porém bem reduzidos frente às ligas anteriores com menor concentração de elementos de liga. Essa queda em maior intensidade para as ligas **B** e **D** pode ser atribuída a formação da microestrutura contendo bainita/martensita, que reduz a ductilidade dos materiais frente a uma estrutura perlítica/ferrítica.

Para os componentes multimateriais o comportamento do alongamento foi igual para todas as situações, ou seja, menor que de



ambos os materiais combinados. O efeito previsto era de que o alongamento fosse similar ao de seus materiais e não inferior.

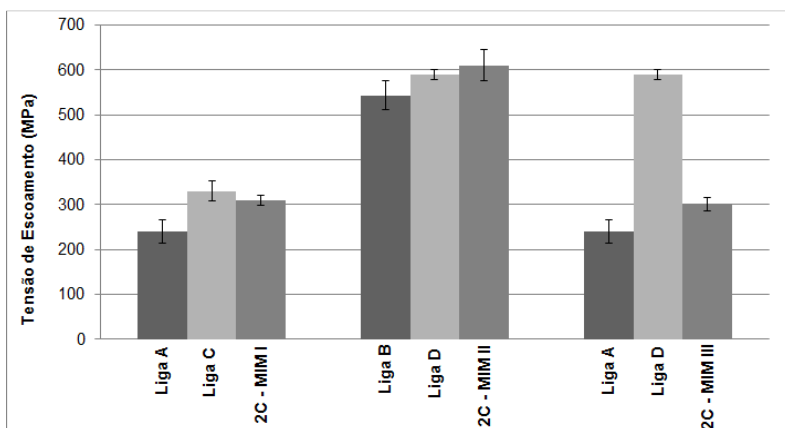


Figura 30 - Tensão de escoamento para os aços baixa liga, autolubrificante e componentes co-sinterizados.

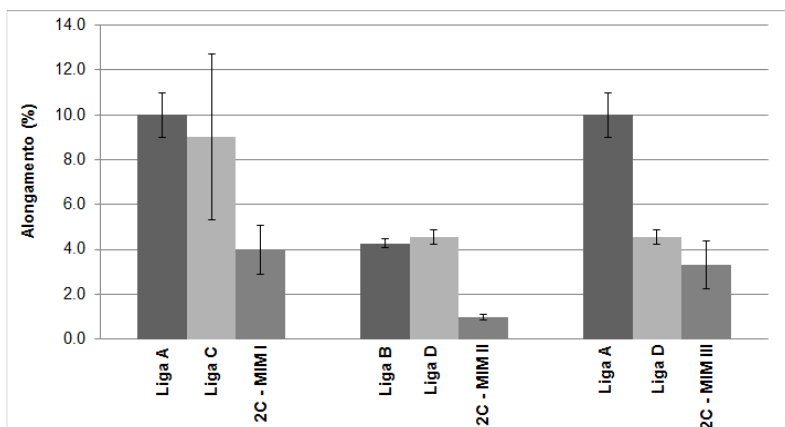


Figura 31 - Alongamento para os aços baixa liga, autolubrificante e componentes co-sinterizados.

As Figura 29, Figura 30 e Figura 31 serviram para mostrar os resultados obtidos no ensaio de tração para as ligas individuais e seus respectivos componentes co-sinterizados. A princípio, as combinações

**2C-MIM I** e **2C-MIM III** apresentaram o mesmo comportamento durante o carregamento, ou seja, ambas rompendo com tensão máxima levemente superior a do material mais fraco (liga **A** – Fe+C) e com queda no alongamento. Já a combinação **2C-MIM II** cumpriu o esperado rompendo com tensão máxima igual a do seu respectivo material mais fraco (liga **B** – Fe+C+Ni+Mo), porém também apresentando forte queda na propriedade de alongamento à fratura.

Assim, três conclusões são abstraídas dos resultados de tração das amostras multimateriais:

- a) Provavelmente não há defeitos críticos nas amostras co-sinterizadas, uma vez que as propriedades mecânicas ficaram elevadas em termos de resistência;
- b) Ocorre redução de ductilidade dos materiais quando co-sinterizados, ou seja, deformam menos antes de fraturar;
- c) As combinações **2C-MIM I** e **2C-MIM III**, que possuem a liga **A** como aço liga, apresentam tensão máxima superior ao previsto para a liga **A**.

Antes de tentar explicar o que está acontecendo em cada amostra co-sinterizada é interessante observar também onde ocorreu a fratura. A tabela 3 apresenta o local e frequência de ruptura dos 10 corpos de prova ensaiados para cada combinação de materiais.

Tabela 3 – Local de incidência das fraturas das amostras co-sinterizadas e a frequência que estas ocorreram na mesma localidade.

<b>Combinação</b>	<b>Local de Maior Incidência de Fraturas</b>	<b>Frequência de Incidência no Local</b>
2C-MIM I	Liga A	70%
2C-MIM II	Interface	100%
2C-MIM III	Liga A	70%

Para as combinações **2C-MIM I** e **2C-MIM III** as fraturas ocorreram em sua maioria fora da interface (cerca de 10 mm da mesma) no lado do material mais fraco, a liga **A**. Os 30% restantes romperam na região de interface. Já para a combinação **2C-MIM II** todas as fraturas ocorreram na região da interface. Portanto, pode-se assumir que a liga **A** controla a fratura das amostras **2C-MIM I** e **2C-MIM III**, enquanto que

a interface controla a falha dos componentes **2C-MIM II**. Deste modo, cada uma será analisada separadamente nos tópicos abaixo.

#### **4.3.1 Modo de Fratura: Combinação 2C-MIM I e 2C-MIM III**

Antes de explicar como estão falhando as amostras **2C-MIM I** e **2C-MIM III** é importante lembrar que as fraturas ocorreram, em sua maioria, no lado do aço liga **A** (Fe-C), sob reduzida deformação plástica e elevada resistência mecânica (maior que o esperado para a liga mais fraca **A**). A partir desta premissa, decidiu-se analisar intrinsecamente o material mais fraco, no caso a liga **A**.

Um conceito bastante simples de explicar o motivo de um material romper em tensões mais elevadas do que o usualmente esperado seria imaginar que, por algum motivo, este material realmente encontra-se mais resistente. Estando o mesmo mais resistente não seria surpresa nenhuma este apresentar menor alongamento, fato também observado nestas amostras **2C-MIM I** e **2C-MIM III**.

Para que este fenômeno esteja acontecendo algum dos cinco mecanismos de endurecimento abaixo devem ter se pronunciado em maior intensidade durante o processamento e/ou uso das amostras:

- a) Solução sólida;
- b) Precipitação de elementos de segunda fase;
- c) Encruamento;
- d) Alteração do tamanho de grão;
- e) Transformação de fase;

Procurando verificar se existe diferença no material mais fraco foram realizados alguns perfis de dureza no aço liga **A** em regiões distantes, próximas e afastadas do ponto de co-sinterização. A Figura 32 apresenta um desenho esquemático de como foram realizados estes ensaios. A linha inteira refere-se a região próxima da interface enquanto a linha tracejada a região fora da interface co-sinterizada. Para realização destes ensaios as amostras foram lixadas na direção longitudinal.

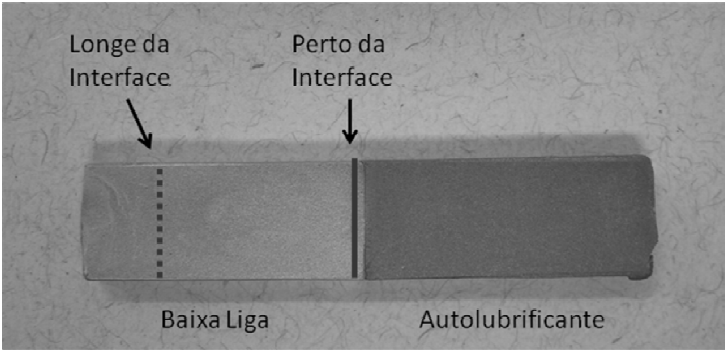


Figura 32 – Esquema de como foram realizados os ensaios de dureza perto e longe da interface das amostras co-sinterizadas.

A Figura 33 apresenta os resultados de perfil de dureza para a amostra **2C-MIM I**, referente ao material Liga A. Com estes perfis de dureza, duas tendências de resultados foram identificadas:

- Existe diferença de dureza perto da interface e longe da interface.
- Na região longe da interface existe diferença de dureza das bordas (pontos 1-2 e 17-18) para o centro do material (pontos 8-9). Nas bordas a dureza é relativamente similar a da região perto da interface.

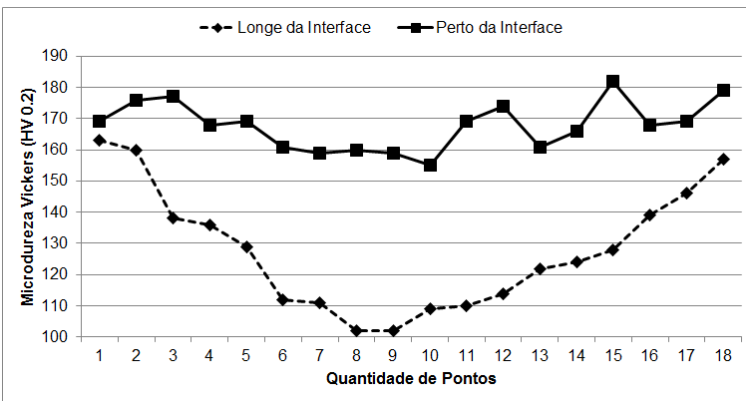


Figura 33 – Resultados de dureza das regiões próximas e distantes da interface da amostra **2C-MIM I**.

A diferença de dureza entre as regiões próximas da interface e fora dela é explicada pela difusão volumétrica de silício e carbono da composição autolubrificante para o aço baixa liga, conforme já comentado anteriormente durante a análise das interfaces no capítulo 4.2. Esta informação sozinha seria suficiente para explicar o motivo de este material romper fora da interface, como observado para as combinações **2C-MIM I** e **2C-MIM III**. O processo de falha, neste caso, seria basicamente o início do escoamento em planos atômicos nas regiões longe da interface (de menor dureza), com conseqüente redução de área nesta localidade (empescoçamento) e por fim a fratura.

Porém, este efeito de endurecimento provocado pela difusão de Si e C não explica o motivo destas combinações estarem rompendo com tensão superior a do material mais fraco, no caso liga **A**. De maneira contrária, as diferenças de dureza na região afastada da interface, ou seja, entre a borda e o centro do material no ponto longe da interface, poderiam sim explicar porque os materiais estão rompendo em tensão superior ao esperado para a Liga **A**. Uma vez que a superfície está mais dura que o núcleo, poderia haver restrição a deformação na superfície, aumentando a resistência local à fratura e possivelmente reduzindo o alongamento de todo o componente.

Tendo observado que existem diferenças de propriedades na superfície em relação ao núcleo do material, procurou-se realizar ensaios metalográficos para identificar qual dos cinco mecanismos de endurecimento citados anteriormente estaria atuando superficialmente nas regiões afastadas da interface. As Figura 34a e Figura 34b apresentam, respectivamente, a microestrutura do núcleo e da superfície da amostra **2C-MIM I** na posição afastada da interface. A comparação destas microestruturas permite identificar a presença muito maior de perlita na superfície do que no núcleo. Em outras palavras, uma maior quantidade de perlita nesta região de superfície significa que a concentração de Carbono ali é mais elevada do que no núcleo. Portanto, o fator que elucida a maior dureza superficial está relacionado a entrada de carbono na superfície e precipitação de perlita.

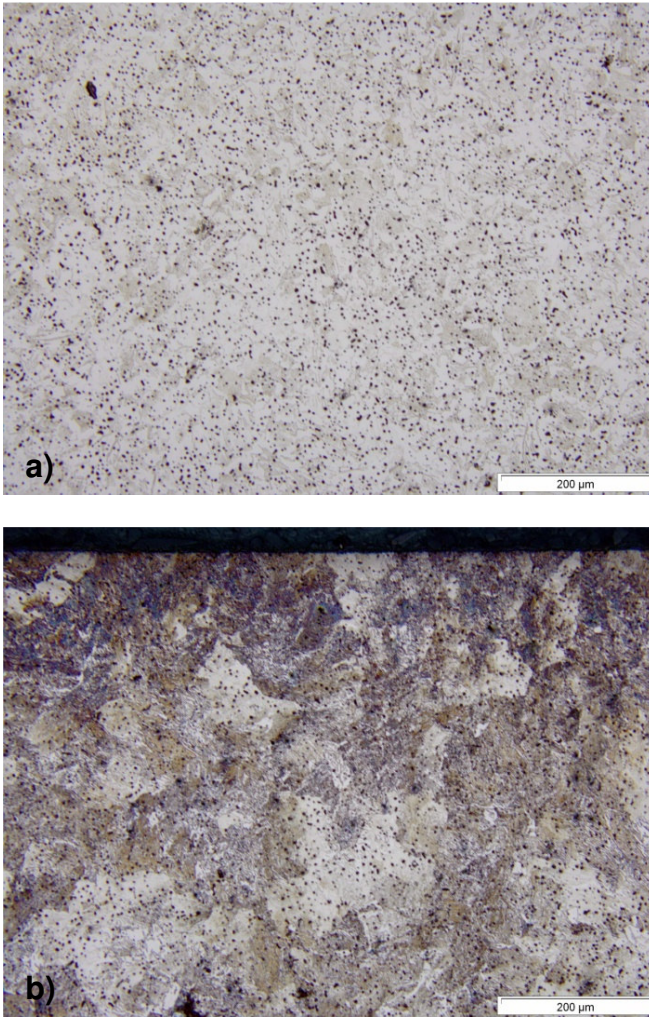


Figura 34 – Microestrutura do aço liga **A** na combinação **2C-MIM I**. a) região do centro da peça apresentando pouca perlita. b) região da superfície da peça apresentando mais perlita que o núcleo.

A origem deste Carbono, que é ponto chave para este aumento de resistência, está sugerida de forma esquemática na Figura 35. Primeiramente é importante lembrar que os aços autolubrificantes são “ricos” em grafita livre, ou seja, fontes de Carbono. Uma vez que o processo de sinterização ocorre em alta temperatura e no caso particular

do processo a plasma em vácuo, este Carbono livre está favorável a evaporação devido a baixa pressão de vapor do elemento C. Além deste fenômeno, a grafita está susceptível a reações com o Hidrogênio e Oxigênio da atmosfera de sinterização formando metano e monóxido de carbono, respectivamente.

Assim, durante a sinterização, as peças dentro do forno podem permanecer expostas a um potencial químico de carbono mais elevado do que aquele presente no aço baixa liga, ocorrendo carbonetação superficial via fase gasosa. Se o fluxo de gás fosse alto a pressão parcial das fases gasosas contendo carbono (CO, CH<sub>4</sub>, vapor de C) se manteria baixa devido a constante remoção via bomba de vácuo e, possivelmente, seria observado uma maior descarbonetação do aço autolubrificante. Como o fluxo utilizado no forno PADS é baixo (0.5 l/min), não se observa significativa descarbonetação do componente autolubrificante, pois a renovação da atmosfera é muito pequena. Em resumo, o potencial químico de carbono na atmosfera durante a sinterização se encontra levemente acima do valor de equilíbrio para a liga **A**, promovendo a cementação de uma camada superficial. No entanto, um empobrecimento (descarbonetação) da camada externa da liga autolubrificante não é observado, pois esta possui reservatórios de carbono dispersos no seu volume.

Deste modo, acredita-se que o transporte de carbono via fase gasosa explica a maior quantidade de perlita na camada de superfície do aço liga **A** e, obviamente, do aumento das propriedades mecânicas superficiais do mesmo. Como consequência, têm-se os componentes co-sinterizados **2C-MIM I** e **2C-MIM III** rompendo com tensão mais alta que do material mais fraco, no caso a liga **A**.

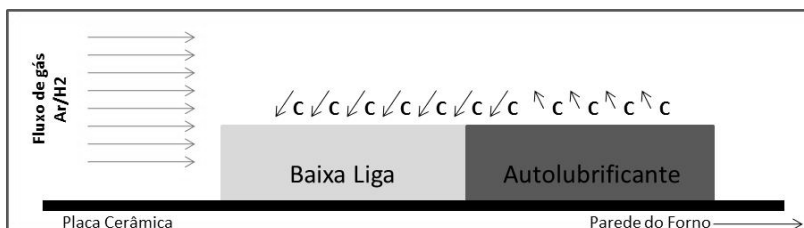


Figura 35 – Desenho esquemático do processo de evaporação de carbono do aço autolubrificante e condensação sobre o componente co-sinterizado inteiro, inclusive enriquecendo o aço baixa liga superficialmente.

### 4.3.2 Modo de Fratura: Combinação 2C-MIM II

Para a combinação **2C-MIM II**, os resultados extraídos do ensaio de tração foram redução de alongamento e obtenção de resistência mecânica similar a do material mais fraco, no caso liga **B**. Isto sugere que neste caso o único resultado não esperado foi o de redução da ductilidade. Além disto, 100% das fraturas ocorreram na interface, que supostamente tem maior resistência mecânica devido a difusão de átomos de Si e C.

Realizando os mesmos ensaios descritos na Figura 32, porém agora na liga **B**, encontrou-se o mesmo tipo de perfil de dureza apresentado no gráfico da Figura 33 e, portanto não são novamente repetidos neste capítulo. Este resultado de dureza pode ter para este aço baixa liga de composição Fe-C-Ni-Mo dois significados:

- Possivelmente ocorreu igualmente o enriquecimento superficial do aço liga com carbono proveniente da evaporação/condensação de átomos de C vindos dos núcleos de grafita do aço autolubrificante. Não há meios de identificar o fenômeno por quantidade de perlita, uma vez que são visualizadas transformações de fase não difusionais (martensita/bainita) ao invés de apenas perlita/ferrita.
- Uma segunda possibilidade estaria relacionada a formação de martensita/bainita nas regiões mais próximas da superfície enquanto que perlita + ferrita nas regiões mais centrais do componente, ou seja, o gradiente de temperabilidade existente neste aço baixa liga de composição Fe-C-Ni-Mo.

No entanto, independente de qual fenômeno está por traz do aumento de dureza superficial, não foi mensurado um aumento de resistência mecânica deste conjunto co-sinterizado, permanecendo os valores preditos do aço liga **B** de menor resistência.

Um segundo resultado interessante para este grupo de amostras foi a frequência de incidência das rupturas ter sido deslocada em 100% para a interface, conforme apresentado na Tabela 3. Em outras palavras, as fraturas não ocorreram no ponto de menor dureza, longe da interface onde existe um gradiente de valores, e sim na interface co-sinterizada. Se os valores de resistência estivessem abaixo do esperado, a melhor explicação seria a existência de defeitos na interface. Uma vez que os valores estiveram conforme o esperado, a explicação do porquê romper



na interface e não na região menos dura longe da interface torna-se mais complexa.

A única sugestão levantada pelo autor é de que materiais podem romper de maneira dúctil ou frágil, dependendo de qual componente de tensão,  $\sigma_{\text{clivagem}}$  ou  $\tau_{\text{cisalhamento}}$ , for primeiro atingida durante o carregamento trativo, conforme esquematizado na Figura 36. Para materiais dúcteis, primeiro se atinge  $\tau_{\text{cisalhamento}}$ , gerando deformação plástica (empescoçamento) e posterior fratura. No caso do material frágil, a  $\sigma_{\text{clivagem}}$  é atingida primeiramente, ocorrendo clivagem e fratura instantânea, com pouca ou nenhuma deformação plástica. Deste modo, pode-se dizer que existe uma competição de mecanismos sendo que aquele que atingir a tensão crítica primeiramente irá revelar o comportamento macroscópico do material.

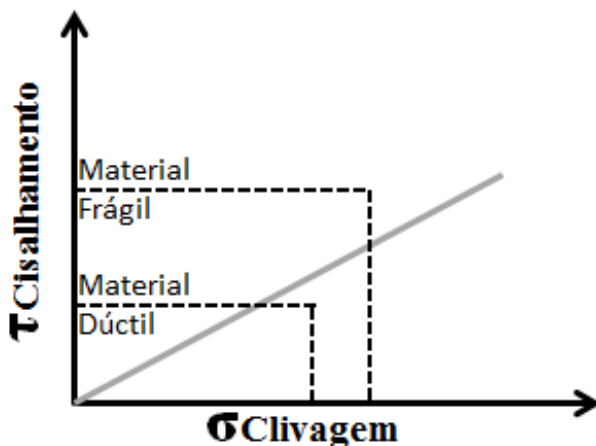


Figura 36 – Competição de mecanismos existente em um carregamento trativo de materiais dúcteis ou frágeis.

Baseado neste conceito de comportamento dúctil/frágil, o autor sugeriu uma possível explicação para as fraturas da combinação **2C-MIM II** ocorrerem na interface e não longe da mesma, onde a dureza é inferior. No entanto para ser válida esta teoria, ter-se-ia que supor que a liga **B**, que apresenta apenas 4% de alongamento, seja um material frágil, enquanto que a liga **A**, um material de característica mais dúctil (apresenta cerca de 10% de alongamento).

Conforme comentado no capítulo 4.3.1, a fratura das combinações **2C-MIM I** e **2C-MIM III**, ocorre na liga **A** devido a uma redução de área longe da interface, em um ponto de baixa resistência do material ao fluxo plástico. Uma vez que há a redução de área, ocorre juntamente a redução da capacidade de resistência a uma força trativa imposta ao material e, como consequência, ocorre a propagação da fratura neste local.

No caso da liga **B**, considerada frágil, essa redução de área é praticamente inexistente e, portanto não há a concentração de tensão em uma região preferencial de menor tamanho. Assim, passa a valer o conceito da Figura 36, que diz que a tensão que for atingida primeiro irá revelar o comportamento macroscópico do material. Uma vez que a tensão máxima das amostras **2C-MIM II** ( $718 \pm 27$  MPa) foi praticamente a mesma das amostras puras da liga **B** ( $730 \pm 35$  MPa) acredita-se que a tensão de clivagem ( $\sigma_{\text{clivagem}}$ ) de ambas seja muito próxima, e portanto aquela que atingida primeiro revela o local de fratura, independentemente dos valores encontrados de dureza.

De forma resumida, supõe-se que devido a não existência de empescoamento no material frágil liga **B**, a  $\sigma_{\text{clivagem}}$  é atingida antes da  $\tau_{\text{cisalhamento}}$  e que a  $\sigma_{\text{clivagem}}$  na interface é menor que da região mais distante desta, levando a fratura a incidir na interface. Acredita-se que isto possa ter também relação com alguma concentração de tensão possivelmente existente na interface, onde o processo difusivo é mais intenso e a possibilidade de micro defeitos mais provável (vacâncias), fato que poderia contribuir para uma menor  $\sigma_{\text{clivagem}}$ .

Apesar de verificado uma possível explicação para os resultados da amostra **2C-MIM II**, alguns ensaios a mais não realizados neste trabalho são necessários para comprovar este modo de ruptura frágil aqui discutido. Algumas sugestões para melhor avaliar isto estão publicadas no fim desta dissertação.

## 5. SÍNTESE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES FINAIS

A fabricação de componentes multifuncionais de aço autolubrificante com aço baixa liga, típicos da moldagem de pós por injeção, foi alcançada com sucesso. Isto significa que defeitos não foram encontrados na interface destes componentes e as propriedades mecânicas estiveram em níveis esperados, de acordo com seus respectivos materiais individuais.

Como visto no capítulo que apresentou os resultados obtidos no estudo da sinterização em dilatômetro, as variações dimensionais entre materiais ao longo de toda a rampa de aquecimento ficaram bastante baixas (menos que 5% para a condição mais crítica **2C-MIM III**). Em outras palavras, como nos pares estudados as diferenças que ocorreram são pequenas, conclui-se que é possível sinterizar estes pares sem a ocorrência de distorções e trincas no componente, principalmente na interface.

Algo que poderia ser questionado é porque estes 5% de divergências na combinação **2C-MIM III** não afetaram a interface do bi material, uma vez que os materiais apresentam fases tão distintas de um lado em relação ao outro da peça. Conforme já comentado anteriormente, o comportamento de sinterização dos distintos feedstocks apenas altera-se de forma mais brusca em alta temperatura, quase próximo a temperatura de patamar de sinterização, devido a dissociação do SiC. Nesta faixa de temperatura, já se formou expressiva continuidade de matéria entre as partículas de pó, faltando apenas a eliminação e arredondamento dos poros, bem como, a homogeneização química; portanto, a possibilidade de geração de defeitos térmicos passa a ser mais remota.

Outro ponto interessante foi que a difusão de elementos químicos da composição autolubrificante para a de baixa liga ou vice e versa, pouco afetou a qualidade da interface. Uma região de maior quantidade de ferrita é observada na interface das combinações; isto é consequência da difusão do elemento Si (estabilizador de fase alfa), presente no aço autolubrificante, para esta região. A difusão do Si para esta região influencia o comportamento mecânico do par.

Os resultados mais surpreendentes deste trabalho estão relacionados ao comportamento mecânico dos componentes multimateriais. Todas as combinações romperam com tensão elevada, o que permite sugerir novamente que os componentes não apresentaram defeitos de injeção e ou sinterização na interface. No entanto, as combinações **2C-MIM I** e **2C-MIM III** romperam com tensão máxima

superior a do material mais fraco do par e com fratura longe da interface; no entanto, conforme esperado, no material baixa liga. A partir deste resultado, observou-se que o aço da liga A (material que apresenta menor resistência) estava realmente mais resistente do que o esperado; isto resultou do transporte de carbono via fase gasosa do aço autolubrificante (rico em grafita livre) para o aço baixa liga (aço A).

Conforme esperado, para materiais dúcteis (liga **A**) a fratura ocorre no local onde inicia a estrição (empescoçamento). Já para materiais frágeis (liga **B**), o local da fratura é controlado pela componente trativa que primeiro é atingida, ou seja,  $\sigma_{clivagem}$  ou  $\tau_{cisalhamento}$ . Se  $\sigma_{clivagem}$  for primeiramente atingida, existe grande possibilidade da fratura ocorrer na interface devido a maior concentração de tensões, inclusive de vacâncias devido a maior mobilidade atômica difusional.

Por fim, o que fica como legado desta dissertação é que o processo de injeção de multimateriais é bastante robusto e possui potencial para aplicações de engenharia que requerem multifuncionalidade de materiais. Espera-se que em um futuro próximo tenha-se nas dependências do LabMat uma máquina injetora de duplo fuso que permita reprodução de componentes reais de modo facilitado, pensando inclusive em transferência de tecnologia posterior à indústria.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nem todos os resultados apresentados nesta dissertação puderam ser explicados completamente, permanecendo como oportunidade para novos trabalhos. Como sugestões de continuidade, apresentamos alguns tópicos que ainda necessitam de esclarecimentos adicionais:

1) Estudo da formação da interface da amostra **2C-MIM III**: Seria interessante co-sinterizar amostras multimateriais até diferentes temperaturas, como 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, seguido de resfriamento (sem patamar nestas temperaturas) e verificar, via MEV, a evolução da formação de *necks* de sinterização nesta região de interface. Isto permitiria confirmar a hipótese de que a formação de contatos de sinterização (continuidade de matéria) é suficientemente grande antes de a retração linear na sinterização dos dois feedstocks (ligas A e D) passar a divergir entre si, conforme resultados apresentados na figura 21. Em outras palavras, a hipótese de que a densificação da interface ocorre em baixas temperaturas antes mesmo dos materiais começarem a retrair em taxas diferentes devido a dissociação do SiC (formando lubrificante sólido) e da difusão dos elementos de liga Ni e Mo na matriz do aço autolubrificante.

2) Análise crítica das fases formadas na interface. Notou-se a presença de uma zona um pouco mais ferrítica do que esperado em função da composição na região de interface de todas as combinações de materiais. A estabilização da ferrita se deve a difusão do Si e expulsão do C contido no ferro carbonila. Utilizando simulações termodinâmicas, como as estudadas por Dutra (2011), poder-se-ia avaliar estreitamente a relação difusão do Si e C com a fase metalúrgica formada em uma determinada posição próxima da interface.

3) Para quantificar o fenômeno de transporte de Carbono via fase gasosa poder-se-ia combinar ferro puro com a liga Fe+2SiC e verificar se existe a presença de perlita após sinterização no lado não autolubrificante e longe da interface. Deste modo também seria possível avaliar o quão longe é a difusão do Carbono através da interface.

4) Avaliação de topografia de fratura talvez permita embasar melhor a proposta da falha ocorrer com deformação plástica na combinação **2C-MIM I** e **2C-MIM III**, transferindo o local de fratura para o material **liga A** ao invés da interface, e de modo frágil na combinação **2C-MIM II**, com fratura na interface. Este tipo de análise

talvez permita também identificar a fase desconhecida observada na microestrutura da interface da combinação **2C-MIM II**.

5) Acredita-se que estes materiais autolubrificantes tenham uma soldabilidade insuficiente devido a presença de grafita. Se pensar em uma engrenagem, como as usadas em engrenagens de comando de válvula, seria bastante plausível possuir um material de boa soldabilidade, como aço baixa liga, no interior da engrenagem onde é soldado o eixo e, fabricar apenas os dentes em material autolubrificante. Isto seria um projeto interessante de ser desenvolvido pelo LabMat.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BAUMANN, A.; LENK, R.; MORITZ, T.; Manufacturing of ceramic-metal compounds using multicomponent powder injection molding. 3rd Workshop on 2 Component Powder Injection Molding. Fraunhofer IKTS, Dresden, 24/06/2009.

BAUMANN, A.; LENK, R.; MORITZ, T.; RICHTER, H-J.; WALCHER, H.; MAETZIG, M.; Ceramic and/or powder-metallurgical composite shaped body and method for the production thereof. Patente US 2010/0047557 A1, 2010.

BENERJEE, S.; JOENS, C. J.; A comparison of techniques for processing of powder injection molded 17-4 PH Materials. World Congress PM 2008 - Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Part 4, pp 94, Washington, 2008.

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

BINDER, C.; HAMMES, G.; SCHROEDER, R.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B.; RISTOW JR., W.; BINDER, R.; Fine tuned steels point the way to a focused future. Metal Powder Report, vol. 65, Issue 4, pp 29-37, 2010.

CALLISTER JR., W. D.; Fundamentals of Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons Inc., p. 303, 2001.

CLEMENTI, E.; RAIMONDI, D.L.; REINHARDT, W.P.; Atomic Screening Constants from SCF Functions. The Journal of Chemical Physics 38 (11), pp. 2686-2689, 1963.

COLPAERT, H.; Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. 4<sup>th</sup> ed. Blucher, pp. 284, 2008.

DE MELLO, J. D. B.; KLEIN, A. N.; BINDER, C.; BINDER, R.; Influence of sintering temperature on the tribological behavior of plasma assisted debinded and sintered MIM self lubricating steels. Proceedings

of the ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis – ESDA 2010-24245, Istanbul, 2010.

DONNET, C.; ERDEMIR, A.; Solid lubricant coatings: recent developments and future trends. *Tribology Letters*, Vol. 17, N°3, October 2004.

DOURANDISH, M.; GODLINSKI, D.; SIMCHI, A.; FIROUZDOR, V.; Sintering of biocompatible P/M Co-Cr-Mo (F-75) for fabrication of porosity-graded composite structures. *Materials Science and Engineering A* 472, pp 338-346, 2008.

DRESCHER, C.; VELTL, G.; KOHL, M.; BUSSE, M.; PETZOLDT, F.; Sensor application on stainless steel by sintering of powder filled pastes. *Proceedings of Euro PM 2009 – International Powder Metallurgy Congress & Exhibition*, Vol. 1, pp. 353, Copenhagen, Denmark, 2009.

DUTRA, G.B; Thermodynamic and One-Dimensional Kinetic Simulations applied to Material Interfaces Produced via Powder Metallurgy Process. Tese de Doutorado. Universität Bremen. Bremen, Alemanha, 2011.

ERDEMIR, A.; Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication. *Tribology International* 38, 249–256, 2005.

ERDEMIR, A.; Solid lubricants and self lubricating films. *Modern Tribology Handbook*, Vol. 2, CRC Press, pp. 787-825, 2001.

GERMAN, R. M.; Markets, applications and financial aspects of global metal powder injection molding (MIM) technologies. *Proceedings of PowderMet 2011 – International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. San Francisco, 2011.

GERMAN, R.M.; *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*. MPIF – Metal Powder Industry Federation, USA, 2005.

GERMAN, R.M.; *Sintering Theory and Practice*. Wiley Interscience, 1<sup>a</sup> Edição, EUA, 1996.



HEANEY, D.; SURI, P.; GERMAN, R. M.; Defect-free sintering of two material powder injection molded components Part I Experimental Investigation. *Journal of Material Science*, vol. 38, pp. 4869-4874, 2003.

IMGRUND, P.; ROTA, A.; SIMCHI, A.; Microinjection moulding of 316L/17-4 PH and 316L/Fe powders for fabrication of magnetic-nonmagnetic bimetals. *Journal of Materials Processing Technology* 200, pp. 259 – 264, 2008.

JOHNSON, J. L.; TAN, L. K.; SURI, P.; GERMAN, R. M.; Design guidelines for processing bi-material components via powder-injection molding. *Journal of Mineral, Metals and Materials Society* Vol. 55, Number 10, pp 30-34, 2003.

LANCASTER, J. K.; Solid Lubricants. *CRC Handbook of Lubrication: Theory and Practice of Tribology*, Vol. 2, Theory and Design, Booser, E.R. (ed.), CRC Press, USA, pp. 269-290, 1984.

LE GUENNEC, Y.; DOREMUS, P.; IMBAULT, D.; AUGER, J.M.; VALDIVIESO, J.F.; GOEURIOT, P.; Crack of multilayered components: numerical and experimental approach. *Proceedings of Euro PM 2009 – International Powder Metallurgy Congress & Exhibition*, Vol. 3, pp. 27, Copenhagen, Denmark, 2009.

LI, T.; LI, Q.; FUH, J. Y. H.; YU, P. C.; LU, L.; Two material powder injection molding of functionally graded WC-Co components. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27, pp. 95-100, 2009.

MACHADO, R.; RISTOW JR., W.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R.; FREDEL, M.C.; WENDHAUSEN, P.A.P.; FUSÃO, D.; ALBA, P.R.; DA SILVA, N.F.O.; MENDES, L.; Industrial plasma reactor for plasma assisted thermal debinding of powder injection molded parts. *Patente US 7,718,919 B2*, 2010.

MAETZIG, M.; WALCHER, H.; Strategies for Injection Molding Metals and Ceramics. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Part 10, Orlando, 2002.

MANNSCHEATZ, A.; Gear wheel for fuel pumps. 3rd Workshop on 2 Component Powder Injection Molding. Fraunhofer IKTS, Dresden, 24/06/2009.

MORITZ, T.; MANNSCHEATZ, A.; Ceramic components for automotive and railway applications made by two component ceramic injection molding. Proceedings of Euro PM 2009 – International Powder Metallurgy Congress & Exhibition, Vol. 2, pp. 123, Copenhagen, Denmark, 2009.

PASCAL, C.; CHAIX, J-M.; DORÉ, F.; ALLIBERT, C.H.; Design of multimaterial processed by powder metallurgy: processing of a (steel/cemented carbides) bilayer material. Journal of Materials Processing Technology 209, pp 1254-1261, 2009.

PETZOLDT, F.; Micro Powder Injection Molding – Challenges and Opportunities. Powder Injection Moulding International Vol. 2 n°1, March 2008.

PETZOLDT, F.; Multifunctional Parts by Two-Component Powder Injection Moulding 2C-PIM. Powder Injection Moulding International Vol. 4 n°1, March 2010.

PIOTTER, V.; MUELLER, T.; PLEWA, K.; RUH, A.; RITZHAUPT-KLEISSL, H-J.; HAUSSELT, J.; Micro PIM – Present Status and Perspectives. Proceedings of Euro PM 2009 – International Powder Metallurgy Congress & Exhibition, Vol. 2, pp. 319, Copenhagen, 2009.

SCHROEDER, R.; Optimization of 2C-molding for MIM. Internship Report VI – Fraunhofer IFAM. Bremen, 2009.

SIMCHI, A.; PETZOLDT, F.; HARTWIG, T.; An approach for assessment of sintering behavior of co-injection molded PIM feedstocks by dilatometric analysis. Proceedings of Euro PM 2005 – International Powder Metallurgy Congress & Exhibition, Vol. 2, pp. 357-362, Shrewsbury, 2005.

SIMCHI, A.; ROTA, A.; IMGRUND, P.; An investigation on the sintering behavior of 316L and 17-4PH stainless steel powders for

graded composites. *Materials Science and Engineering A* 424, pp. 282-289, 2006.

SLINEY, H. E.; Solid lubricant materials for high temperatures: A review. *Tribology International* 15, pp. 293-302, 1982.

THELNING, K. E.; *Steels and its heat treatment*. 2nd ed. Butterworths, pp. 450, 1984.



## **TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA PESQUISA**

Calcagni, V., Schroeder, R., Klein, A.N.: Componentes multimateriais obtidos por moldagem de pós por injeção. Artigo aceito para apresentação oral no XVII Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica - 02 a 06/08/2010 – Viçosa – MG – Brasil.

Schroeder, R., Klein, A.N., Binder, C., de Mello, J.D.B.: Internal lubricant as an alternative to coating steels. Metal Powder Report 65, No. 7, pp. 24-31, Novembro 2010.

Schroeder, R., Binder, C., de Mello, J.D.B., Klein, A.N.: Combining new self lubricating steel with carbonyl iron by MIM. Artigo aceito para apresentação no formato de pôster no congresso EURO PM 2011: International Powder Metallurgy Congress & Exhibition – 09 a 12/10/2011 – Barcelona – Espanha.

Schroeder, R., Klein, A. N., Binder, C., Ramos Filho, A. I.: Powder Injection Molding of Multifunctional Parts – Self Lubricating Steel Combined with Plain-Carbon Steel. Artigo aceito para apresentação oral no congresso PTECH 2011 – Eighth International Latin American Conference on Powder Technology – 06 a 09/11/2011 – Florianópolis – Brasil.