UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Efeitos da adição de B, Y_2O_3 e/ou WS_2 na microestrutura e no comportamento tribológico do aço inoxidável austenítico produzido por SPS

Francisco Lanferdini Serafini

Caxias do Sul

Junho de 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

S481e Serafini, Francisco Lanferdini

Efeitos da adição de B, Y_2O_3 e/ou WS_2 na microestrutura e no comportamento tribológico do aço inoxidável austenítico produzido por SPS [recurso eletrônico] / Francisco Lanferdini Serafini. – 2021.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2021.

Orientação: María Cristina Moré Farias.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: https://repositorio.ucs.br

1. Aço inoxidável austenítico. 2. Sinterização. 3. Aditivos. 4. Microestrutura. 5. Tribologia. I. Farias, María Cristina Moré, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 691.714

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

"Efeitos da adição de B, Y_2O_3 e/ou WS_2 na microestrutura e no comportamento tribológico do aço inoxidável austenítico produzido por SPS"

Francisco Lanferdini Serafini

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação acadêmica da Profª. Drª. María Cristina Moré Farias.

Caxias do Sul, 22 de junho de 2021.

Banca examinadora:

Prof. Dr. María Cristina Moré Farias (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Salete Martins Alves
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Izabel Fernanda Machado
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Marcia Marie Maru de Moraes
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

DEDICATÓRIA

A todos que confiaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai Luiz, à minha mãe Ana Ires e à minha irmã Ana Luísa por toda a confiança depositada em mim. Os valores que me foram transmitidos a partir de muito amor, puxões de orelha, incentivo e implicâncias me trouxeram até aqui.

À Michele por todo o companheirismo e cumplicidade. Teu amor, tua paciência e teu sorriso foram, são e serão grandes motivadores.

Aos meus inúmeros e estimados amigos por todos os momentos de diversão e pelas palavras de apoio.

À minha orientadora Profª. Drª. María Cristina Moré Farias, ou, simplesmente, Cris, por todo o tempo dedicado a mim e ao trabalho e por ser um excelente exemplo de caráter.

Aos corpos docente e discente e aos bolsistas de iniciação científica, em especial a estudante Thaysa Luza, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais por contribuir na qualificação da minha formação acadêmica e profissional e às secretárias do Programa Margarida Borges e Karine Zanotto pelos inúmeros favores.

Aos professores e aos discentes do Laboratório de Fenômenos de Superfície, da Universidade de São Paulo, em especial a professora Izabel Fernanda Machado e o discente (e amigo) Michell Felipe Cano Ordoñez, pelo imenso apoio no desenvolvimento do trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul e a Universidade de São Paulo por disponibilizarem recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho de doutorado. Nestas instituições, pude contar com do apoio do estudante de doutorado Francisco Briones e dos profissionais Israel Krindges, José Adair de Oliveira Giubel, Letícia Bin, Matheus Tuzzin, Rodrigo Barbieri, Ângelo Pradella Titton, Maira Finkle e Miltiele Ferreira Avila.

Às agências de fomento que permitem o suporte financeiro da pesquisa nacional, em especial a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível pelo suporte financeiro e concessão da bolsa de mestrado.

E a todos os demais que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Disciplina é liberdade”

RESUMO

Como alternativa para atender a demanda de materiais avançados para aplicações que visam diminuir consumo de energia e deterioração de componentes por fenômenos tribológicos como atrito e degaste, pode-se utilizar materiais a base de aço inoxidável austenítico. Dessa forma, os materiais deverão ter propriedades que os permitam ser utilizados em aplicações tribológicas. Para isso, os aços inoxidáveis austeníticos podem ter adicionados a sua composição aditivos e reforços por uso de processamentos via sinterização. Esses aditivos e reforços possuem papéis diferentes: os agentes de sinterização, como o boro (B), visam aumentar a densificação; os reforços mecânicos, como o óxido de ítrio (Y_2O_3), visam aprimorar as propriedades mecânicas; e os lubrificantes sólidos, como dissulfeto de tungstênio (WS_2), visam aumentar a lubricidade do material. Portanto, o objetivo desse trabalho é avaliar o efeito da adição de B, Y_2O_3 e WS_2 nas propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis austeníticos a base de 316L produzidos por sinterização por plasma pulsado. Para melhor compreender o comportamento tribológico do material, um estudo detalhado visou identificar as fases cristalinas dos materiais, via técnicas como MEV, EDS e DRX e por estudo termodinâmico, para compreender a microestrutura do material e correlacioná-la com os efeitos de atrito e degaste. Demais análises como densidade e dureza também corroboraram com o estudo. A análise microestrutural revelou que a adição de B e de WS_2 favoreceram o fechamento de poros e o aumento da dureza do material. Por sua vez, a adição de Y_2O_3 propiciou aumento na porosidade e diminuição da dureza. Além disso, foi possível verificar a formação de novas fases durante a sinterização, em que os elementos da matriz austenítica reagiram com os elementos dos aditivos e reforços. Essas microestruturas não foram capazes de diminuir os níveis de atrito dos materiais, o qual manteve um coeficiente de atrito superior a 0,6. Por sua vez, o nível de desgaste variou conforme a microestrutura e demais propriedades dos materiais. O B e o WS_2 tendem a diminuir e a Y_2O_3 tende a aumentar a taxa de desgaste específica. Os níveis de atrito foram regidos principalmente por mecanismos de adesão e os níveis de desgaste, por mecanismos por adesão, por abrasão e oxidativo.

Palavras-chave: **aço inoxidável austenítico, sinterização, aditivos, microestrutura, tribologia.**

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are alternatives to meet the demand for advanced materials for applications that aim to reduce energy consumption and deterioration of components due to tribological phenomena such as friction and wear. For this, these steels may have added additives and reinforcements to their composition through the use of sintering processes. These additives and reinforcements have different roles: sintering agents, such as boron (B), aim to increase densification; mechanical reinforcements, such as yttrium oxide (Y_2O_3), aim to improve mechanical properties; and solid lubricants, such as tungsten disulfide (WS_2), aim to increase the lubricity of the material. Thus, the materials may have properties that allow them to be used in tribological applications. Therefore, the objective of this work is to evaluate the effect of the addition of B, Y_2O_3, and WS_2 on the tribological properties of 316L austenitic stainless steels produced by spark plasma sintering. To better understand the tribological behavior of the material, a detailed study aimed to identify the crystalline phases of the materials, using techniques such as SEM, EDS, and DRX and by thermodynamic study, to understand the microstructure of the material and correlate it with the effects of friction and wear. Other analyzes such as density and hardness also corroborated with the study. Microstructural analysis revealed that the addition of B and WS_2 favored the closure of pores and increased the hardness of the material. In turn, the addition of Y_2O_3 provided an increase in porosity and a decrease in hardness. In addition, it was possible to verify the formation of new phases during sintering, in which the elements of the austenitic matrix reacted with the elements of the additives and reinforcements. These microstructures were not able to decrease the levels of the materials, which maintained a friction coefficient higher than 0.6. In turn, the level of wear varied according to the microstructure and other material properties. B and WS_2 tend to decrease and Y_2O_3 tends to increase the specific wear rate. The friction levels were governed mainly by adhesion mechanisms and the wear levels, by adhesion, abrasion, and oxidative mechanisms.

Keywords: **austenitic stainless steel, sintering, additives, microstructure, tribology**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 — Publicações com as palavras-chave “316L”, “Wear”, “Microstructure” e “Sintering”de 2000 a 2021 [27]. 18

Figura 1.2 — Número de publicações relacionados a (a) 316L com diferentes aditivos e (b) 316L produzido por diferentes técnicas de sinterização nos últimos 30 anos [27]. 19

Figura 2.1 — Aços inoxidáveis austeníticos da séria 300. Adaptado de [29]. 21

Figura 2.2 — (a) Diagrama de fase Fe-Cr, adaptado de [32]. (b) Detalhe do campo da austenita do diagrama de fase Fe-Cr com diferentes teores de Ni, adaptado de [33]. 22

Figura 2.3 — Diagrama TTT do aço inoxidável austenítico 316. Adaptado de [34]. 22

Figura 2.4 — Tribossistema descrito de forma funcional e geral como um sistema com entradas e saídas úteis e indesejáveis. Adaptado de [37]. 24

Figura 2.5 — Elementos de um tribossistema. Adaptado de [37]. 24

Figura 2.6 — Forças aplicadas em um sólido em movimento relativo de (a) deslizamento e (b) rolamento. Adaptado de [36]. 25

Figura 2.7 — Forças tangenciais em função do tempo em um sistema com superfícies em movimento relativo. Adaptado de [36]. 26

Figura 2.8 — Coeficiente de atrito em função do tempo e da carga aplicada em ensaios com velocidade de deslizamento de (a) 20 e (c) 30 $mm \cdot s^{-1}$. Adaptado de [40]. 28

Figura 2.9 — Modelo de Coulomb como mecanismo de atrito. Adaptado de [14]. 29

Figura 2.10 — As imagens de (a) a (f) mostram a adesão de átomos de ouro no penetrador de cobre e a formação progressiva de um pescoço de ouro enquanto o penetrador é levantado da superfície [49]. Adaptado de [14]. 30

Figura 2.11 — Transições do atrito em função da distância ou tempo em superfícies sob deslizamento. Adaptado de [36]. 32

Figura 2.12 — Diferentes durações de cada tipo período de atrito para diferentes tribossistemas. (a) Adaptado de [50]. (b) Adaptado de[51]. 33

Figura 2.13 — Superfície de um aço inoxidável austenítico com diversas características de desgaste. Magnificação de (a) 200 X e (b) 1000 X. Adaptado de [12]. ... 34

Figura 2.14 — Coeficiente de desgaste em função da carga normal para um tribossistema composto por um corpo cerâmico e um contracorpo metálico. Adaptado de [53]. 35

Figura 2.15 — Esquema que representa a teoria de Archard para o desgaste adesivo de duas superfícies (em que 1 é mais dura que 2) sob deslizamento. Adaptado de [36]. 36

Figura 2.16 — Esquema que representa a teoria de Kayaba e Kato para o desgaste adesivo de duas superfícies sob deslizamento. Adaptado de [60]. 37

Figura 2.17 — Desgaste abrasivo de uma superfície dúctil. Adaptado de [61]..... 38

Figura 2.18 — Modos de desgaste abrasivo em superfícies dúcteis. (a) Microcorte, (b) formação de cunha e (c) sulcamento. Adaptado de [61]. 39

Figura 2.19 — Estrutura cristalina lamelar do (a) grafite e do (b) MoS_2. Adaptado de [14]. 42

Figura 2.20 — (a) Coeficiente de atrito para compósitos de Cu com adição de MoS_2 com diferentes tamanhos de partículas, adaptado de [62]. (b) Coeficiente de atrito em função do tempo para diferentes revestimentos a base de carbono, adaptado de[63]. 43

Figura 2.21 — Coeficientes de atrito e taxa de desgaste para amostras de $Zr_2O_3(Y_2O_3)$ + 35%CaF_2 + 30% em massa de Ag sinterizadas e submetida a testes de deslizamento a diferentes temperaturas. Adaptado de [64]. 44

Figura 2.22 — Estágios da sinterização de pós. Adaptado de [68]..... 47

Figura 2.23 — Representação esquemática de um equipamento de SPS. Adaptado de: [25]. 48

Figura 2.24 — Dureza e densidade para aços inoxidáveis austeníticos com adição de (a) B [12] e (b) $MoSi_2$ [24]..... 56

Figura 2.25 — Dureza para sistema compostos por aços inoxidáveis austeníticos com diferentes reforços mecânicos. (a) Y_2O_3 e Al_2O_3, adaptado de[13]. (b) intermetálicos, adaptado de [18]. 57

Figura 2.26 — Coeficiente de atrito para sistema compostos por aços inoxidáveis austeníticos com diferentes lubrificantes sólidos. (a) MoS_2 e h-BN, adaptado de [9]. (b) TiB_2 e B, adaptado de [11]..... 58

Figura 3.1 — Difratograma dos pós utilizados como matéria-prima para produção das amostras deste trabalho. 60

Figura 3.2 — Morfologia das partículas das matérias primas utilizadas na produção das amostras do trabalho..... 61

Figura 3.3 — (a) SPS modelo DR. SINTER SPS 1050, presente no LMO-USP; (b) matriz de carbono a 1000 °C durante o processo de sinterização 63

Figura 3.4 — Taxas de aquecimento, resfriamento e pressurização além da temperatura e pressão de sinterização ajustados no controlador do SPS. 64

Figura 3.5 — Amostra 316L-02 (a) ao ser extraída da matriz de carbono e (b) após limpeza superficial 65

Figura 3.6 — (a) amostra 316L-BYW cortada; (b) amostra 316L-8W embutida; (c) amostra 316L-5Y polida..... 66

Figura 3.7 — Fluxograma das etapas de lixamento e polimento das amostras..... 66

Figura 3.8 — Tribômetro UMT Tribolab, Bruker, utilizado para o ensaio de deslizamento alternado unidirecional a seco..... 69

Figura 4.1 — Microestrutura da amostra 316L. 71

Figura 4.2 — Difratograma da amostra 316L, em que se observa os picos da fase austenita. 72

Figura 4.3 — Microestrutura da amostra 316L-02B. Imagens da microestrutura obtida por MEV-FEG com o uso de eléctrons [(a), (b) e (d)] secundários e [(c) e (e)] restroespalhados. [(f) e (g)] Composição química obtida por EDS. Em (d), a região 1 é a região grande e elíptica e a região 2 é a região com formato semelhante a fibras..... 73

Figura 4.4 — Difratograma da amostra 316L-02B, em que se observa os picos da fase austenita. 74

Figura 4.5 — Microestrutura da amostra 316L-5Y. Imagens da mofologia obtida por MEV-FEG com o uso de eléctrons [(a) e (b)] secundários e [(c) e (d)] restroespalhados. [(e)-(h)] Composição química obtida por EDS. 76

Figura 4.6 — Difratograma da amostra 316L-5Y, em que se observa os picos das fases austenita e Y_2O_3. 77

Figura 4.7 —Microestrutura da amostra 316L-8W. Imagens da mofologia obtida por MEV-FEG com o uso de eléctrons [(a) e (b)] secundários e [(c) e (d)] restroespalhados. [(e)-(h)] Composição química obtida por EDS. 79

Figura 4.8 — Microestrutura da amostra 316L-8W em região com grandes aglomerados de partículas de WS_2. Imagens da mofologia obtida por MEV-FEG com o uso de eléctrons [(a) e (b)] secundários e [(c)-(d)] restroespalhados. [(f)-(j)] Composição química obtida por EDS. 80

Figura 4.9 — Difratograma da amostra 316L-8W, em que se observa os picos da fase austenita, Fe_7W_6, $Fe_{(1-x)}S$ e Ni_4W..... 82

Figura 4.10 — Microestrutura da amostra 316L-BW. Imagens da mofologia obtida por MEV-FEG com o uso de eléctrons [(a), (b) e (d)] secundários e [(c))] restroespalhados. [(e)-(h)] Composição química obtida por EDS 83

Figura 4.11 — Microestrutura da amostra 316L-BYW. Imagens da mofologia obtida por MEV-FEG com o uso de eléctrons [(a) e (c)] secundários e [(b) e (d)] restroespalhados. [(e)-(h)] Composição química obtida por EDS. 85

Figura 4.12 — Microestrutura da amostra 316L-BYW em região com gandes aglomerados de partículas de WS_2. Imagens da mofologia obtida por MEV-FEG com o uso de eléctrons [(a)] secundários e [(b) e (c)] restroespalhados. [(d)-(f)] Composição química obtida por EDS. 86

Figura 4.13 — Microestrutura da amostra 316L-BYW em no interior da região com grandes aglomerados de partículas de WS_2. Imagens da mofologia obtida por MEV-FEG com o uso de eléctrons [(a) e (b)] restroespalhados. [(c)-(f)] Composição química obtida por EDS. 86

Figura 4.14 — Difratograma da amostra 316L-BYW, em que se observa os picos das fases austenita, Fe_7W_6, $Fe_{(1-x)}$, Y_2O_3 e Y_2O_2S..... 87

Figura 4.15 — Densidades real, teórica e relativa dos materiais sinterizados..... 87

Figura 4.16 — Dureza dos materiais sinterizados com diferentes aditivos. 89

Figura 4.17 — Indentação piramidal de ensaio de macrodureza Vickers na amostra 316L-5Y. 91

Figura 4.18 — Coeficiente de atrito em função do tempo para três ensaios nas amostras (a) 316L, (b) 316L-02B, (c) 316L-5Y, (d) 316L-8W e (e) 316L-BYW. 93

Figura 4.19 — Valores médios do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste específica das amostras. 94

Figura 4.20 — Teste de Fisher para verificar se a hipótese de os (a) coeficientes de atrito e (b) as taxas de desgaste das amostras 316L, 316L-B, 316L-5Y, 316L-8W e 316L-BYW serem iguais. 95

Figura 4.21 — Superfície desgastada da amostra 316L. 97

Figura 4.22— Superfície desgastada da amostra 316L-02B. 97

Figura 4.23— Superfície desgastada da amostra 316L-5Y. 97

Figura 4.24 — Superfície desgastada da amostra 316L-8W. 98

Figura 4.25— Superfície desgastada da amostra 316L-BYW. 98

Figura 4.26 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L. 99

Figura 4.27 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L-02B. 99

Figura 4.28 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L-5Y. 100

Figura 4.29 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L-8W. 100

Figura 4.30 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L-BYW. 101

Figura 4.31 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni,☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr e ❍ é C. 102

Figura 4.32 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L-02B. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni, ☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr e ❍ é C. 102

Figura 4.33 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L-5Y. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni, ☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr, ❍ é C e ✦ é Y. 103

Figura 4.34 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L-8W. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni, ☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr, ❍ é C, ▼é W e ▲ é S. 103

Figura 4.35 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L-BYW. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni, ☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr, ❍ é C,✦ é Y, ▼é W e ▲ é S. 104

Figura 4.36 — Riscos de abrasão na superfície desgastada da amostra 316L-5Y. 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 — Composição do aço inoxidável austenítico AISI 316L. 23

Tabela 2.2 — Perda de massa e coeficiente de atrito de diferentes aços inoxidáveis austeníticos submetidos a ensaio de deslizamento alternado. Adaptado de [81]. 54

Tabela 3.1 — Fornecedores, pureza e tamanho médio das partículas dos pós. 59

Tabela 3.2 — Denominação e teores de aditivos das amostras. 61

Tabela 3.3 — Densidade dos pós e das misturas de pós a base de 316L 63

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 — Energia livre de Gibbs (ΔG_f) para a formação de M_2B (M=Fr, Cr, Ni e Mo) a 1000 °C. 74

Quadro 4.2 — Energia livre de Gibbs (ΔG_f) para formação de óxidos a partir da reação com Y_2O_3, a 1000 °C. 78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
1.1 Objetivo geral 19
1.1.1 Objetivos específicos 19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
2.1 Aços inoxidáveis 20
2.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos 21
2.2 Tribologia 23
2.2.1 Tribossistema 23
2.2.2 Atrito 25
2.2.3 Desgaste 34
2.2.4 Lubrificação 40
2.3 Metalurgia do pó 45
2.3.1 Etapa de sinterização 46
2.3.2 Sinterização por plasma pulsado 47
2.4 Aços inoxidáveis austeníticos sinterizados 54
2.4.1 Atrito e desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos 54
2.4.2 Efeitos de aditivos e reforços nas propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados 55
3 MATERIAIS E MÉTODOS 59
3.1 Obtenção dos materiais por metalurgia do pó 59
3.1.1 Matérias-primas 59
3.1.2 Definição das amostras 61
3.1.3 Processamento 62
3.2 Caracterização dos materiais 64
3.2.1 Limpeza superficial, corte e polimento das amostras 64
3.2.2 Microestrutura 66
3.2.3 Fases cristalinas 67
3.2.4 Densidade 67
3.2.5 Dureza 68
3.2.6 Comportamento tribológico 68
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 71
4.1 Microestrutura e fases cristalinas 71
4.1.1 Amostra 316L 71
4.1.2 Amostra 316L-02B 72
4.1.3 Amostra 316-5Y 75
4.1.4 Amostra 316L-8W 79
4.1.5 Amostra 316L-BYW 83
4.2 Densidade 87

4.3 Dureza 89
4.4 Comportamento tribológico 92
4.4.1 Coeficiente de atrito dinâmico e taxa de desgaste específica 92
4.4.2 Mecanismos de atrito e de desgaste 96
5 CONCLUSÕES 109
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 111
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: 112
ANEXOS 123

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente utilizados na indústria química, alimentícia, farmacêutica, nuclear, entre outras devido a suas altas resistências à corrosão e à oxidação se comparados a outros materiais metálicos [1,2]. No entanto, os aços inoxidáveis austeníticos, em aplicações tribológicas, apresentam altos níveis de atrito e de desgaste, o que aumenta a perda de energia e a deterioração de componentes [3,4].

Estima-se que 25% da energia consumida em nível global se deve a contatos tribológicos, em que 20% é por perda de energia e 5% é para manufatura de novos componentes para substituir os deteriorados. Pesquisas apontam que a aplicação de tecnologias mais avançadas, entre elas a utilização de novos materiais, possa garantir a diminuição desses valores em 40% dentro de um período de 15 anos [5].

Dessa forma, a demanda por materiais com melhores propriedades tribológicas tem aumentado. Os aços inoxidáveis austeníticos têm sido alvo de pesquisas para o aprimoramento dessas propriedades. Para tal, modificações na superfície dos materiais, como deposição de filmes finos [6–8], e na microestrutura, como a adição de lubrificantes sólidos [9–13], têm sido estudadas.

A metalurgia do pó tem mostrado grande potencial para criar microestruturas que permitam baixar os níveis de atrito e de desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos. Com essa técnica de produção, é possível, por meio da mistura de pós de diferentes naturezas, criar microestruturas que garantam boas propriedades tribológicas.

A adição de pós como os lubrificantes sólidos podem diminuir as tensões de cisalhamento na região de contato entre os corpos. Esse comportamento se deve, para lubrificantes sólidos como o WS_2 e o grafite, à estrutura lamelar dos materiais, em que as lamelas de átomo ligados por ligações primárias deslizam umas sobre as outras quando submetidas a esforços tangenciais [14]. Diferentes lubrificantes sólidos, como

h-BN, TiB_2 e MoS_2 [9,11], foram testados e descritos na literatura. Por sua vez, os reforços mecânicos atuam nas propriedades mecânicas dos materiais, em que são capazes, por exemplo com a adição de elementos e óxidos de terras raras, de aumentar a dureza do material por sua dureza intrínseca e capacidade de refinamento de grãos [15,16]. Reforços mecânicos, como Y_2O_3, SiC e Cr_2Al [17,18], se mostraram eficientes para aprimorar as propriedades tribológicas de materiais metálicos.

No entanto, materiais produzidos por metalurgia do pó possuem porosidade intrínseca do processo, principalmente se produzidos por sinterização convencional [19,20]. A porosidade pode prejudicar em termos de propriedades mecânicas [20], o que pode acarretar na diminuição da resistência ao desgaste. Assim, alternativas para diminuir a porosidade se concentram em duas vertentes: (1) a adição de ativadores de sinterização, os quais favorecem a formação de segunda fase, que, por sua vez, garante uma difusão rápida durante o processamento [21], e (2) a alteração das técnicas/parâmetros das etapas de compactação e sinterização[22].

Os ativadores de sinterização proporcionam um processo de sinterização a menores temperaturas e a produção de materiais com alta densidade. Dessa forma, é possível obter materiais com menor porosidade e tamanho de grão, o que é apropriado para maior resistência mecânica [12,23]. Materiais como o B e o $MoSi_2$ foram estudados em aços inoxidáveis austeníticos [12,24]. Como efeito, a presença desses aditivos favorece a formação de fase líquida durante o processo de sinterização, a qual possui baixa solubilidade na matriz austenítica e se espalha pelos contornos de grão do material. Com isso, os espaços vazios que dão origem a poros são preenchidos. Ao solidificar, a fase líquida precipita em fases ricas em elementos da matriz e dos aditivos, o que proporciona um aumento nas propriedades mecânicas dos materiais devido as suas microestruturas com baixa porosidade e presença de precipitados duros [12,23,24].

Por sua vez, como alternativa para produção de materiais por metalurgia de pó com baixa porosidade está a técnica de sinterização por plasma pulsado (*Spark Plasma Sintering* – SPS). Com ela, é possível aplicar aquecimento por meio de uma corrente elétrica e pressão de compactação simultaneamente. Dessa forma, corpos sinterizados com densidade relativa próxima a 99% são obtidos em curtos períodos de

processamento e menores temperaturas de sinterização se comparado aos materiais obtidos por métodos convencionais de sinterização [25,26].

Como descrito acima, a incorporação de aditivos por meio do processo da metalurgia do pó é capaz de aprimorar as propriedades tribológicas do aço inoxidável 316L. Com isso, neste estudo, busca-se compreender qual é o efeito de cada aditivo individual ou conjuntamente. Parte-se da hipótese que o B e o Y_2O_3 aumentem a dureza do material, o que pode acarretar num material com maior resistência ao desgaste. Por sua vez, espera-se que os níveis de atrito também sejam diminuídos devido à alta lubricidade do WS_2, o qual tem comportamento semelhante a outros lubrificantes sólidos lamelares.

Para analisar o comportamento tribológico dos materiais, caracterizações em termos de microestrutura, densidade, dureza e coeficientes de atrito e desgaste serão utilizadas. Para avaliar a microestrutura, técnicas como MEV, EDS e DRX serão fundamentais, além de cálculos termodinâmicos que permitam determinar a energia livre de Gibbs — portanto, a estabilidade termodinâmica —, e natureza das fases oriundas durante o processamento. Com dados sobre a microestrutura e propriedades física e mecânicas, é possível compreender os mecanismos de atrito e de desgaste dos materiais, a partir de analises das superfícies desgastadas e das partículas de desgaste.

Com esse trabalho, buscar-se-á trazer à comunidade cientifica conhecimentos inéditos. Na literatura, não é possível encontrar estudos que avaliem o efeito do B, do Y_2O_3 e do WS_2 na microestrutura e do comportamento tribológicas adicionados a uma mesma amostra de uma liga a base de 316L. Inclusive, os efeitos da adição de WS_2 não foram sequer avaliados individualmente. Além disso, este trabalho contribuirá para compreensão da microestrutura e comportamento tribológico de materiais produzidos por SPS.

O número de publicações relacionado a estudos que envolvem o aço 316L, desgaste, microestrutura e/ou sinterização tem aumentado principalmente nos últimos 5 anos, conforme dados de 2000 até a corrente data (Figura 1.1). No entanto, estudos que relacionam desgaste e microestrutura em aços inoxidáveis austeníticos são escassos, o que se mostra uma lacuna no entendimento do comportamento desses materiais em aplicações tribológicas.

Ao que se refere ao número de publicações que estudam o efeito do B, da Y_2O_3 e do WS_2 no 316L, a quantidade de estudos tem perfis bem distintos [Figura 1.2 (a)]. Estudos com B e Y_2O_3 adicionados ao 316L somam um número relativamente significativo de publicações, se comparados ao número de estudos com outros aditivos, os quais abordam as mais diferentes caracterizações. Por sua vez, não há literatura, até fevereiro de 2021, estudos sobre o efeito da adição de WS_2 no 316L.

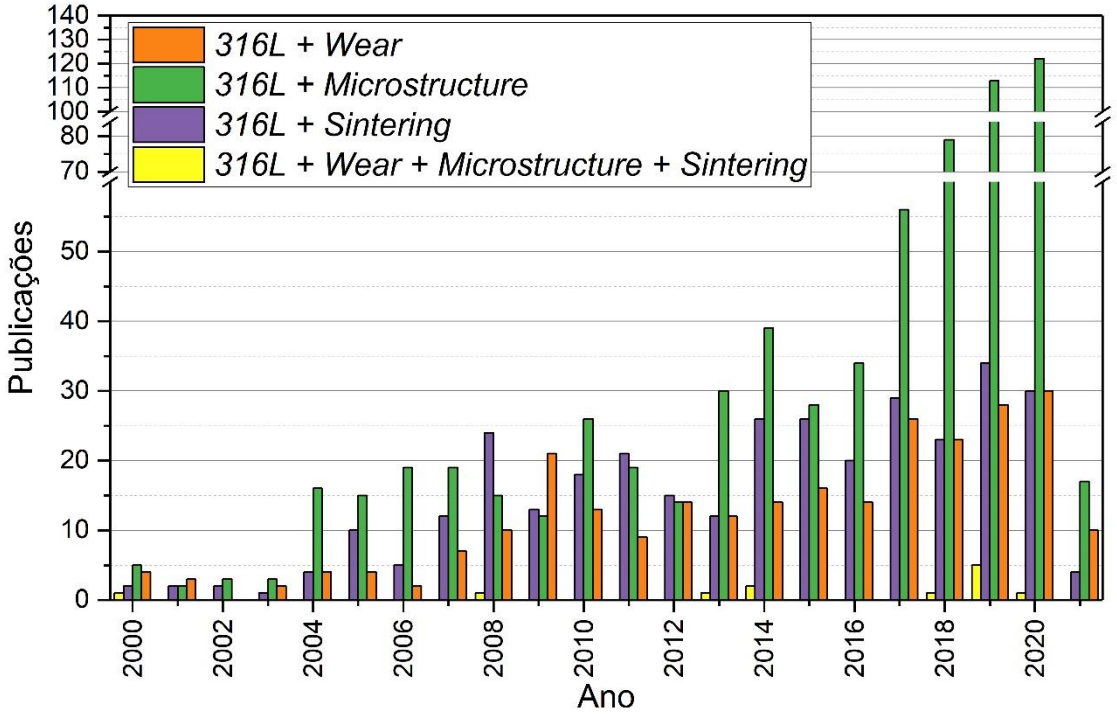


Figura 1.1 — Publicações com as palavras-chave "316L", "Wear", "Microstructure" e "Sintering"de 2000 a fevereiro de 2021 [27].

Além disso, estudos com 316L produzido por metalurgia do pó abordam diferentes processos de sinterização. Entre elas, as maiores publicações são relacionadas à sinterização por pressão isostática a quente e sinterização convencional, seguida pela sinterização por SPS. Dessa forma, é possível observar o interesse de compreender os efeitos do processamento por SPS em aços inoxidáveis austeníticos.

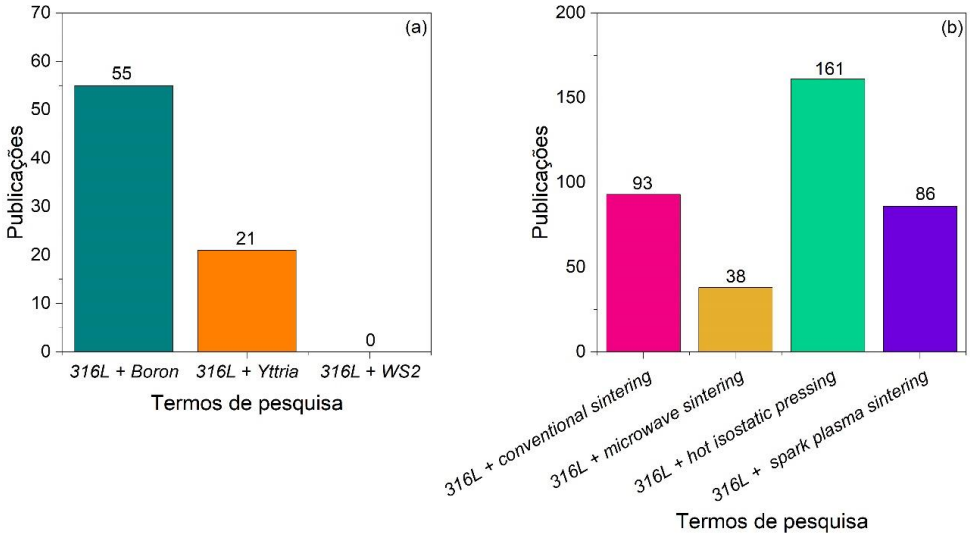


Figura 1.2 — Número de publicações relacionados a (a) 316L com diferentes aditivos e (b) 316L produzido por diferentes técnicas de sinterização nos últimos 30 anos [27].

Sucintamente, este trabalho visa utilizar técnicas de caracterização como MEV, DRX e ensaios de desgaste para compreender o efeito dos aditivos B, Y_2O_3 e WS_2 na microestrutura e no comportamento tribológico de um aço a base de 316L produzido por SPS.

1.1 Objetivo geral

Investigar os efeitos da adição de B, Y_2O_3 e/ou WS_2 na microestrutura e no comportamento tribológico de um aço inoxidável austenítico 316L produzido por sinterização por plasma pulsado.

1.1.1 Objetivos específicos

- Analisar microestrutura dos materiais com aditivos em termos da formação de fases oriundas durante o processamento dos materiais.
- Investigar os mecanismos de endurecimento dos materiais de acordo com a porosidade e a precipitação de fases.
- Avaliar o efeito dos aditivos no comportamento tribológico das amostras em termos de redução de forças adesão entre as superfícies e formação de tribofilmes auto-lubrificantes.
- Correlacionar a microestrutura, a densidade e as propriedades mecânicas dos materiais com o comportamento tribológico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas metálicas com predominância em ferro (Fe) e capazes de resistir à oxidação e corrosão sob uma atmosfera relativamente sem impurezas e com níveis baixos de umidade, a qual pode ocasionar oxidação e corrosão em outras ligas ferrosas sob essas condições. Essa característica é alcançada nessas ligas devido à adição de pelo menos 11 % em massa de cromo (Cr) nas suas composições. Assim, ocorre a formação de uma camada superficial aderente de óxido de cromo, a qual oferece proteção ao material [2,28].

Devido a essa característica, os aços inoxidáveis possuem incontáveis aplicações no dia a dia da sociedade. Isso pode ser exemplificado ao observar esse material na cutelaria utilizada numa casa, ou, até mesmo, em componentes de veículos espaciais. Assim, esses aços possuem aplicações nas indústrias químicas, alimentícias, farmacêuticas, nucleares, entre outras [28,29].

Além do Cr, outros elementos podem ser adicionados com finalidades específicas. Por exemplo, a adição de molibdênio (Mo) aumenta a resistência à corrosão por *pitting* e a adição de níquel (Ni) aumenta a estabilidade da fase austenita nos aços. Os teores de cada elemento podem ser elevados (2% e 18% em massa de Mo e Ni, por exemplo), no entanto a soma desses teores é inferior ao teor de Fe [2,28].

Devido às diferentes composições, os aços inoxidáveis possuem diferentes microestruturas, as quais são, na sua grande maioria, formadas por ferrita, martensita ou austenita. Dessa forma, é possível classificar esses materiais como aços inoxidáveis (1) ferríticos, (2) martensíticos, (3) austenítico, (4) *duplex (ferríticos-austeníticos)*, (5) endurecíveis por precipitação e (6) austeníticos ricos em Mn-N [2,28].

2.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Entre os aços inoxidáveis, os aços inoxidáveis austeníticos são os mais produzidos e aplicados. Esses aços são divididos em duas sérias distintas, as quais são a série 200 e a série 300, segundo a *American Iron and Steel Institute* (AISI). Dentre eles, os aços da série 300, ou seja, os aços com composição Fe-Cr-Ni são a grande maioria. Na Figura 2.1, é possível observar os diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos da série 300. Nota-se que a composição química desses materiais é modificada ao adicionar um ou mais elementos, os quais promovem alterações nas suas propriedades, principalmente relacionadas à resistência à corrosão.

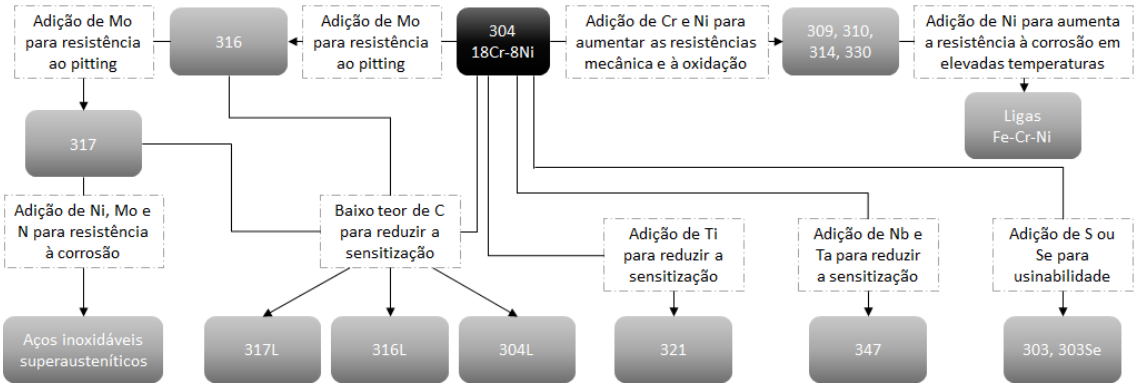


Figura 2.1 — Aços inoxidáveis austeníticos da séria 300. Adaptado de [29].

A adição de Ni, além do nitrogênio (N), carbono (C) e manganês (Mn), favorece a estabilização da fase austenítica em temperaturas ambiente, o que é fundamental para essas ligas. A Figura 2.2 mostra o diagrama de fases da liga Fe-Cr com diferentes teores de Ni, enquanto a Figura 2.3 mostra a curva de resfriamento contínuo (CRC) da liga AISI 316. Nota-se no diagrama de fases [Figura 2.2 (b)] que o campo de austenita é expandido com o aumento do teor de Ni. Com isso, é possível obter aços com maiores teores de Cr sem que ocorra a transformação da fase austenítica para ferrítica. Por sua vez, o diagrama CRC mostra que é possível manter a fase austenita a temperatura ambiente se a liga for resfriada rápida o suficiente para que não ocorra a precipitação e/ou a transformação em uma nova fase.

Além disso, o Ni tem a capacidade de modificar as propriedades mecânicas desses materiais, como, por exemplo, o aumento da ductilidade inclusive em baixas

temperaturas. Por fim, o Ni aumenta a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, devido a sua capacidade de repassivação do material [30,31].

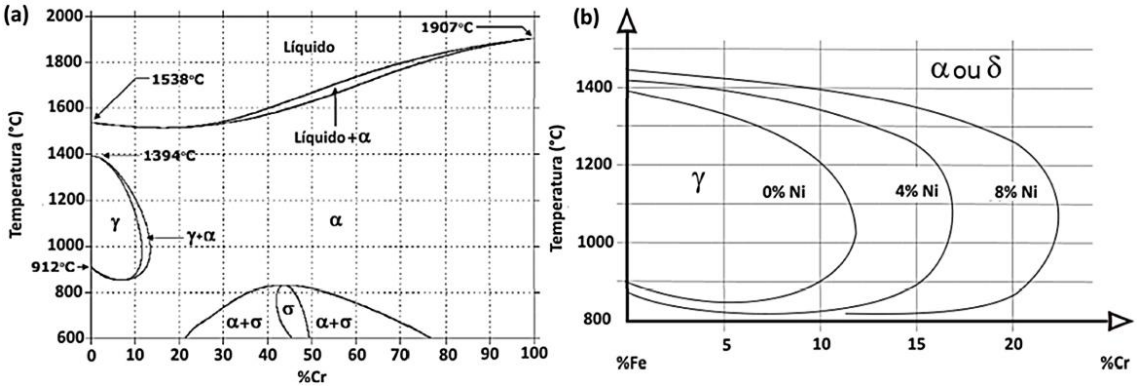


Figura 2.2 — (a) Diagrama de fase Fe-Cr, adaptado de [32]*. (b) Detalhe do campo da austenita do diagrama de fase Fe-Cr com diferentes teores de Ni, adaptado de* [33]*.*

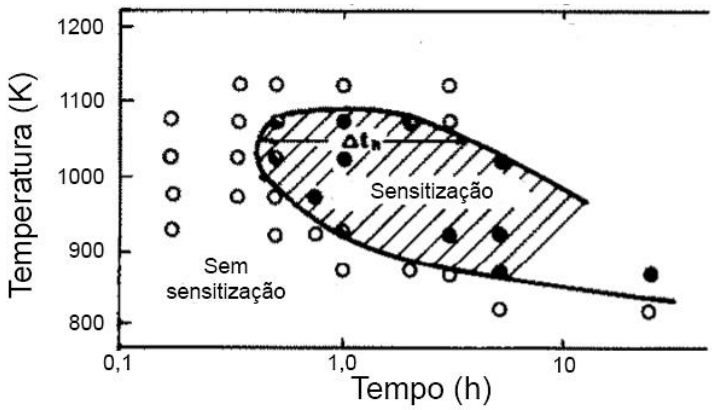


Figura 2.3 — Curva de resfriamento contínuo do aço inoxidável 316. Adaptado de [34]*.*

Portanto, por terem matriz austenítica, os aços inoxidáveis austeníticos possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), são paramagnéticos e não são endurecíveis por tratamentos térmicos. Todavia, esses materiais, quando submetidos a deformações plásticas, podem ter sua estrutura austenítica transformada em martensítica, o que aumenta a sua resistência mecânica [29].

No caso do AISI 316L, além da adição de Mo, existe a redução de teores de C para níveis inferiores a 0,08% em massa (L de “low carbon”). O C favorece a sensitização, ou seja, o empobrecimento em Cr das regiões próximas aos contornos de grão devido à precipitação de $Cr_{23}C_6$ nesses locais quando exposto a elevadas temperaturas, conforme previsto no diagrama TTT da Figura 2.3. Essa fase que precipita nos contornos de grão da austenita deixa as regiões adjacentes com baixos teores de Cr, o que torna esses

materiais suscetíveis à corrosão intergranular. A Tabela 2.1 mostra a composição química das ligas de AISI 316L.

Tabela 2.1 — Composição do aço inoxidável austenítico AISI 316L.

Elemento (% m)	**C**	**Cr**	**Mn**	**Mo**	**Ni**	**N**	**P**	**Si**	**S**	**Fe**
UNS S31603[a]	0,03[b]	16-18	2[b]	2-3	10-14	0,01[b]	0,045[b]	0,75[b]	0,03[b]	Balanço

[a] Composição de acordo com o sistema de numeração unificada (*unified numbering system* — UNS). Valores retirados do Matweb [35].
[b] Valores máximos.

2.2 Tribologia

O termo tribologia, do grego *tribo* (esfregamento) e *logia* (estudo), concebido no ano de 1966, é usado para definir o estudo de atrito, desgaste e lubrificação [14,36]. Mais precisamente, tribologia é definido, pelo *Oxford English Dictionary*, como "o ramo da ciência e tecnologia preocupado com a interação entre superfícies em movimento relativo e com assuntos associados" [14]. Uma maior abordagem sobre atrito (item 2.2.2), desgaste (item 2.2.3) e lubrificação (item 2.2.4) será apresentada a seguir.

2.2.1 Tribossistema

Para uma avaliação apropriada do comportamento tribológico de diferentes sistemas em que existam superfícies em contato com movimento relativo, se faz necessário observar todos os elementos presentes nessas situações, ou seja, é preciso avaliar todo o tribossistema relacionado a essa aplicação tribológica. Isso se deve ao fato que qualquer variação das condições de um tribossistema, os níveis de atrito e desgastem podem variar [37].

Um tribossistema pode ser descrito de forma funcional e geral como um sistema com entradas e saídas úteis e indesejáveis (Figura 2.4). As entradas e saídas úteis estão relacionadas às funções técnicas do sistema como movimento, trabalho, materiais e informações. Por sua vez, as entradas indesejáveis (distúrbios) podem ser

exemplificadas como vibrações, aquecimento, atmosfera reativa, contaminantes, e as saídas indesejáveis (perdas), com formação de partículas de desgaste, aquecimento, vibrações e ruídos [37].

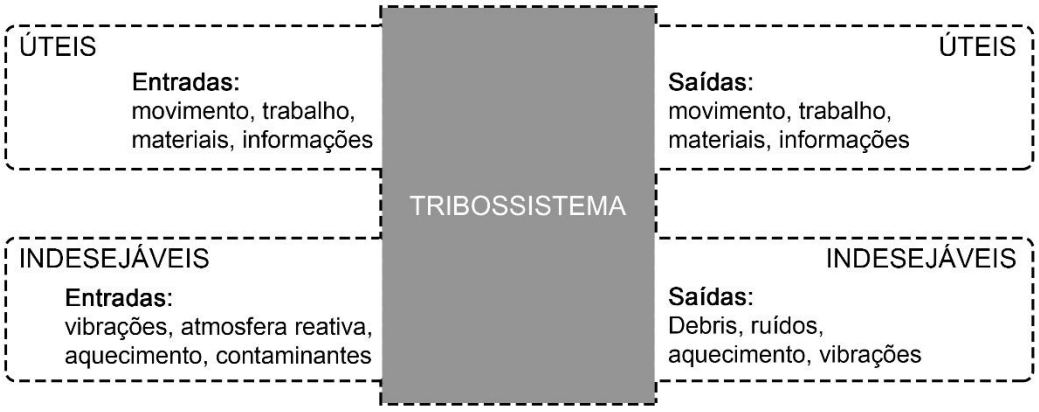


Figura 2.4 — Tribossistema descrito de forma funcional e geral como um sistema com entradas e saídas úteis e indesejáveis. Adaptado de [37].

Um tribossistema é composto, geralmente, por quatro diferentes elementos: corpo sólido, contracorpo, elementos interfaciais e ambiente (Figura 2.5). O corpo sólido, ou simplesmente corpo, é uma superfície sólida que está em movimento relativo ao contracorpo. O contracorpo pode ser tanto outro sólido, quanto gases e líquidos. Os elementos interfaciais são, por exemplo, lubrificantes, absorvatos, contaminantes e terceiros corpos. E por fim, o ambiente engloba tudo que está além das superfícies em contato sob movimento relativo, como a atmosfera e as fontes de calor e vibração. Esses elementos podem sofrer variações químicas e físicas de acordo com os níveis de atrito e desgaste, o que pode mudar os seus efeitos nas saídas do tribossistema [37].

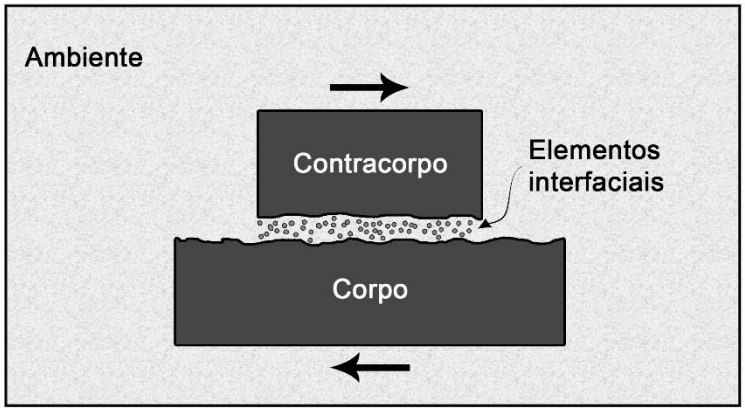


Figura 2.5 — Elementos de um tribossistema. Adaptado de [37].

Para simplificar a redação, as propriedades e comportamento tribológicos de um material em um tribossistema específico poderão ser tratados simplesmente como propriedades e comportamento tribológicos de um material.

2.2.2 Atrito

O termo *atrito* é designado para definir a resistência ao movimento relativo — o qual pode ser deslizamento, rolamento ou impacto — de uma ou mais superfícies em contato [36]. A resistência ao movimento é comumente considerada como uma força tangencial, conhecida também como força de atrito, que age diretamente na direção oposta ao movimento (Figura 2.6) [14,36].

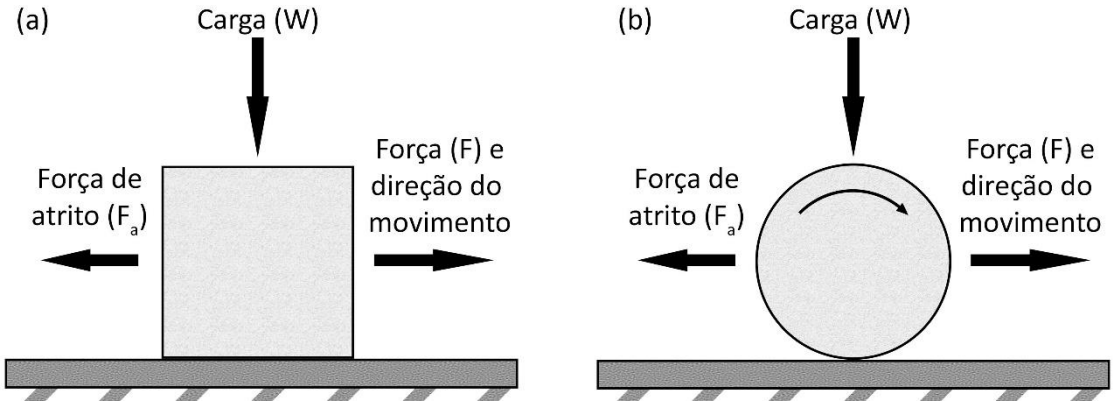


Figura 2.6 — Forças aplicadas em um sólido em movimento relativo de (a) deslizamento e (b) rolamento. Adaptado de [36].

O atrito pode ser dividido em dois tipos: seco e viscoso. O atrito seco, também conhecido como atrito de Coulomb, descreve a componente tangencial da força de contato que existe quando duas superfícies secas e limpas tendem ao movimento ou movem-se de maneira relativa e livre [36,38]. Portanto, esse tipo de atrito, em termos de contato, é descrito com uma extensão da lei de Coulomb para superfícies anisotrópicas [39]. A lei de Coulomb será descrita no item 2.2.2.1. O atrito seco pode ser exemplificado por um parafuso preso em uma parede, em que a superfície do parafuso está diretamente em contato com a superfície dos furos nos blocos da parede. Por sua vez, o atrito viscoso descreve a componente tangencial da força de contato que existe entre superfícies em movimento que possuem em sua interface uma camada de fluido, como um líquido ou ar. Além disso, as superfícies em contato se movem em velocidade

relativa diferente à camada de fluido [36]. O atrito viscoso pode ser exemplificado por uma corrente de bicicleta, em que a superfície da corrente em contato com a superfície da catraca está lubrificada com óleo. Mais sobre esse atrito será discutido no item sobre lubrificação (2.2.4).

A força de atrito (F_a), também, pode ser dividida em duas: força de atrito estática ($F_{a\ estática}$ ou F_e) e força de atrito cinética ($F_{a\ cinética}$ ou F_c), como pode ser visto na Figura 2.7. Corpos sólidos submetidos a uma carga (força normal) e a uma força tangencial começam o movimento relativo entre elas quando a F_e for superada, a qual ocorre em poucos milissegundos. Por sua vez, para manter o movimento relativo, é necessário superar a F_c. A F_e é sempre maior ou igual a F_c [36].

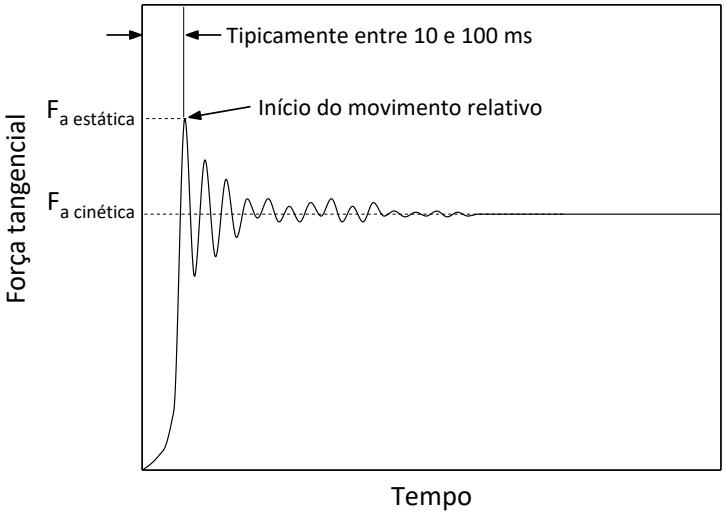


Figura 2.7 — Forças tangenciais em função do tempo em um sistema com superfícies em movimento relativo. Adaptado de [36].

O atrito é uma resposta do tribossistema, ou seja, não é uma propriedade do material. É possível encontrar baixos níveis de atrito em tribossistemas compostos por superfícies sólidas e em contato que estão lubrificadas. Os lubrificantes diminuem o efeito de adesão no deslizamento entre superfícies. Por sua vez, é possível encontrar alto níveis de atrito em tribossistemas compostos por superfícies sólidas e em contato que estão limpas, ou seja, sem lubrificantes, sem filmes químicos ou sem adsorvatos. Além disso, em alguns casos, a presença de líquidos na interface dessas superfícies resulta na adesão mediada por líquido, a qual, especialmente para superfícies macias, aumenta o atrito [36].

Em contatos sólido-sólido, os dois principais tipos de movimento relativo são: deslizamento [Figura 2.6 (a)] e rolamento [Figura 2.6 (b)]. Cada um desses tipos de movimentos possui regras e mecanismos de atrito específicos. Para movimentos relativos por deslizamento, existem duas leis de atrito intrínsecas, as quais são obedecidas em uma vasta quantidade de tribossistemas e/ou aplicações. Elas foram definidas por Guillaume Amonton (em 1699) e por Leonardo da Vinci (no final dos anos 1400) de quem levam o nome [14,36].

A primeira lei de atrito é descrita pela Equação (1).

$$F_a = \mu \cdot W \tag{1}$$

em que W é a força normal aplicada ao corpo, F_a é a força de atrito, a qual pode ser tanto a F_c, quanto F_e, e μ é o coeficiente de atrito, o qual pode ser, portanto, tanto cinético (μ_c), quanto estático (μ_e) [36]. Para o coeficiente atrito estático, é possível expressar a Equação (1) de acordo com a Equação (2).

$$\mu_e = \frac{F_e}{W \cdot \cos\theta} = \tan\theta \tag{2}$$

em que θ é o ângulo de inclinação em que um corpo, sob uma carga W, supera a F_e e começa a deslizar em uma superfície que se inclina em relação a um plano, conforme descrito em um experimento de plano inclinado. Assim, observa-se que o coeficiente de atrito estático é independente da carga normal aplicada [36].

Por sua vez, a segunda lei de atrito diz que a força de atrito é independente da área aparente de contato entre duas superfícies. Em outras palavras, um tribossistema possui o mesmo coeficiente de atrito independentemente do tamanho dos corpos em contato [14,36]. Além dessas duas leis, há uma terceira, essa atribuída a Coulomb, que diz que o coeficiente de atrito cinético é independente da velocidade de deslizamento assim que o movimento é iniciado [14,36].

Todas essas leis são empíricas e, portanto, se elas não forem seguidas, não implica que haja a violação de outras leis fundamentais da natureza [36]. Em um estudo realizado em um tribossistema composto por corpo de diboreto de zircônio (ZrB_2) e contracorpo do metal duro carbeto de tungstênio (WC-Co) verificou-se o efeito da carga aplicada (5, 10 e 20 N) e da velocidade de deslizamento (20 e 30 $mm \cdot s^{-1}$) em um ensaio de deslizamento alternado. Os autores observaram que o coeficiente de atrito diminuiu com o aumento da carga e da velocidade de deslizamento (Figura 2.8), o que indica que

o coeficiente de atrito é dependente da carga normal e da velocidade de deslizamento [40].

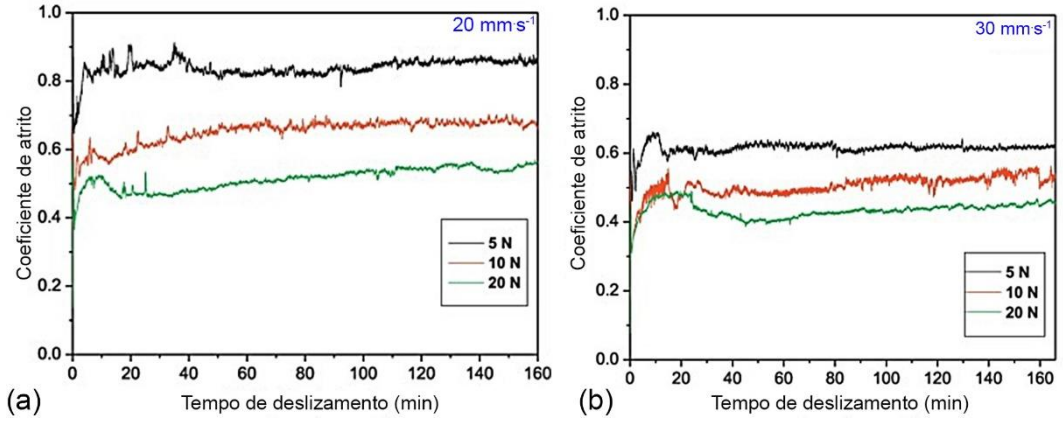


Figura 2.8 — Coeficiente de atrito em função do tempo e da carga aplicada em ensaios com velocidade de deslizamento de (a) 20 e (c) 30 mm·s^{-1}. Adaptado de [40].

Eles observaram que para todos os ensaios houve a formação de uma camada lubrificante a base de boro. Assim, uma hipótese para a variação do coeficiente de atrito em termos de carga é a quantidade de partículas de desgaste, as quais são as responsáveis para a formação da camada lubrificante resultante durante o ensaio tribológico, conforme foi observado em outros estudos [41,42]. Por sua vez, o aumento da velocidade de deslizamento pode ter gerado uma temperatura alta na interface de contato, entre os contatos das asperezas (temperatura *flash*), o que pode ter fundido o material no local de contato. Devido a isso, surge um fluido na interface de contato, o qual pode diminuir o atrito do sistema [14,36].

Em tribossistemas compostos por materiais poliméricos que possuem superfícies muito limpas e macias, o coeficiente de atrito pode variar de acordo com a área aparente de contato, tal como pode ser visto em sistemas de frenagem [36]. Neste caso, ao aplicar-se uma força normal, a força de atrito é afetada pela variação da área de contato real causada pela variação na pressão de contato [43].

Dessa forma, é notório que as leis de atrito não são obedecidas em todos os tribossistemas. Portanto, as respostas tribológicas dependem das propriedades dos materiais e topografia das superfícies (rugosidade da superfície, dureza, microestrutura e outros) e das condições de operação (temperatura, umidade, pressão normal, velocidade de deslizamento, lubrificação). Também vale salientar que o coeficiente de

atrito é dependente da escala. Assim, todos os valores de e métodos de ensaio sobre coeficiente de atrito devem ser cuidadosamente reportados e utilizados [36].

2.2.2.1 Mecanismos de atrito por deslizamento

Os primeiros autores a proporem um mecanismo de atrito foram Amontons [44] e Coulomb [45]. Coulomb propôs que o atrito de duas superfícies metálicas secas se deve às suas asperezas, as quais interagem de forma mecânica. O modelo de Coulomb pode ser esquematizado de acordo com a Figura 2.9. Nota-se que as superfícies em contato partem de "A" para "B", em que as asperezas se tocam somente em um ponto, e, posteriormente, partem de "B" para "C", em que as asperezas se tocam novamente na área total disponível, tal como em "A" [14,36]. Esse modelo não prevê dissipação de energia e, por isso, foi abandonado [36].

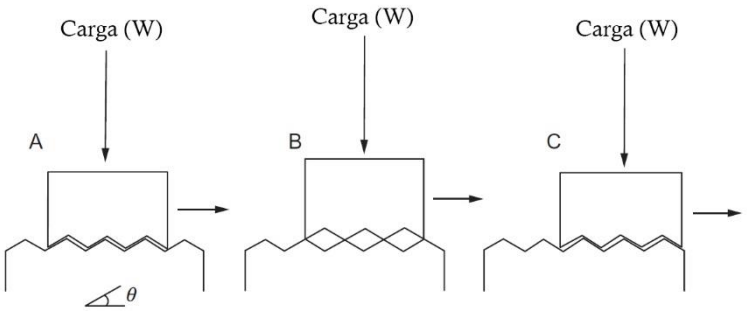


Figura 2.9 — Modelo de Coulomb como mecanismo de atrito. Adaptado de [14].

Bowden e Tabor estudaram os mecanismos de atrito durante os anos de 1930 a 1980 [46–48]. Durante esse período, eles afirmaram, primeiramente, que as forças de atrito ocorriam devido às asperezas se soldarem por conta da pressão de contato e o deslizamento relativo. Posteriormente, eles observaram que não era necessário que ocorresse uma solda, pois, a adesão das asperezas era suficiente para criar as forças (ou energia) de atrito. Além disso, Bowden e Tabor afirmaram que parte da energia do movimento é dissipada para causar micro e macro deformações nas superfícies em contato [14,36].

Assim, nota-se que a força ou coeficiente de atrito podem ser descritos como a soma das componentes referentes à adesão e à deformação das superfícies durante o deslizamento, tal como pode ser observado na Equação (3) [36].

$$F_a = F_{ade} + F_{def} \quad (3)$$

Em que F_{ade} e F_{def} correspondem as forças de atrito originadas devido à adesão e a deformação, respectivamente, das superfícies. É importante salientar que as teorias sobre a distinção entre adesão e deformação são arbitrárias e que é muito simplista dizer que não há distinção [36].

Para materiais frágeis, é importante considerar as componentes referentes à fratura de asperezas em contato e à deformação frágil, além da tenacidade à fratura, dos materiais para descrever as forças de atrito. Com isso, as discussões apresentadas a seguir sobre adesão e deformação se restringem aos materiais dúcteis, como muitos metais [36].

2.2.2.1.1 Adesão

O contato entre duas superfícies planas sob uma carga ocorre na ponta das asperezas, ou seja, em pontos de contato discretos (junções de asperezas). As junções de asperezas constituem área real de contato, a qual pode ser menor, igual ou maior do que a área aparente de contato. Assim, devido às junções e as suas interações químicas e físicas, as superfícies podem se aderir uma à outra, o que origina contatos, ou ligações, de adesão (Figura 2.10) [36].

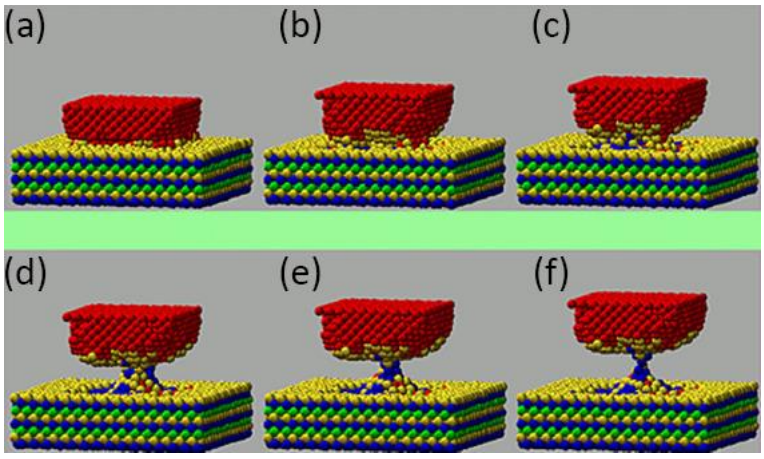


Figura 2.10 — As imagens de (a) a (f) mostram a adesão de átomos de ouro no penetrador de cobre e a formação progressiva de um pescoço de ouro enquanto o penetrador é levantado da superfície [49]. *Adaptado de* [14].

Para ocorrer um movimento entre as superfícies, é necessário que as asperezas sejam fraturadas e/ou as ligações de adesão sejam rompidas por uma força de

cisalhamento lateral. Quando em movimento, essas asperezas interagem entre si, o que cria novas forças de adesão e exige, novamente, uma força de cisalhamento lateral para manter o movimento [36].

As ligações de adesão na interface entre as superfícies têm a mesma natureza e intensidade que as ligações entre as próprias moléculas do material. Devido a isso, em alguns casos, é mais provável que o material se fragmente do que as ligações de adesão se romperem. Portanto, nesses casos, a força de atrito é dependente da resistência ao cisalhamento do material [36].

A força de adesão da interface é dependente das interações químicas e físicas dos corpos em contato. Dessa forma, ao diminuir a interação entre as superfícies, a força de adesão também diminuirá. A presença de contaminantes ou de filmes de fluidos (água, lubrificantes, gases), mesmo que em pequenas quantidades (partes por milhão), podem reduzir as forças de atrito. Por sua vez, a força de adesão é acentuada em superfícies limpas e em sistema em vácuo, o que, consequentemente, aumenta a força de atrito [36].

2.2.2.1.2 Deformação

Em termos de mecanismo de atrito devido à deformação, duas superfícies em contato e sob um movimento relativo podem interagir de duas maneiras: microscópica e macroscopicamente. As interações microscópicas consistem na ocorrência de deformação plástica e de deslocamento de asperezas interligadas da superfície. Por outro lado, as interações macroscópicas consistem na formação de sulcos na superfície do material mais macio pelas asperezas do material mais duro. Nesse caso, pode ocorrer fratura e fragmentação da superfície do material mais mole. A formação de sulcos também pode ocorrer devido à presença de partículas de desgaste, também conhecidos como *debris*, na interface de contato [36].

A interação da deformação microscópica e da adesão no atrito para superfícies em movimento relativo é sempre presente em um tribossistema. No entanto, a deformação macroscópica pode ou não ter contribuição no atrito. A magnitude da contribuição depende: das rugosidades e das durezas relativas das superfícies e, além

disso, caso existam, das partículas de desgaste e de produtos de uma reação devido ao deslizamento [36].

A produção de sulcos e a interação de superfícies com elevada rugosidade podem resultar em intertravamento mecânico em micro ou macroescala. Devido a isso, uma força lateral, ou força de atrito, é produzida e cria uma resistência ao movimento das superfícies. Além disso, o intertravamento mecânico cria partículas de desgaste, as quais aumentam o atrito e o desgaste do sistema [36].

2.2.2.2 Transições de atrito durante o deslizamento

É possível mudanças no comportamento tribológico em função do tempo (ou distância percorrida) de deslizamento. Ao observar uma curva de atrito em função da distância percorrida (Figura 2.11) é possível notar diferentes períodos em que o atrito se comporta de maneira característica. Assim, a curva geralmente possui forma de S, devido à presença de pelo menos dois *plateau* em que o atrito é constante [36].

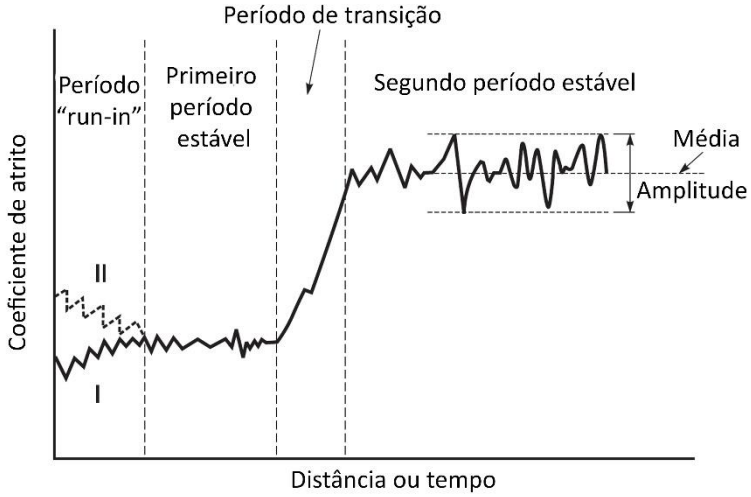


Figura 2.11 — Transições do atrito em função da distância ou tempo em superfícies sob deslizamento. Adaptado de [36]

O primeiro período é conhecido por "*running in*", "*break-in*" ou "*wearing-in*". Nesse período, pode ocorrer uma série de efeitos na interface de contato, os quais são dependentes das propriedades e morfologia das superfícies. Essa série de eventos pode ser descrita da seguinte forma: as asperezas mais elevadas são destruídas, as superfícies se combinam melhor, as superfícies começam a ser deformadas e novos tribolfimes são

formados e/ou ocorrem mudanças estruturais. Assim, chega-se ao segundo período, o qual é um *plateau* em que o atrito é constante [14,36].

No entanto, novas interações podem ocorrer, o que leva a um novo período, chamado de período de transição. Nele, o atrito tende a aumentar devido a mudanças na interface, o que é efeito da rugosidade e as partículas presas devido ao desgaste. Em seguida, um novo *plateau* se estabelece e o atrito tende a ficar constante. Novas transições podem ocorrer no tribossistema [14,36].

A duração de cada período é dependente de cada tribossistema. Os autores Peng *et al.*[50] analisaram o coeficiente de atrito em função do tempo em um tribossistema composto por cabos de aços (corpo e contracorpo) sob deslizamento a seco, carga normal de 600 N e velocidade de deslizamento de 0,8 $m \cdot s^{-1}$. Conforme a Figura 2.12 (a), eles observaram um período de transição desde o começo até 0,2 s de ensaio. Por sua vez, os autores Gong et al. [51] analisaram o coeficiente de atrito em função do número de ciclos em um tribossistema composto por um revestimento de carbono amorfo (corpo) e uma esfera de alumina (contracorpo) sob deslizamento a seco, carga normal de 2 a 20 N e velocidade de deslizamento de 0,26 $m \cdot s^{-1}$. O período "run-in" foi observado por mais de 1.500 ciclos, quando um período estável de atrito de se estabeleceu [Figura 2.12 (b)].

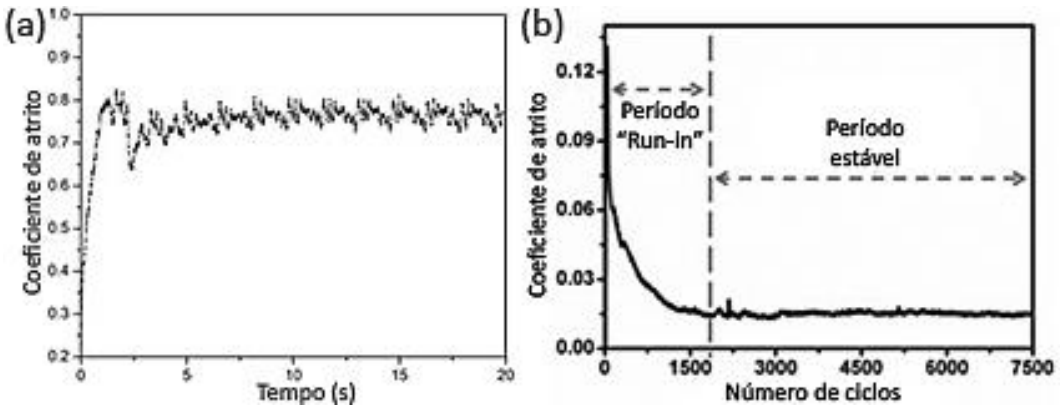


Figura 2.12 — Diferentes durações de cada tipo período de atrito para diferentes tribossistemas. (a) Adaptado de [50]*. (b) Adaptado de*[51].

2.2.3 Desgaste

O termo desgaste é utilizado para descrever o dano ou a remoção de material de superfícies em contato submetidas a movimentos relativos. O desgaste de materiais ocorre primordialmente devido à interação entre asperezas. Durante o desgaste, primeiramente, as superfícies e subsuperfícies podem sofrer alterações em suas propriedades em comparação ao corpo sólido no seu estado inicial, inclusive se não acontecer remoção de material. Posteriormente, o material pode ser removido da superfície, o qual pode ou se aderir nas superfícies em contato, ou ser perdido na forma de partículas de desgaste. A remoção de material pode ocorrer por formação de trincas, fraturas, deformação plástica, fadiga de contato, difusão, reações químicas, entre outras (Figura 2.13) [14,36,52].

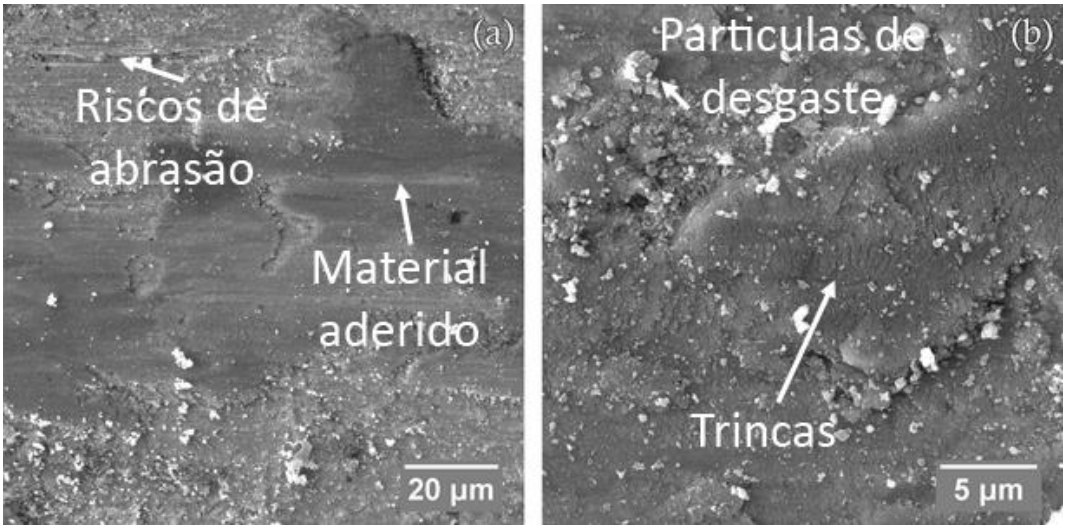


Figura 2.13 — Superfície de um aço inoxidável austenítico com diversas características de desgaste. Magnificação de (a) 200 X e (b) 1000 X. Adaptado de [12].

Tal como o atrito, o desgaste também é uma resposta de um tribossistema, ou seja, não é uma resposta oriunda exclusivamente dos materiais estudados. Os autores Liu e Sun [53] ensaiaram corpos cerâmicos compostos por, em teores em massa, 89 % Al_2O_3 + 3 % AlTiB + 8 % diópsido contra um contracorpo de HRC 38-45 em um equipamento de ensaios de abrasão com geometria bloco sobre anel. Os ensaios foram realizados com diferentes cargas normais (50, 100, 150 e 200 N). Foi observado que a resistência ao desgaste diminui até 150 N e que volta a aumentar em 200 N (Figura 2.14). Assim, eles mostraram que os níveis de desgaste de um material podem variar de acordo

com a carga normal aplicada. O mesmo comportamento pode ser visto em outros trabalhos na literatura [54,55], assim como outros fatores que também podem interferir no desgaste [56,57].

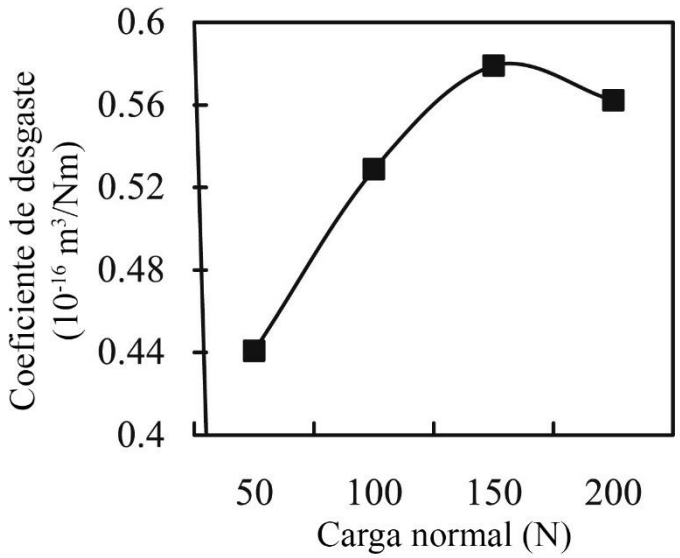


Figura 2.14 — Coeficiente de desgaste em função da carga normal para um tribossistema composto por um corpo cerâmico e um contracorpo metálico. Adaptado de [53].

O desgaste pode ser classificado por tipos de interações no sistema e por mecanismos de desgaste. Uma superfície pode ser desgastada por um ou mais tipos de desgaste [58].

2.2.3.1 Mecanismos de desgaste

A remoção de material por ações mecânicas e/ou químicas durante o movimento relativo entre superfícies em contato são divididos em três mecanismos de desgaste: (1) adesivo, (2) corrosivo e (3) abrasivo. A combinação desses mecanismos promovem fenômenos de desgaste que podem ser classificado como desgaste (1) adesivo, (2) abrasivo, (3) por fadiga, (4) por impacto, (5) triboquímico (corrosivo) e (6) por arco elétrico induzido [36]. Alguns desses tipos de desgaste possuem outros nomes conforme a severidade do desgaste; como exemplo, o termo *galling* é utilizado para retratar um desgaste adesivo severo [14].

Também vale salientar que os mecanismos de desgastes podem acontecer simultânea e/ou sucessivamente [36,58]. Assim, mudar as condições de um tribossistema para evitar um mecanismo de desgaste particular não impede que outros

mecanismos de desgaste ocorram [58]. Os próximos três itens descreverão detalhadamente os mecanismos de desgaste que são comumente observados em aços inoxidáveis austeníticos.

2.2.3.1.1 Desgaste adesivo

O desgaste adesivo ocorre em superfícies que estão em contato em movimento relativo de deslizamento em que, devido a forças de adesão, o material das asperezas é fragmentado e removido de uma superfície e transferida para outra. Em um deslizamento contínuo, esses fragmentos de materiais podem ser transferidos para a superfície original ou podem ser perdidos como partícula de desgaste.

Existem duas teorias reconhecidas que explicam o desgaste em superfícies com interfaces de contato em que ocorre transferência de material devido à adesão. A primeira delas foi proposta por Archard [59] e sugere que a fragmentação por cisalhamento pode ocorrer na interface de contato original ou na região mais fraca de um do materiais em contato. Na maioria das vezes, a tensão de ruptura do material é maior que a força interfacial de adesão existente no contato entre asperezas e, assim, não ocorre desgaste. No entanto, em algumas interfaces de contato, a ruptura de uma aspereza pode ocorrer e fragmentos de material serem transferidos para outra superfície. Esses fragmentos são irregulares e possuem padrão de blocos. A Figura 2.15 esquematiza a teoria [14,36].

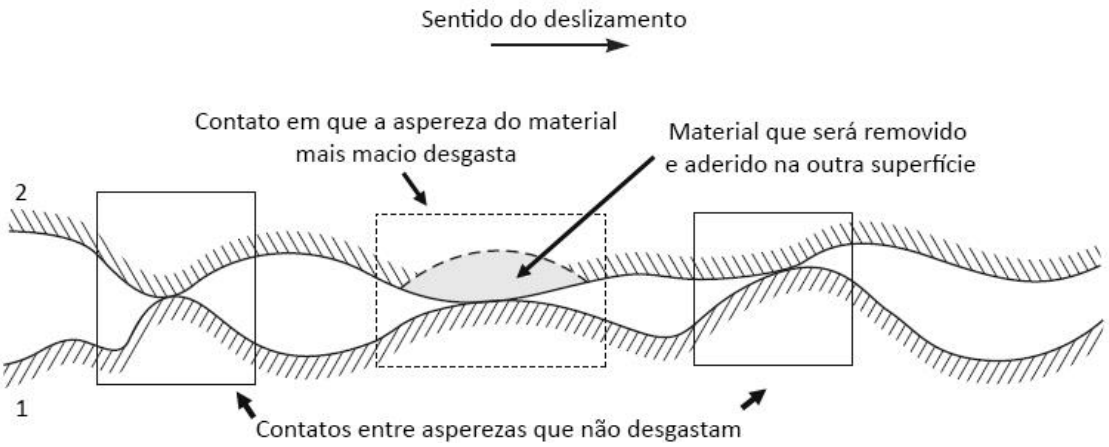


Figura 2.15 — Esquema que representa a teoria de Archard para o desgaste adesivo de duas superfícies (em que 1 é mais dura que 2) sob deslizamento. Adaptado de [36].

Por sua vez, a segunda teoria foi proposta pelos autores Kayaba e Kato [60]. Segundo eles, a transferência de material ocorre devido à deformação plástica oriunda de tensões de cisalhamento provenientes do deslizamento. O material transferido é formado por diversas camadas e é removido de uma superfície para outra ao longo da propagação de uma trinca. Assim, o material transferido possui o formato de cunha [36]. A Figura 2.16 esquematiza a teoria.

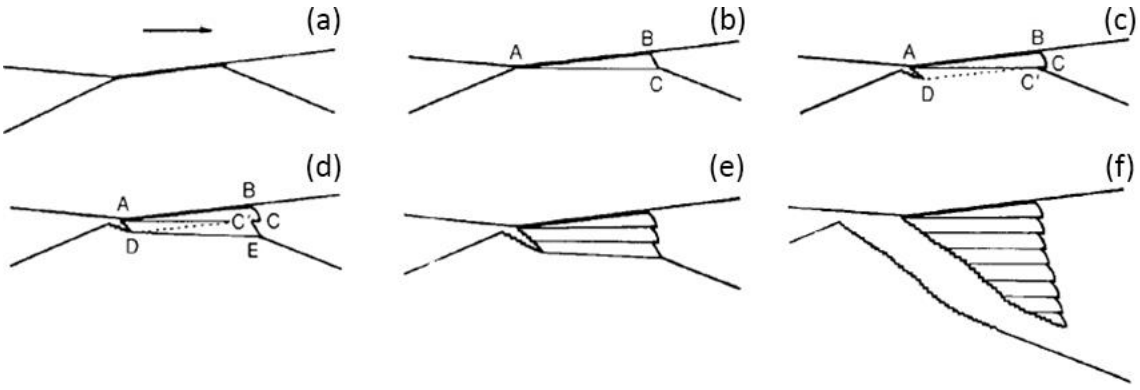


Figura 2.16 — Esquema que representa a teoria de Kayaba e Kato para o desgaste adesivo de duas superfícies sob deslizamento. Adaptado de [60].

O material transferido pode se tornar partícula de desgaste ao não se aderir a uma superfície, o que pode acontecer por dois mecanismos distintos. O primeiro mecanismo consiste na rápida oxidação do material transferido devido a sua elevada energia superficial. O material oxidado tem menor capacidade de aderir em superfícies e, assim, os fragmentos permanecem no tribossistema como partícula de desgaste. Por sua vez, o segundo mecanismo consiste em os fragmentos transferidos ficarem muito grandes, devido a aglomeração de fragmentos, o que faz o material ser removido da superfície e também permanecer no tribossistema como partícula de desgaste [36].

Finalmente, vale salientar que devido a processos de fadiga e por defeitos e trincas no material, os materiais mais duros em tribossistemas compostos por materiais diferentes também podem se fragmentar. Assim, é possível encontrar material transferido e partículas de desgaste de ambos os materiais, embora em quantidades maiores oriundos do material mais mole [36].

2.2.3.1.2 Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo é caracterizado pela remoção de material de uma superfície, na qual um contato mais duro penetra e mantém o movimento, o que cria um risco de abrasão (Figura 2.17). Em casos de superfícies dúcteis, riscos de abrasão paralelos formados predominantemente por deformação plástica são observados inclusive quando as superfícies possuem o mesmo nível de dureza. Esse comportamento é observado pela formação de asperezas duras devido a transição de fases, endurecimento da superfície, formação de terceiros corpos [61].

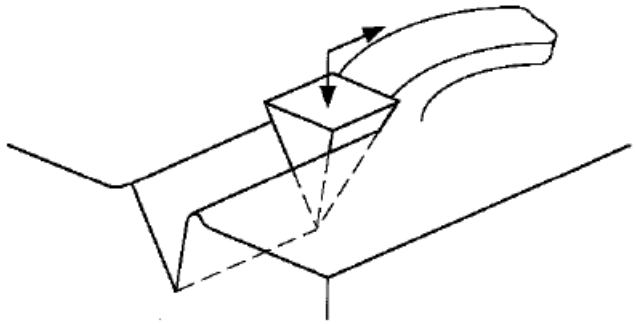


Figura 2.17 — Desgaste abrasivo de uma superfície dúctil. Adaptado de [61].

O desgaste abrasivo ocorre por três modos distintos: microcorte, formação de cunha e sulcamento. O modo microcorte [Figura 2.18 (a)] é caracterizado pela formação de partículas de desgaste longas e enroladas e por ser assistido por baixo atrito. O modo de formação de cunha [Figura 2.18 (b)], por sua vez, forma uma partícula de desgaste com formato em cunha na ponta do risco de abrasão, o qual auxilia no riscamento durante o movimento. Esse modo é assistido por alto atrito devido as forças de adesão entre a partícula de desgaste e a superfície do material desgastado. Assim, forças de adesão também atuam no desgaste por esse modo. E, por fim, o modo de sulcamento [Figura 2.18 (c)] é caraterizado por não promover formação de partículas de desgaste num único ciclo de deslizamento e pelo risco de abrasão ser raso. No entanto, ciclos de deslizamento repetitivos podem gerar partículas de desgaste [61].

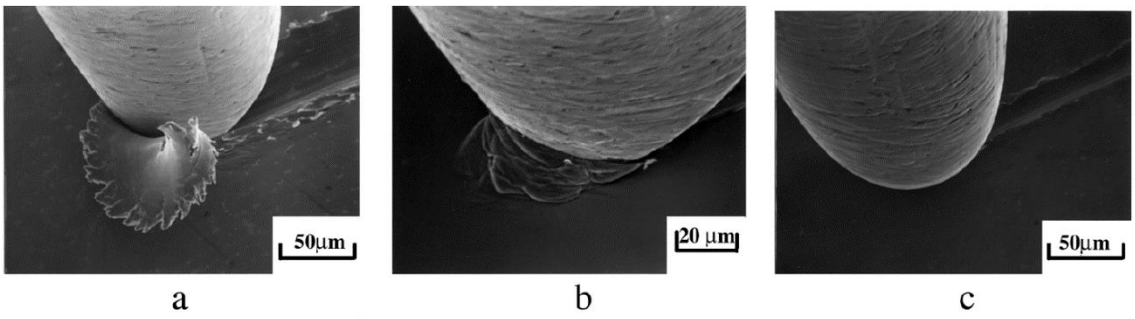


Figura 2.18 — Modos de desgaste abrasivo em superfícies dúcteis. (a) Microcorte, (b) formação de cunha e (c) sulcamento. Adaptado de [61].

2.2.3.1.3 Desgaste triboquímico

O desgaste triboquímico ocorre em sistemas em que as superfícies sob movimento relativo sofre uma reação eletroquímica, como corrosão e oxidação, o que favorece o aparecimento de filmes com natureza diferente dos corpos e contracorpos. Nesse mecanismo de remoção de material, filmes com capacidade de diminuir as taxas de reações químicas gerados sobre as superfícies devem ser constantemente removidos, o que possibilita a continua formação desses filmes e consequente remoção de material.

Os filmes formados podem ficar aderidos na superfície do material ou ser perdido como partícula de desgaste. A sua formação depende do ambiente e dos elementos interfaciais, como atmosfera oxidativa e presença de água, por exemplo. Além disso, durante o deslizamento, o aquecimento da interface do contato pode favorecer a ocorrência de reações.

2.2.3.2 Quantificação do desgaste

O autor Archard [59] desenvolveu um modelo para quantificar o desgaste adesivo, mas que, devido a sua simplicidade analítica e por descrever a severidade do desgaste, é amplamente utilizado para quantificar o desgaste proveniente por diferentes mecanismos de desgaste de sistemas submetidos ao movimento de deslizamento. O modelo é baseado em mecanismos de contato e nas propriedades dos materiais, além das condições do deslizamento (carga normal, geometria das superfícies, velocidade de deslizamento, ambiente, entre outros).

De forma sucinta, o modelo de Archard, que já foi brevemente discutido no item 2.2.3.1.1, considera uma séria de fatores sobre contato, como: (1) o contato de duas superfícies ocorre entre as suas asperezas; (2) as áreas individuais de cada contato somadas são igual a área total de contato; (3) as áreas individuais de contato são diretamente proporcional a carga aplicada no sistema, (4) as áreas individuais de contado possuem área máxima circular de raio *a* e; (5) ocorre deformação plástica nas asperezas [14]. Assim, Archard desenvolveu a Equação (4).

$$Q = K \times \frac{W}{H} \tag{4}$$

Em que *Q* é o volume removido por unidade de distância percorrida durante o deslizamento, *K* é o coeficiente de atrito adimensional, *W* é a carga aplicada e *H* é a dureza. O valor de *K* traz importantes informações sobre a severidade do desgaste. No entanto, em termos de engenharia, o valor de K normalizado pela dureza H (K/H) possui maior utilidade. Assim, o conceito de taxa de desgaste específica é criado, que é identificada por *k* [Equação (5)]. A taxa de desgaste específica permite comparar o desgaste entre diferentes classes de materiais, além de não precisar medir a dureza dos materiais, o que não pode ser feito de forma precisa para alguns materiais, como elastômeros [14].

$$k = \frac{K}{H} = \frac{Q}{W} \tag{5}$$

2.2.4 Lubrificação

O termo lubrificação denomina a processo de diminuir as forças de atrito e/ou o desgaste de duas superfícies em contato em movimento relativo com o uso de lubrificantes. Esse processo se faz necessário, pois nas aplicações de componentes na engenharia, as perdas de energia, além do aquecimento, por atrito devem ser insignificantes [14].

Os lubrificantes são substâncias que criam uma camada de material com uma tensão de cisalhamento menor que as das superfícies em contato ou da interface. Esses materiais podem ser sólidos, líquido e gasosos, em que a maioria dos casos eles são

óleos e graxas. Para esses dois tipos de lubrificantes, é importante ter um bom conhecimento sobre suas propriedades reológicas, sobretudo a viscosidade [14].

2.2.4.1 Lubrificantes sólidos

Os lubrificantes sólidos são materiais que possuem baixos coeficientes de atrito quando no estado sólido. Eles são usados em diversas situações, principalmente em ambientes em que lubrificantes líquidos e gasosos podem se degradar, como atmosfera reativas e em altas temperaturas [14].

Sistemas que utilizam esse tipo de lubrificação possuem uma das superfícies fabricadas ou revestidas por lubrificantes sólidos. Em alguns casos, o material dessa superfície é um compósito autolubrificante, ou seja, um compósito que possui um ou mais lubrificantes sólidos em sua composição. Esses compósitos são projetados para não receber nenhum tipo de lubrificação externa durante todo o seu tempo de vida útil [14].

2.2.4.1.1 Lubrificantes com estrutura lamelar

Dentre os lubrificantes sólidos, destacam-se os materiais que possuem estrutura cristalina lamelar, como, por exemplo, o grafite e o MoS_2. Nesses materiais, os átomos presentes na camada (ou lamela) são fortemente ligados entre si por ligações covalentes. No entanto, esses átomos se ligam com os átomos da outra camada por ligações de van de Waals, as quais são fracas (Figura 2.19). Assim, quando forças de cisalhamento paralelas as camadas são aplicadas no material, essas camadas deslizam sobre elas mesmas, o que gera um sistema com baixas forças de atrito [14].

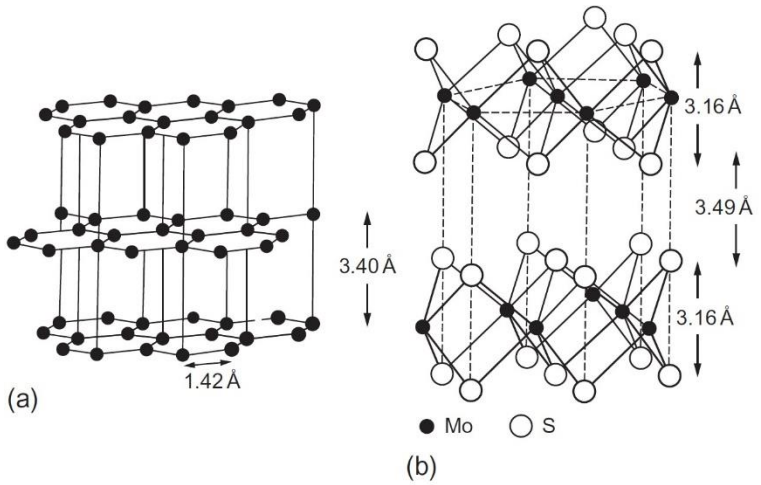


Figura 2.19 — Estrutura cristalina lamelar do (a) grafite e do (b) MoS_2. Adaptado de [14].

No entanto, esses materiais podem não exibir comportamento de lubrificantes sólidos em determinadas condições. Fatores como pressão, temperatura e atmosfera podem alterar a natureza do material. Além disso, as condições de uso, como a direção do deslizamento em relação à orientação das lamelas, também interferem no coeficiente de atrito desses materiais [14].

Diversos compostos com estrutura lamelar podem ser utilizados como lubrificantes sólidos. Alguns exemplos são: WS_2, H_3BO_3, $CdCl_2$, h-BN, PbI_2, talco e monofluoreto de carbono. No entanto, existem, também, materiais lamelares que não apresentam características de lubrificantes sólidos, tal como a mica e o hidróxido de cálcio [14].

Os autores Zhou *et al.*[62] adicionaram 20 % em massa de WS_2 com diferentes tamanhos de partículas em Cu via metalurgia do pó e verificaram seu efeito nas propriedades mecânicas e tribológicas do compósito de matriz metálica. Os pós foram misturados em um moinho por 24 h sob rotação de 50 rpm. Posteriormente, os pós foram submetidos a sinterização por plasma pulsado sob temperatura e pressão de sinterização de 650 °C e 45 MPa respectivamente. As amostras foram ensaiadas em tribômetro com geometria pino sobre disco, sob carga aplicada de 5 N, em velocidade de deslizamento e distância percorrida de 0,92 $m \cdot s^{-1}$ e 10 km, respectivamente, e contra um contracorpo da liga $Cu_5Pb_5Zn_5Sn$. Como resultados da caracterização tribológica, os autores identificaram coeficientes de atrito (menores de 0,2) e taxa de desgaste específica (menores de 7×10^{-14} $m^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$) baixos, conforme a Figura 2.20 (a).

Os autores Prieske *et al.* [63] depositaram um revestimento de carbono em um substrato e avaliaram seu comportamento tribológico em um sistema de deslizamento a seco. Foram analisados três tipos de revestimentos, em que os revestimentos de diamante policristalino e diamante policristalino polido foram produzidos por deposição química em fase vapor (CVD), e o revestimento de carbono amorfo hidrogenado (no trabalho, "a-C:H"), por deposição física em fase vapor (PVD). Os revestimentos foram submetidos à caracterização tribológica em um tribômetro oscilatório com geometria esfera sobre disco. Os parâmetros do ensaio foram: carga aplicada: 10 N; velocidade de deslizamento: 50 $mm \cdot s^{-1}$; distância percorrida: 1 km; contracorpo: esfera de $AlMg_{4,5}Mn_{0,7}$. A Figura 2.20 (b) mostra o coeficiente de atrito em função de tempo para os diferentes sistemas. Assim, os autores verificaram que o revestimento de carbono amorfo e de diamante policristalino reduziram o coeficiente de atrito para níveis inferiores a 0,2.

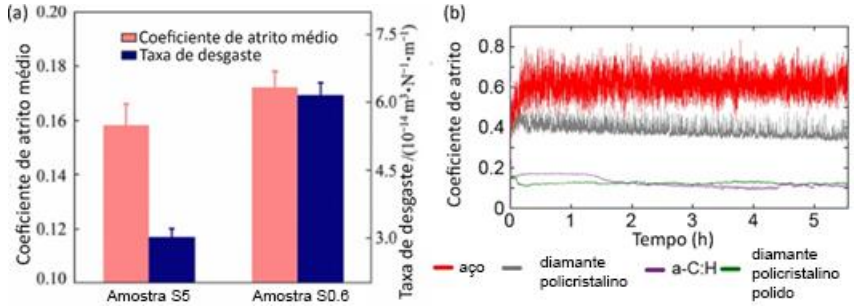


Figura 2.20 — (a) Coeficiente de atrito para compósitos de Cu com adição de MoS_2 com diferentes tamanhos de partículas, adaptado de [62]*. (b) Coeficiente de atrito em função do tempo para diferentes revestimentos a base de carbono, adaptado de*[63].

2.2.4.1.2 Outros lubrificantes sólidos

Alguns compostos inorgânicos que não possuem estrutura lamelar podem ser utilizados como lubrificantes sólidos. Os compostos BaF_2, PbO, PbS, B_2O_3 e o CaF_2 são exemplos. Esses materiais, no entanto, possuem um coeficiente de atrito baixo em sistemas em elevadas temperaturas, como o CaF_2 que possui coeficiente de atrito de 0,1 acima de 1.000 °C. Inclusive, os lubrificantes sólidos possuem características de lubrificantes somente ou em alta ou em baixas temperaturas [14].

Alguns materiais poliméricos também podem ser utilizados como lubrificantes sólidos, em que o PTFE é o único material largamente utilizado para a aplicação. Esse

comportamento se deve a sua estrutura molecular não ramificada com cadeias sem grupos laterais volumosos ou polares, o que permite que ele possua elevado grau de cristalinidade e ligações intermoleculares fracas. Além disso, esse material tende a se aderir no contracorpo mais duro e formar um tribofilme, o que diminui, inclusive, a taxa de desgaste. No entanto, em sistemas em que as cargas aplicadas destroem o alinhamento das cadeias poliméricas, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste são elevados [14].

Os autores Ouyang *et al.* [64] adicionaram diferentes teores de CaF_2 e Ag em $Zr_2O_3(Y_2O_3)$ e sinterizaram os pós por sinterização por plasma pulsado. O tempo, temperatura e pressão de sinterização também variaram entre cada sistema. Os ensaios tribológicos aconteceram em altas temperaturas (entre 900 e 1.200 °C), sob carga aplicada de 20 N e frequência de deslizamento alternado de 10 Hz, contra esfera de alumina. Os autores encontraram um elevado coeficiente de atrito (aproximadamente 1,4) para a amostra sem aditivos sinterizada a 1.500 °C e submetida a ensaios de deslizamento entre 200 e 800 °C. Por sua vez, para a amostra com adição de 30 % de CaF_2 e 35 % em massa de Ag, sinterizada a 950 °C e submetidas a ensaio de deslizamento a 25, 400 e 800 °C apresentou taxa de desgaste menor que 0,6 (Figura 2.21).

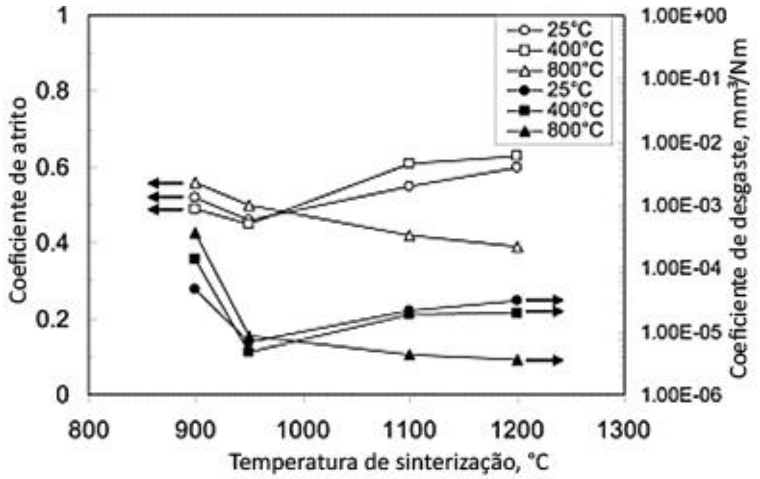


Figura 2.21 — Coeficientes de atrito e taxa de desgaste para amostras de $Zr_2O_3(Y_2O_3)$ + 35%CaF_2 + 30% em massa de Ag sinterizadas e submetida a testes de deslizamento a diferentes temperaturas. Adaptado de [64].

2.3 Metalurgia do pó

A metalurgia do pó (M/P) é uma técnica de processamento de componentes a partir da matéria-prima em pó. Essa técnica apresenta vantagens perante a outras em termos de aproveitamento de matéria-prima (superior a 95%), consumo energético, produção de grandes lotes e forma dos produtos (formas complexas, com ótima tolerância dimensional e ótimo acabamento superficial). Além disso, por M/P, é possível obter de várias microestruturas e propriedades devido à possibilidade da combinação de diferentes elementos e compostos químicos. Portanto, devido a essas características, essa técnica se apresenta como adequada para produção de próteses, peças automotivas, contatos elétricos, imãs, aparelhos ortodônticos, pastilhas de freio, contatos elétricos, entre outros [65].

Para a obtenção de produtos (ou materiais) via M/P, os pós são submetidos a três etapas básicas, as quais podem acontecer em série ou simultaneamente: (1) mistura dos pós, (2) compactação dos pós e (3) sinterização dos corpos compactados. Os parâmetros de processamento possuem grande efeito na microestrutura, propriedades mecânicas e porosidade do material. Vale salientar que a porosidade dos produtos é uma característica intrínseca desse processamento e, devido a isso, é necessário ter controle na formação dos poros [66].

Previamente às etapas de produção, a seleção dos pós é fundamental para determinar os parâmetros de processamento. Isso se deve ao fato de que a distribuição de tamanho de partículas e a morfologia dos pós afetam a mistura e a compactação. Essas características dos pós variam de acordo com o processo de obtenção dos pós, que, para aços, destacam-se a atomização a gás ou a água. Os pós produzidos por atomização a gás são regulares e esféricos, o que favorece a difusão durante o processo e o escoamento das partículas para consolidação dos corpos verdes (material compactado e não sinterizado) com alta densidade produzidos principalmente por moldagem por injeção e por compactação a quente. Por sua vez, os pós produzidos por atomização a água são irregulares e sem geometria definida, o que favorece um maior contato entre as partículas para a consolidação de corpos verdes com alta densidade

(melhor empacotamento de partículas) produzidos por compactação uniaxial a frio [66,67].

A etapa da mistura consiste em homogeneizar a matéria-prima utilizada. Por sua vez, a etapa de compactação consiste na produção do corpo a verde, o qual possui o formato do produto a ser produzido, visto que as partículas de pós ficam aderidas entre si devido às forças intermoleculares fracas. Portanto, na etapa de compactação, conforme se aumenta a pressão de compactação (até um certo limite máximo), aumenta-se a densidade do corpo a verde devido à maior quantidade de pontos de contatos entre as partículas, o que ocasiona em menores frações e tamanhos de poros [66,67]. No que se diz a respeito à etapa de sinterização, mais detalhes serão trazidos no item 2.3.1.

2.3.1 Etapa de sinterização

Durante a etapa de sinterização, o material é consolidado e adquire as propriedades mecânicas finais. A consolidação é promovida por mecanismos de transferência de massa, em escala atômica, que ocorrem devido à submissão dos materiais a temperatura elevadas, mas abaixo da temperatura de fusão do constituinte principal. Assim, devido à alta energia superficial dos pós sob altas temperaturas, a transferência de massa favorece a formação e crescimento de pescoços, a qual une as partículas. Dessa forma, há a formação de contornos de grão, a densificação e o ganho de resistência mecânica do material [67].

2.3.1.1 Mecanismos de sinterização

A sinterização pode ocorrer por meio de dois principais mecanismos: sinterização (1) no estado sólido e (2) em fase líquida [67,68]. O mecanismo de sinterização no estado sólido (Figura 2.22) inicia no estágio de adesão, que é resultante da etapa da compactação, no qual ocorre a adesão das partículas, como já previamente visto. No estágio inicial (a qual é resultante da etapa de sinterização, tal como as demais etapas seguintes), aumenta-se as superfícies de ligação devido a difusão atômica e a temperatura, o que resulta na formação e crescimento dos pescoços. No estágio

intermediário, dois fenômenos ocorrem sequencialmente: (1) fechamento dos canais que interligam os poros, o que acarreta no arredondamento dos poros e na formação dos contornos de grão, e (2) contração dos poros, em que ocorre a contração e o crescimento dos grãos. É nessa etapa que o material adquire suas propriedades mecânicas e o material diminui de volume devido a contração dos poros. Por fim, no estágio final encontra-se poros pequenos e esféricos e o crescimento de grãos e o coalescimento da estrutura (*coarseging*) são evidentes [68].

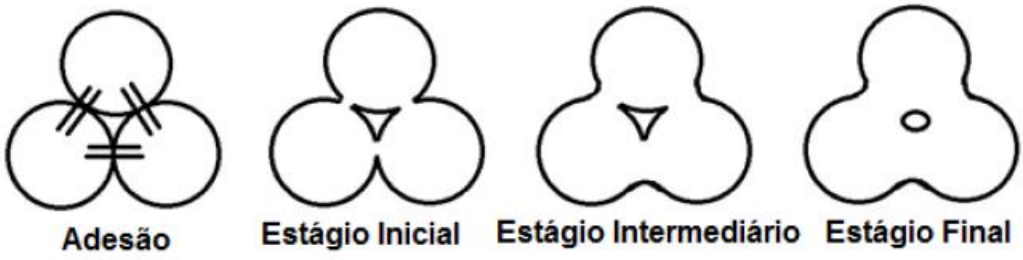


Figura 2.22 — Estágios da sinterização de pós. Adaptado de [68].

Por sua vez, a sinterização em fase líquida ocorre devido a pelo menos um de dois fatores principais: (1) fusão de um aditivo que possui menor ponto de fusão do que a temperatura de sinterização e (2) a reação eutética entre os componentes do sistema. Dessas maneiras, há a formação de fase líquida durante o processamento, a qual preenche os poros do material. Assim, é possível obter-se materiais com microporos esféricos ou livres de poros. O preenchimento dos poros se deve à solubilidade, à difusão e à molhabilidade do sistema.

2.3.2 Sinterização por plasma pulsado

Sinterização por plasma pulsado, a qual é conhecida em inglês por *spark plasma sintering* (SPS), *field assisted sintering technique* (FAST) [25] ou *pulsed electric current sintering* (PECS) [26], é uma técnica de sinterização que alia aquecimento (ativado por uma fonte de corrente contínua pulsante de baixa tensão) e compactação simultaneamente [25,26]. Por essa técnica, é possível produzir corpos sinterizados com elevada densidade relativa (superior a 99 %) em curtos períodos de tempo de processamento (tempo na temperatura de sinterização inferior ou igual a 10 min) [69–71].

Esses resultados são obtidos devido ao princípio de funcionamento da técnica. A Figura 2.23 mostra uma representação esquemática de um equipamento de SPS, em que se observa uma fonte de corrente contínua pulsante, punções para compactação uniaxial, um molde de grafite, uma câmara de vácuo resfriada por água, entre outras. O aquecimento ocorre devido ao efeito Joule, em que os pós e a matriz de grafite são aquecidos a altas temperaturas (as quais podem ser superiores a 1.500 °C) rapidamente (taxas de aquecimento que podem ser superiores a 150 °C·min^{-1}) graças à elevada corrente elétrica pulsante (as quais geralmente estão entre 1.000 e 10.000 A) que é aplicada a eles [72–74]. Esse fenômeno é eficiente para a sinterização, tanto para pós condutores quanto para pós não-condutores [25]. A fonte de corrente pulsante é configurada de tal forma que um padrão de pulsação é estabelecido. Assim, esse padrão é construído por uma sequência de pulsos com corrente e de pulsos sem corrente, em que cada pulso dura, tipicamente, 3,3 ms [26]. Em alguns equipamentos, é possível configurar o padrão de pulsação [25]. Assim, esse mecanismo de aquecimento garante um aquecimento rápido e uma transferência de calor elevados para as partículas [75]. Por sua vez, a compactação dos pós, que ocorre simultaneamente com o aquecimento, é realizada por uma pressão uniaxial mecânica, em que a pressão máxima pode ser entre 50 e 1.000 MPa [73,76]. Esse princípio de funcionamento torna o processo de sinterização em sistema fora de equilíbrio termodinâmico.

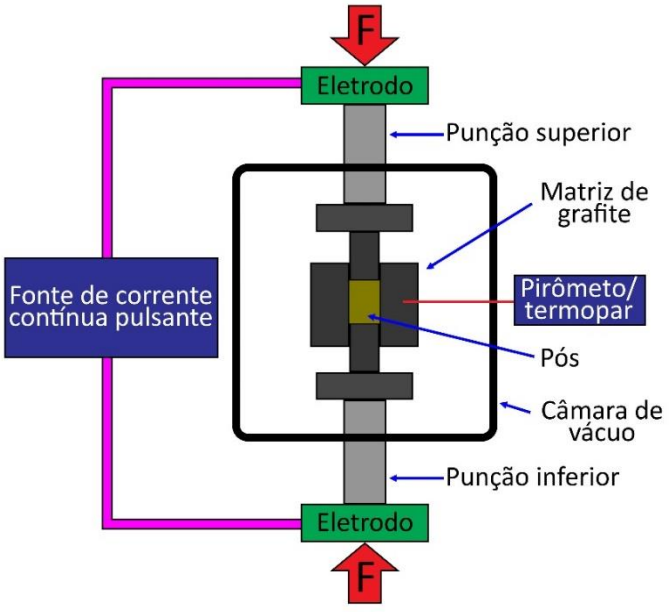


Figura 2.23 — Representação esquemática de um equipamento de SPS. Adaptado de: [25].

Assim, os parâmetros de sinterização são muito importantes para a consolidação do material com boa densificação e propriedades diversas, as quais podem ser mecânicas, elétrica, óticas, entre outras. Os principais parâmetros de sinterização que afetam as características dos corpos sinterizados são: (1) pressão de compactação; (2) corrente elétrica; (3) taxa de aquecimento [25,26] e; (4) atmosfera de sinterização [25].

2.3.2.1 Principais parâmetros de processamento e seus efeitos

2.3.2.1.1 Pressão de compactação

É sabido que os efeitos intrínsecos e extrínsecos da pressão são benéficos para a densificação dos materiais sinterizados [25,26]. Fundamentalmente, a pressão influencia no transporte de massa relacionado à difusão, pois afeta o potencial químico das partículas. Além disso, a pressão tem outros efeitos intrínsecos na sinterização de pós, visto que ela é capaz de influenciar o fluxo viscoso, o fluxo plástico e a fluência. Por sua vez, extrinsecamente, a pressão influencia na reorganização e na destruição de aglomerados de pós, o que é fundamental para uma maior densificação dos materiais [25,26].

A pressão, em termos de microestrutura e correlacionada com a temperatura de sinterização, tem efeito no tamanho de grão e na densidade do material [25,77,78]. Estudos realizados por Guillard *et al.* [77] em pós de SiC sinterizados a temperaturas de 1000 °C e a 1800 °C mostraram que a densidade do material é menor em baixas temperaturas. Esse comportamento se deve, segundo os autores, aos poros fechados que não se eliminados após a aplicação da pressão aos pós. Por sua vez, Chaim e Shen [78] observaram ao estudar a sinterização de pós de granada neodímio-ítrio-alumínio, que, em temperaturas inferiores a 1200 °C, a pressão aplicada nos pós é capaz de inibir o fenômeno de engrossamento (*coarsening*, em inglês), no qual as partículas ficam maiores devido à temperatura, e permite que ocorra o crescimento de tamanho de grãos durante a sinterização.

2.3.2.1.2 Corrente elétrica

Na técnica de SPS, os pós e a matriz são submetidos a altas correntes elétricas, a qual flui por eles. Assim, é possível que ocorram interações entre a corrente elétrica e a formação da microestrutura do material durante a sinterização. As principais interações são: (1) efeitos de percolação da corrente nos poros existente em pós não compactados [25,26,79]; e (2) efeito de Peltier na interface entre corpo verde e punções [25,26,80].

O efeito de percolação da corrente ocorre quando o corpo verde ainda não está completamente denso e homogêneo, o que não permite que haja um fluxo de corrente nos pós de maneira homogênea. Assim, certas regiões do corpo verde terão maior densidade de corrente elétrica, onde, consequentemente, terão uma temperatura mais elevada do que a média devido aos princípios do efeito Joule. Dessa forma, diferentes mecanismos de formação de microestrutura, devido, por exemplo, à formação de fase líquida e a densificação dos pós, podem acontecer no material [25,26]. Schwesig *et al.* [79] observaram padrões de percolação ao estudar corpos sinterizados por SPS a partir de nanopartículas de silício. Esses padrões de percolação possuíam dimensões na escala de micrometros e foram relacionados com a flutuação de temperatura durante a sinterização do material.

Por sua vez, o efeito de Peltier é responsável pela maior temperatura, se comparada à temperatura média de sinterização dos pós, na região da interface entre os pós e as punções. Tal como a percolação da corrente, esse efeito também pode influenciar nos mecanismos de formação de microestrutura [25,26].

2.3.2.1.3 Taxa de aquecimento

Uma das maiores vantagens do SPS é alta taxa de aquecimento que pode ser aplicada ao sistema. Dessa maneira, as altas temperaturas são capazes de aumentar a densificação durante a sinterização dos pós, enquanto retarda o efeito de *coarsening* na microestrutura do material. Assim, os materiais produzidos por SPS, ou seja, por um processo rápido, com taxa de aquecimento superior a 100 $°C \cdot min^{-1}$, possuem grãos pequenos se comparados a materiais sinterizados por processos com aquecimento lento [25,26].

Além disso, altas taxas de aquecimento favorecem a existência de um gradiente de temperatura nos pós, o que pode acarretar na fusão de uma parcela das partículas durante a sinterização e em tensões térmicas no material sinterizado [25,26].

2.3.2.1.4 Atmosfera de sinterização

A atmosfera no processo de SPS pode ter efeito na cinética de densificação, no crescimento de grão, na estabilidade e na estequiometria de fases. A presença de vapor de água na atmosfera de sinterização aumenta a difusão superficial de magnésia dopada com alumina, titânia e outros. Por sua vez, a atmosfera de óxido de carbono diminui a difusão superficial de magnésia dopada com óxido de zinco, devido à formação de camadas de carbonetos em torno das partículas [25].

Assim, atmosferas para SPS de metais e cerâmicas não óxidas são tipicamente a baixo vácuo (10^{-4} a 10^{-5} bar), gás inerte (argônio e nitrogênio, acima de 1,3 bar) ou mistura de gases de hidrogênio redutor [25].

Além disso, é importante ressaltar que a atmosfera no interior do molde pode ser diferente da atmosfera da câmara de vácuo devido à dessorção de gases (por exemplo, decomposição de TiH_2). Além disso, o carbono do molde pode reagir com oxigênio presente em si mesmo, na câmara ou da decomposição de algum material e formar o gás CO. Assim, essa reação resulta em uma atmosfera redutora, o que pode reduzir óxidos e/ou precipitar carbetos ou carbono nas amostras [25].

2.3.2.2 Desenvolvimento de materiais

A técnica de SPS é muito apreciada para a produção de materiais sinterizados que possuem altos pontos de fusão e características específicas. A seguir, alguns materiais produzidos por SPS serão apresentados juntamente com uma breve descrição.

Metais refratários e intermetálicos: metais refratários, tal como W, Re, Os, Ta, Mo, Nb, Ir, Ru, e Hf, possuem pontos de fusão superiores a 2.000 °C, além de boas propriedades termomecânicas, elevada resistência à fluência e ao desgaste em altas temperaturas e excelente condutividade térmica e elétrica. Para a obtenção desses materiais com alta densificação por sinterização, é necessária uma técnica, tal como a

SPS, que atinja altas temperaturas de sinterização e aplique pressão durante o processamento. Por suas vezes, os intermetálicos, tal como aluminetos de níquel e ferro, são materiais com propriedades intermediárias a superligas e cerâmicas — ponto de fusão superior do que superligas e melhor dureza do que cerâmicas. Assim, esses materiais são excelentes candidatos para aplicações em elevadas temperaturas. Para a produção desses materiais, mistura-se os pós dos metais bases e os consolida por sinterização. A técnica de SPS favorece a produção de um material com elevada densificação e com microestrutura mais fina, se comparada a materiais obtidos por outras técnicas.

Cerâmicas ultrarefratárias: são boretos, nitretos e carbetos de Zr, Ti, Hf e Ta (elementos do Grupo IV-V da tabela periódica) que possuem pontos de fusão superiores a 3.000 °C, alta condutividade térmica e elétrica, alta refratariedade, inertes quimicamente a metais fundidos e excelente resistência ao choque térmico e resposta mecânica em uma vasta gama de temperaturas. Essas propriedades fazem dessas materiais boas alternativas para aplicações em condições extremas de temperatura. No entanto, esses materiais possuem baixa sinterabilidade, devido a ligações de caráter altamente covalente, baixo coeficiente de autodifusão, impurezas de oxigênio na superfície das partículas e tamanho das partículas (em escala micrométrica, no caso de pós comerciais). Assim, a SPS é uma excelente opção de fabricação desses materiais, pois combina aplicação de pressão de compactação com altas taxas de aquecimento e curto tempo de sinterização, o que permite microestruturas com tamanho de grão controlado.

Cerâmicas transparentes: quando policristalinas, possuem uma vasta quantidade de vantagens se comparadas às monocristalinas, que incluem: melhores propriedades mecânicas, maior resistência ao choque térmico, flexibilidade na alteração de composição do material, menor custo de produção, entre outras. Para tal, a microestrutura desses materiais deve ser adequada de tal modo que não haja dispersores de luz, tais como inclusões, segundas fases e poros. Assim, como o tamanho dos poros estão correlacionados com o tamanho de grão, é importante que os grãos sejam os menores possíveis, algo viável por SPS. A técnica de SPS se mostra melhor do

que as técnicas de sinterização convencional e por prensagem isostática a quente (em inglês *hoting isostatic pressing,* HIP).

Materiais nanoestruturados: esses materiais são almejados por possuírem melhores propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e condutividade térmica e elétrica do que materiais microestruturados. Para tal, os materiais nanoestruturados devem possuir um tamanho de cristalito inferior a 50 nm. Graças às altas taxas de aquecimento e à pressão de compactação do SPS, essa técnica é capaz de formar cristalitos com essas características.

Materiais em não equilíbrio: esses materiais possuem propriedades mecânicas, elétricas e térmicas que, quando combinadas, são capazes de abranger uma nova gama de aplicações. No entanto, para produzi-los, são necessárias técnicas de sinterização que sejam rápidas, atinjam altas temperaturas de sinterização e apliquem pressão de compactação, tal como o SPS. Assim, devido às características do processamento, não há transformação da fase metaestável para uma fase estável, a qual aconteceria sob pressão atmosférica e exposição prolongada a altas temperaturas.

Materiais com gradiente funcional: Esses materiais possuem um gradiente de composição, tamanho de grão e/ou porosidade em uma, duas ou três dimensões. Para processar materiais por sinterização com tais características, são necessárias técnicas que não permitam que haja propagação de trincas durante a sinterização devido à heterogeneidade dos pós. Para tal, técnicas como SPS e HIP permitem que esses materiais sejam completa e devidamente densificados. A técnica de SPS se mostra interessante para produzir materiais com gradiente funcional, pois ela permite que haja um gradiente de temperatura nos pós durante a sinterização. Isso favorece que a sinterização de um pó homogêneo possua diferentes níveis de tamanho de grão, poros, além de diferentes fases cristalinas.

2.4 Aços inoxidáveis austeníticos sinterizados

2.4.1 Atrito e desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos por apresentarem alta adesão de material nas superfícies em contato quando submetidas a deslizamento a seco. Essa característica é devida às propriedades mecânicas do material, o qual apresenta baixa dureza e alta ductilidade e permite que fragmentos de material sejam transferidos de forma severa entre as superfícies [81,82]. O efeito da adesão no atrito e no desgaste já foi descrito nos itens 2.2.2.1.1 e 2.2.3.1.1 deste trabalho.

Os autores Hsu, Ahn e Rigney [81] avaliaram amostras de aço inoxidáveis austeníticos AISI 304, 316 e 218 (Nitronic 60) em um ensaio de deslizamento a seco contra aço inoxidável martensítico AISI 440C. Eles encontraram valores elevados de coeficiente de atrito e de massa de material removido para os diferentes sistemas (Tabela 2.2). Esse comportamento, segundo os autores, está relacionado à transformação martensítica durante os esforços mecânicos do ensaio. Os aços inoxidáveis austeníticos com microestrutura mais estáveis, ou seja, com menor tendência à transformação de austenita para martensita, possuem maior resistência ao desgaste. Fragmentos de martensita removidos das superfícies em contato atuam como terceiro-corpo. Assim, devido a dureza da martensita ser maior que a austenita, o desgaste é severo. Estudo mais recentes demonstra o mesmo comportamento [83].

Tabela 2.2 — Perda de massa e coeficiente de atrito de diferentes aços inoxidáveis austeníticos submetidos a ensaio de deslizamento alternado. Adaptado de [81].

Material	**Perda de massa (mg)**	**Carga normal (lbf)**	**Tempo (min)**	**Coeficiente de atrito (-)**
304	60,7	15	8	0,5
316L	5,4	15	26	0,4
Nitronic 60	14,6	15	40	0,4

2.4.2 Efeitos de aditivos e reforços nas propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis austeníticos sinterizados

Para diminuir a forte adesão de material nas superfícies em contato em sistemas com aços inoxidáveis austeníticos, diferentes pesquisas modificaram a composição química desses materiais com adição de diferentes tipos de aditivos por técnicas de processamento como metalurgia do pó [10,11,24]. Além disso, é muito comum encontrar pesquisas que visam modificar a superfície dos materiais e criar camadas finas com diferentes composições [6–8]. No caso dos materiais processados por metalurgia do pó, os aditivos tendem a favorecer a sinterização, aumentar as propriedades mecânicas e/ou lubrificar as superfícies dos materiais.

2.4.2.1 Agentes de sinterização

Os agentes de sinterização são aditivos que proporcionam materiais com maior densificação e permitem sinterização em temperaturas menores. A porosidade e o tamanho de grão de um material estão relacionados com as suas propriedades tribológicas de um material. Na literatura, é possível encontrar alguns trabalhos que adicionaram Y_2O_3, YAG (granada de alumínio ítrio, do inglês *yttrium aluminium garnet*) ou), $MoSi_2$, Cu-10Sn, B, BN, B_2Cr e SiC [12,13,23,24,70,84,85].

Os autores Peruzzo *et al.* [12] adicionaram 0,6 e 0,8 % em massa de B no aço inoxidável austenítico 316L via sinterização convencional. Para o processamento das amostras, misturou-se os pós e produziu-se corpo verdes por prensagem uniaxial (800 MPa). A temperatura e o tempo de sinterização foram de 1240 °C e 30 min. De acordo com os autores, a presença do B favoreceu a formação de fase liquida durante a sinterização, a qual preencheu os poros e criou materiais com densidades elevadas. Além disso, a fase líquida se solidificou em boretos, os quais possuem elevada dureza. Esses fatores diminuíram a taxa de desgaste específica dos materiais (Figura 2.24 (a)).

Por sua vez, os autores Akhtar *et al*. [24] analisaram a microestrutura e as propriedades mecânicas do aço 316L com adição de 2, 5 e 10 % em massa de $MoSi_2$ produzidos por sinterização convencional. Os pós foram prensados a 600 MPa por

prensagem uniaxial e, posteriormente, os compactos foram sinterizados a 1.250, 1.300, 1.350 e 1.400 °C por 60 min. Como resultado, os autores identificaram a formação de fase líquida, a qual também auxiliou na densificação dos materiais. Além disso, a dureza dos materiais também aumentou (Figura 2.24 (b)) devido à baixa concentraçãode poros.

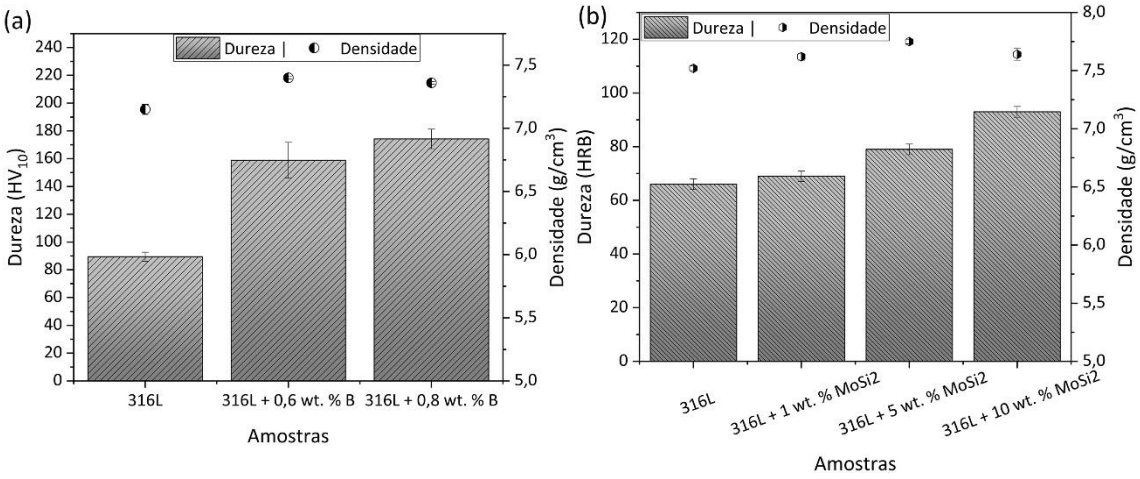


Figura 2.24 — Dureza e densidade para aços inoxidáveis austeníticos com adição de (a) B [12] *e (b)* $MoSi_2$ [24]

2.4.2.2 Reforços mecânicos

Os reforços mecânicos são aditivos que favorecem o aumento das propriedades mecânicas dos materiais, sobretudo a dureza, propriedade comumente relacionada à resistência ao desgaste. Compostos como Cr_2Al, $TiCr_2$, SiC, VC, Y_2O_3, Al_2O_3, TiB_2, B, TiAl, PCS e TiC [13,17,18,86–88] foram adicionados a aços inoxidáveis austeníticos.

Os autores Vardavolias *et al.* [13] adicionaramY_2O_3 ou Al_2O_3 (5 % em massa) como reforço mecânico e BN e B_2Cr (1 e 2 % em massa) como ativadores de sinterização nos aços 304L e 316L. As amostras foram produzidas por prensagem uniaxial (700 MPa) e sinterização convencional a 1250 °C por 30 min em vácuo. Houve um aumento da dureza para todos os sistemas com aditivos, em que o material com 2 % em massa de B_2Cr e Y_2O_3 apresentou o maior valor de dureza para ambos os aços (Figura 2.25 (a)). Como consequência, os materiais apresentaram um leve aumento no coeficiente de atrito e uma significativa diminuição na taxa de desgaste específica.

Em outro trabalho, os autores Abenojar *et al.* [18]. avaliaram o efeito na dureza do aço 316L devido a adição (1,5 % e 3 % em volume) de Cr_2Al, $TiCr_2$, SiC e VC por metalurgia do pó. Os pós foram submetidos a prensagem uniaxial (700 MPa) e

sinterizados a 1.230 °C por 30 min em atmosfera de 75 % em H_2 e 25 % em N_2. Os autores observaram que a adição (em volume) de 1,5 % de Cr_2Al e de 1,5 % e 3 % de $TiCr_2$ e VC aumentou a dureza do aço inoxidável austenítico (Figura 2.25 (b)). O coeficiente de atrito dos materiais se manteve no mesmo nível (aproximadamente 0,6) para grande parte dos sistemas, enquanto a taxa de desgaste específica teve uma grande variação. O material de referência, o material com adição de 3 % em volume de $TiCr_2$ e o material com adição de 3 % em volume de VC apresentaram taxa de desgaste específica de $3 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ e $5{,}8 \cdot 10^{-4}$ $mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$, respectivamente.

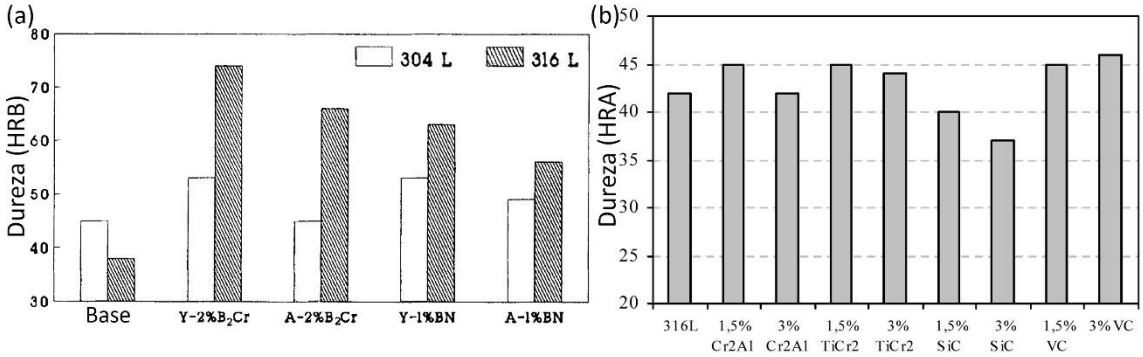


Figura 2.25 — Dureza para sistema compostos por aços inoxidáveis austeníticos com diferentes reforços mecânicos. (a) Y_2O_3 e Al_2O_3, adaptado de[13]*. (b) intermetálicos, adaptado de* [18].

2.4.2.3 Lubrificantes sólidos

Por sua vez, os lubrificantes sólidos são materiais que, quando presentes na interface de contato, tendem a diminuir a força de atrito do tribossistema (item 2.2.4) Na literatura, é possível encontrar alguns trabalhos que adicionaram MoS_2, TiB_2, B e h-BN em aços inoxidáveis austeníticos [9–11,28,89,90].

Os autores Mahathanabodee *et al*. [9] adicionaram MoS_2 e/ou h-BN ao aço 316L por metalurgia do pó. Os teores de cada aditivo foram dentro da faixa de 10 a 20 % em volume. As amostras foram prensadas a 570 MPa, sinterizadas a 1.200 °C por 60 min em atmosfera de H_2 e, finalmente, ensaiadas num tribômetro com geometria pino sobre esfera, com contracorpo de AISI 52100 sob carga de 3 N e velocidades de 0,1 e 0,2 $m \cdot s^{-1}$ por 100 m de deslizamento. As amostras contendo mais de 15 % em h-BN e ensaiadas a 0,1 $m \cdot s^{-1}$ apresentaram menor coeficiente de atrito, no entanto maior desgaste, se comparado ao aço sem aditivos. Por sua vez, as amostras contendo MoS_2 + h-BN ou MoS_2 apresentaram maior coeficiente de atrito, no entanto, menor desgaste, se

comparada as demais amostras. A Figura 2.26 (a) mostra o coeficiente de atrito para os diferentes tribossistemas desse trabalho.

O autor Sulima [11] estudou o efeito da adição de TiB_2 e B nas propriedades tribológicas do aço 316L produzido por metalurgia do pó via SPS. Para a sinterização das amostras, elas foram submetidas a dois diferentes tempos (5 e 30 min) e temperaturas (1.000 e 1.100 °C). Os teores de aditivos nas amostras foram (1) 8 % em massa de TiB_2 e (2) 8 % em massa de TiB_2 + 1 % em massa de B. Posteriormente, as amostras foram ensaiadas em um tribômetro com geometria esfera sobre disco, em que se usou uma esfera de alumina como contracorpo, carga aplicada de 4 N, velocidade de deslizamento de 0,1 $m \cdot s^{-1}$ e distância percorrida de 200 m. O autor observou que os aditivos diminuem o atrito e o desgaste do material, em que o material composto por TiB_2 + B e sinterizado a 1.100 °C por 30 min apresentou o menor valor de coeficiente de atrito (0,25) e de taxa de desgaste específica. A Figura 2.26 (b) mostra o coeficiente de atrito para os diferentes materiais desse trabalho.

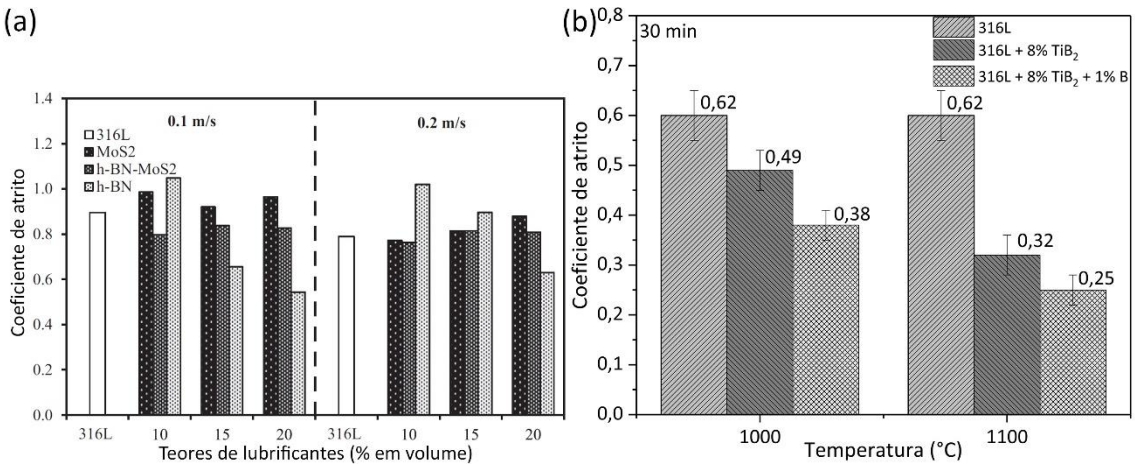


Figura 2.26 — Coeficiente de atrito para sistema compostos por aços inoxidáveis austeníticos com diferentes lubrificantes sólidos. (a) MoS_2 e h-BN, adaptado de [9]. *(b) TiB_2 e B, adaptado de* [11].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção dos materiais por metalurgia do pó

3.1.1 Matérias-primas

Neste trabalho, os materiais estudados foram amostras de aço inoxidável austenítico 316L com adição do lubrificante sólido WS_2, do reforço mecânico Y_2O_3 e do agente de sinterização B produzidas por M/P via SPS. As matérias-primas utilizadas foram pós de: 316L, B, Y_2O_3 e WS_2, em que os aditivos têm tamanho de partículas médios descritos pelos fornecedores. Esses valores, além da pureza e os fornecedores dos pós, estão presentes na Tabela 3.1. O tamanho de partícula do 316L foi estimado entre 20 e 50 µm, de acordo com análise em imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 3.1 — Fornecedores, pureza e tamanho médio das partículas dos pós.

Pós	Fornecedores	Pureza	Tamanho de partícula
316L	North American Höganäs	-	-
B	Sigma Aldrich	99,00%	> 250 µm
Y_2O_3	Sigma Aldrich	99,99%	> 15 µm
WS_2	Sigma Aldrich	99,00%	2 µm

A pureza do material foi verificada com uma análise nos seus difratogramas obtidos por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro X modelo D8 Advance, marca Bruker, no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) – UCS. Para a realização da técnica, utilizou-se radiação Cu-Kα com os seguintes parâmetros: (1) faixa de análise (2θ): 10 a 110°; (2) passo: 0,05°; (3) tempo de integração: 4 s. Conforme observado na Figura 3.1, todos os pós apresentaram somente picos de Bragg característicos de sua composição, de acordo com as fichas, da base de dados *da International Centre for Diffraction Data* (ICDD), *Powder Diffraction File* (PDF2)

00-023-0298 (*Austenite*), 01-085-0409 (*Boron*), 03-065-3178 (*Yttrium Oxide*) e 03-065-7515 (*Sulfide Tungsten*) (ANEXO A), o que corrobora com os dados oriundos dos fornecedores. Dessa forma, garantiu-se que os pós eram livres de contaminantes, o que poderia interferir nos resultados dessa pesquisa.

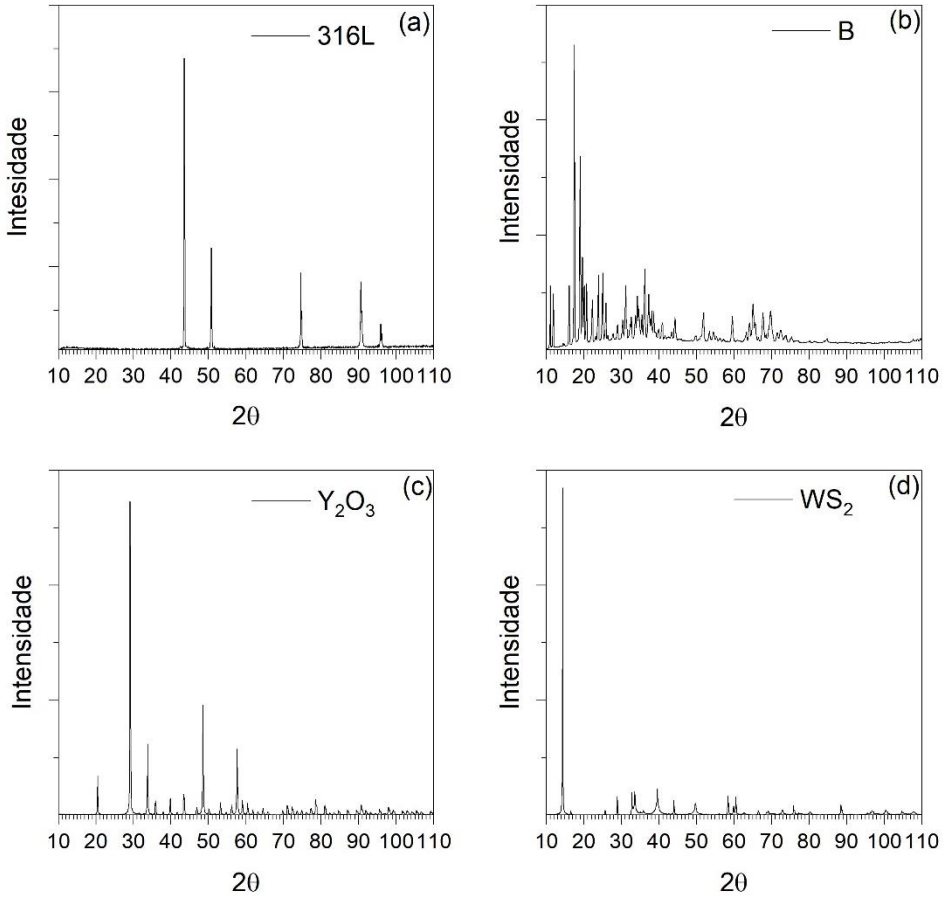


Figura 3.1 — Difratograma dos pós utilizados como matéria-prima para produção das amostras deste trabalho.

A Figura 3.2 apresenta a morfologia das partículas das matérias-primas utilizadas para a obtenção das amostras deste trabalho. Observam-se partículas com formato de blocos com bordas arredondadas para os pós de 316L, WS_2 e B e com formato angular para os pós de Y_2O_3. Além disso, observa-se que algumas partículas têm tendência de se aglomerarem, em que partículas maiores estão recobertas por partículas menores, como notado nos pós de WS_2 e B.

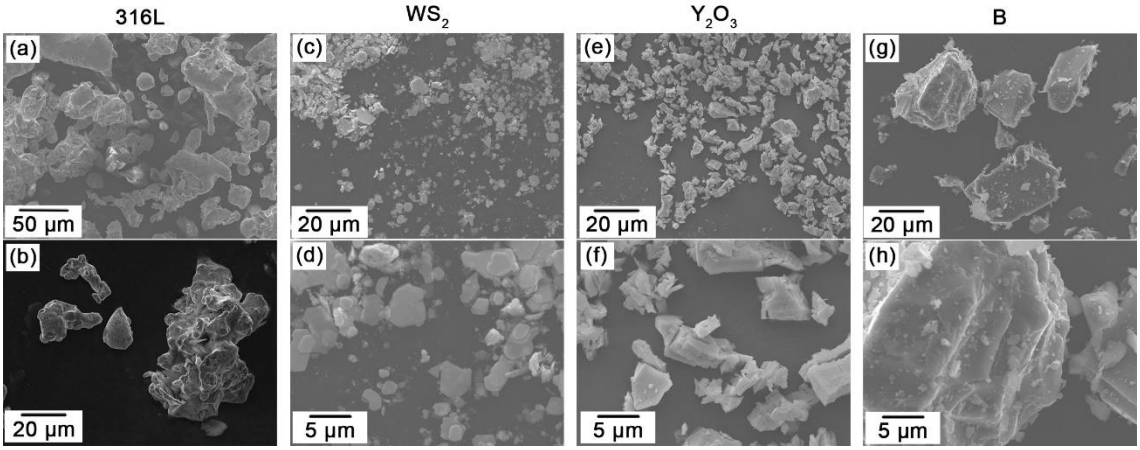


Figura 3.2 — Morfologia das partículas das matérias primas utilizadas na produção das amostras do trabalho

3.1.2 Definição das amostras

Os teores dos aditivos, assim como a denominação de cada amostra, estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 — Denominação e teores de aditivos das amostras.

Denominação da amostra	Porcentagem em massa de B (%)	Porcentagem em massa de Y_2O_3 (%)	Porcentagem em massa de WS_2 (%)	Porcentagem em massa de 316L (%)
316L	0,0	0,0	0,0	Balanço
316L-02B	0,2	0,0	0,0	Balanço
316L-5Y	0,0	5,0	0,0	Balanço
316L-8W	0,0	0,0	8,0	Balanço
316L-BYW	0,2	5,0	8,0	Balanço

O teor de B foi determinado de acordo com estudos na literatura [12,91,92] e devido à limitação do processamento. O B propicia a formação de fase líquida durante a sinterização, a qual é indesejável no processamento por SPS, pois o material pode fluir do interior dos moldes e comprometer a produção da amostra e funcionamento do equipamento. Portanto, o teor de 0,2% em massa de B foi considerado apropriado para, provavelmente, garantir a (1) produção das amostras por SPS e a (2) modificação da microestrutura e das propriedades mecânicas e tribológicas do material.

O teor de Y_2O_3 adicionado ao 316L foi determinado de acordo com a literatura [13,93,94]. Diferentes autores reportam que teores de 2,6% a 5,2% em massa de Y_2O_3

são os que garantem melhores propriedades mecânicas e tribológicas, além de maior densificação do 316L. Em estudo com adição de 5% em massa de Y_2O_3 e de um agente de sinterização no 316L, observou-se uma melhora na resistência ao desgaste no material [13].

Por sua vez, o teor de WS_2 também foi determinado de acordo com a literatura [9,95,96]. Até a presente data não há trabalhos que tratam da adição de WS_2 no 316L produzido por M/P. No entanto, alguns autores estudaram o efeito de WS_2 em outros metais e de diferentes lubrificantes sólidos em 316L, como o MoS_2, o qual tem a mesma estrutura cristalina lamelar que o WS_2. Eles variam o teor de lubrificantes sólidos em metais entre 5 e 25% em massa e encontraram resultados que foram bastante variados. Assim, neste trabalho, foi considerado que o teor de 8% em massa de WS_2 possa garantir a diminuição do coeficiente de atrito do material sem comprometer as suas propriedades mecânicas.

3.1.3 Processamento

3.1.3.1 Mistura

A quantidade em massa de cada pó na mistura foi determinada ao levar em consideração: (1) o teor em massa de cada pó na amostra e (2) as dimensões das amostras após a sinterização (20 mm de diâmetro e 5 mm de espessura). Assim, para determinar a massa de cada pó (m_i), utilizaram-se as Equações (6) e (7).

$$\rho_m = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \rho_i \tag{6}$$

$$m_i = \rho_m \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot e \cdot x_i \tag{7}$$

Em que ρ_m é a densidade absoluta da mistura obtida pela regra linear das misturas, ρ_i e x_i são, respectivamente, a densidade teórica e a fração mássica de cada pó na mistura e, por fim, d e e são, respectivamente, diâmetro e espessura da amostra após a sinterização. A densidade teórica de cada pó foi obtida na base de dados MatWeb [97]

e são as seguintes: 8,00 g·cm^{-3} para o 316L, 2,34 g·cm^{-3} para o B, 5,03 g·cm^{-3} para a Y_2O_3 e 7,40 g·cm^{-3} para o WS_2. A densidade para cada mistura está apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 — Densidade dos pós e das misturas de pós a base de 316L

Amostra	**316L**	**316L-02B**	**316L-5Y**	**316L-8W**	**316L-BYW**
Densidade (g·cm^{-3})	8,00	7,97	7,85	7,95	7,79

A massa de cada pó para cada amostra foi medida em uma balança analítica com precisão de 0,0001 g, modelo AB204, marca Mettler Toledo, localizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Posteriormente, os pós foram misturados em misturador em Y — modelo MAY 0,5, marca Astecma, localizado no LFS – USP — por 4 h e com rotação de 60 rpm.

3.1.3.2 Sinterização por SPS

As amostras foram produzidas por SPS, a qual teve seu funcionamento explicado no item 2.3.2 deste trabalho. O equipamento utilizado para a sinterização foi um SPS modelo DR. SINTER SPS 1050, marca (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan, Figura 3.3), o qual situa-se no Laboratório de Transdutores e Piezelétricos e Sinterização por Spark Plasma, da USP.

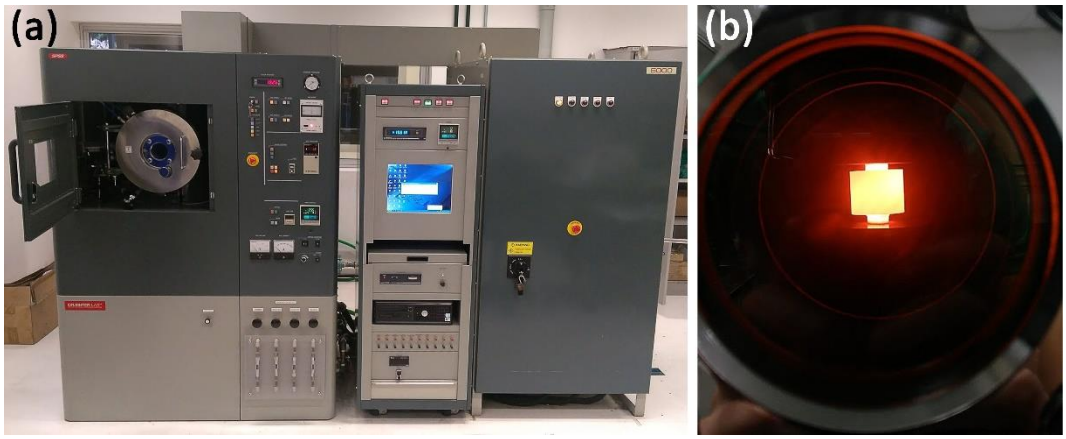


Figura 3.3 — (a) SPS modelo DR. SINTER SPS 1050, presente no LMO-USP; (b) matriz de carbono a 1000 °C durante o processo de sinterização

As misturas de pós foram inseridas em uma matriz de carbono de alta densidade, da marca Carbomec, e de formato cilíndrico oco com 20 mm de diâmetro interno. A sinterização ocorreu em condições de vácuo (35 Pa) e sob os seguintes parâmetros

(Figura 3.4): (1) taxas de aquecimento: 90 °C·min^{-1} (T_{a1}, entre a temperatura ambiente e 650 °C) e 70 °C·min^{-1} (T_{a2}, entre 650 e 1.000 °C); (2) temperatura de sinterização (T_s): 1000°C; (3) taxa de resfriamento (T_r): 80 °C·min^{-1}, no interior da câmara de vácuo; (4) taxa de pressurização (P_p): 4,16 MPa·min^{-1}; (5) pressão de sinterização (P_s): 50 MPa; (6) despressurização imediata.

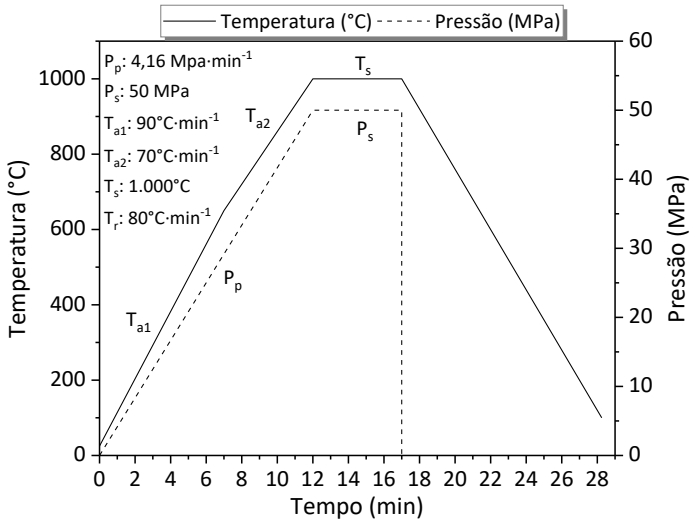


Figura 3.4 — Taxas de aquecimento, resfriamento e pressurização além da temperatura e pressão de sinterização ajustados no controlador do SPS.

Os parâmetros de sinterização também foram definidos de acordo com a literatura [73,98] e devido a limitações no processamento. Assim, buscou-se parâmetros que garantissem uma boa densificação do material e que não houvesse formação de fase líquida durante o processamento. Fase líquida pode fluir pela matriz devido à pressão aplicada e comprometer a produção da amostra.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Limpeza superficial, corte e polimento das amostras

Devido ao processo de SPS, as amostras, quando extraídas da matriz de carbono, possuíam folhas de grafite impregnadas em sua superfície. Portanto, para realizar adequadamente a caracterização dos materiais, foi necessário realizar uma limpeza superficial da amostra, a qual consistiu em remover as folhas de grafite por lixamento,

com o uso de uma lixa com grana #80, e por raspagem (Figura 3.5). Após essa limpeza, a amostra teve sua densidade medida, conforme será detalhado no item 3.2.4.

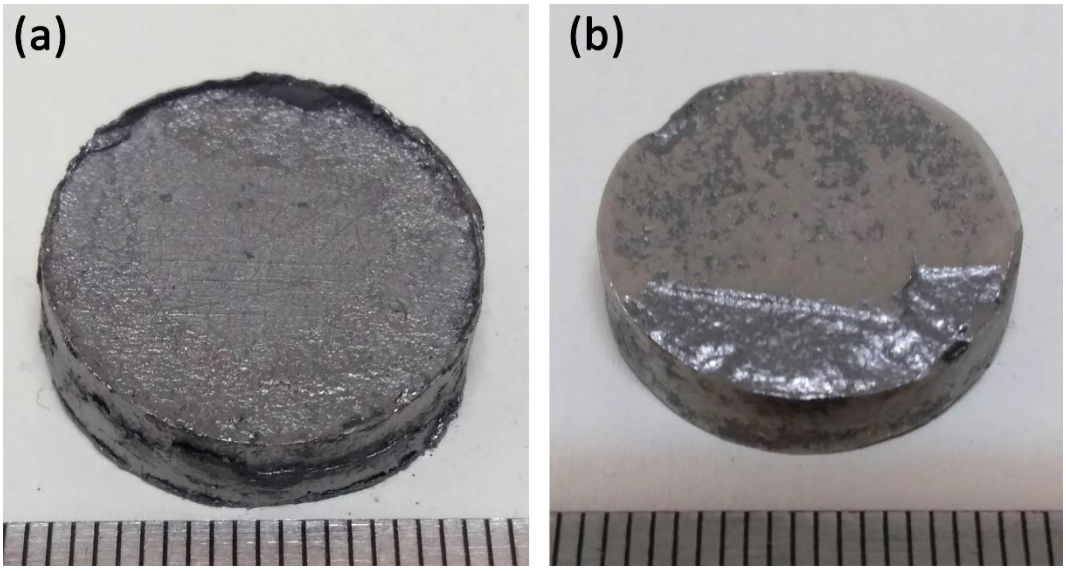


Figura 3.5 — Amostra 316L-02B (a) ao ser extraída da matriz de carbono e (b) após limpeza superficial

Posteriormente, as amostras foram cortadas e embutidas para a realização das demais caracterizações, as quais serão vistas nos próximos itens deste capítulo. Essas etapas são fundamentais, pois permite que: (1) o material seja caracterizado na seção transversal e não nas superfícies, onde carbono pode ter difundido e (2) haja maior área superficial para realizar as caracterizações

Assim, as amostras foram cortadas em 6 pedaços com 3 ± 1 mm de espessura (Figura 3.6 (a)), a qual garante espessura mínima para realizar ensaios de dureza, de acordo com a norma ISO 6507-1:2008 [99]. Os cortes foram realizados em uma cortadeira linear de precisão, modelo IsoMet 5000, marca Buheler, localizada no LFS – USP. Em seguida, os pedaços da amostra foram embutidos em duplas, conforme a Figura 3.6 (b). Para o embutimento, foram utilizadas duas resinas: (1) epóxi, modelo AKA-Resin Epoxy, marca Akasel, a qual visou garantir a retenção de bordas durante o polimento e as posteriores caracterizações, e (2) baquelite, marca Arotec. O embutimento foi realizado em uma embutidora automática, modelo SimpliMet 3000, marca Buheler, localizada no LFS – USP.

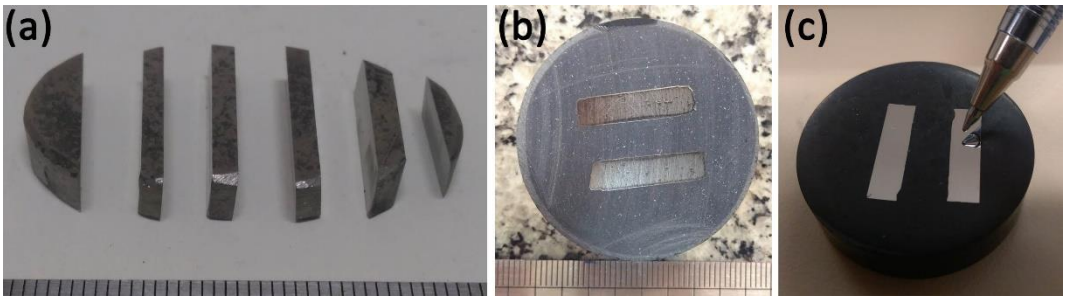


Figura 3.6 — (a) amostra 316L-BYW cortada; (b) amostra 316L-8W embutida; (c) amostra 316L-5Y polida.

As amostras embutidas foram divididas em dois grupos: amostras lixadas e amostras polidas. As amostras lixadas foram submetidas ao processo de lixamento, no qual utilizaram-se lixas #600 e # 1200. Por sua vez, as amostras polidas foram submetidas ao mesmo processo de lixamento, no qual utilizou-se, inclusive, a lixa #2000, e um processo de polimento, no qual utilizou-se o pano e suspensão diamantada de 3 e de 0,25 µm. As etapas sequenciais executadas para o lixamento/polimento estão apresentadas no fluxograma da Figura 3.7. As amostras lixadas foram utilizadas para a identificação de fases por DRX e para a caracterização tribológica em ensaios de deslizamento alternado unidirecional, enquanto as amostras polidas foram utilizadas na análise da microestrutura por microscopia e para ensaios de dureza.

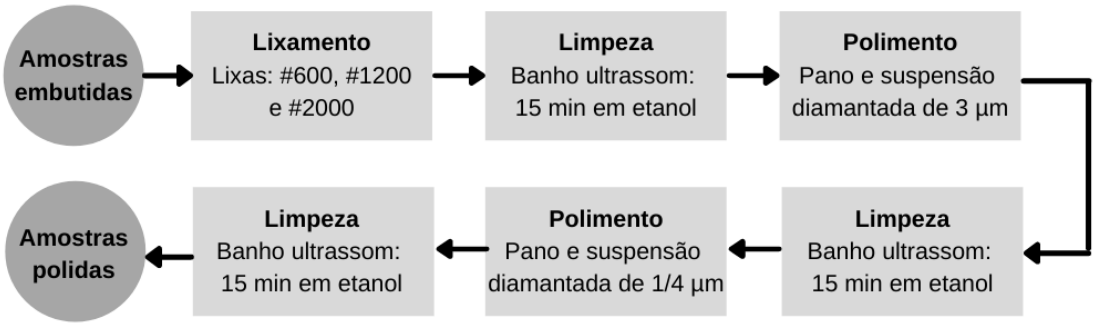


Figura 3.7 — Fluxograma das etapas de lixamento e polimento das amostras

3.2.2 Microestrutura

A microestrutura dos materiais foi determinada ao utilizar amostras polidas submetidas a um ataque químico. O reagente químico utilizado, comumente chamado de Marble, é constituido por 4 g de $CuSO_4$, 20 mL de HCl e 20 mL de H_2O. Sua aplicação foi por imersão, durante 2 s, em amostras aquecidas. Após o ataque químico, as

amostras foram novamente polidas por 5 s em um pano de polimento com suspensão diamantada de 0,25 µm para remover o efeito do ataque excessivo na superfície grãos e possibilitar a visualização apropriada dos contornos e morfologias dos grãos e demais fases.

As imagens da morfologia e os espectros químico da microestrutura dos materiais foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), em que se utilizou um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, modelo MEV-FEG, equipamento modelo MIRA 3 da marca Tescan com detector de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE), localizado no LCMIC – UCS. Para a detecção do boro, utilizou-se uma energia do feixe de elétrons de 10 keV, conforme descrito por Serafini [23].

3.2.3 Fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas foi realizada por DRX. Amostras lixadas foram limpas em banho de ultrassom, conforme descrito no item 3.2.1, e fixadas no interior de um porta-amostra. O equipamento utilizado foi um difratômetro modelo D8 Advance com radiação Cu-Kα, marca Bruker, localizado no LCMIC – UCS. Os parâmetros de análise foram: (1) faixa de análise (2θ): 30 a 100°; (2) passo: 0,05°; (3) tempo de integração: 4s. As fases foram identificadas com o uso do software X'Pert HighScore, no qual foram utilizadas as bases de dados PDF-2.

3.2.4 Densidade

A densidade aparente das amostras foi medida pelo princípio de Arquimedes, a qual é determinada pela Equação (8).

$$\rho_A = \frac{m_s}{m_s - m_u} \cdot \rho_{H_2O} \tag{8}$$

em que ρ_A é a densidade da amostra, m_s *é a massa seca e* m_u é massa úmida da amostra e ρ_{H2O} é a densidade da água destilada a 23 °C (0,9975 g·cm^{-3} [100]). Para a medida das

massas, utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,0001 g, modelo AB204, marca Mettler Toledo, localizada no LFS – USP.

3.2.5 Dureza

A microdureza das amostras foi determinada pelo ensaio de indentação Vickers, em que se utilizou um indentador Vickers, modelo HMV Microhardness Tester, marca Shimadzu Scientific Instruments, localizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos, LAMEC – UCS. Os ensaios seguiram a norma ISO 6507-1:2008 [99] e tiveram como parâmetros: carga aplicada: 0,98 N ($HV_{0,1}$); e tempo de carga aplicada: 10 s. Os valores de dureza apresentados são uma média aritmética de 36 medições, as quais foram realizadas para cada amostra.

3.2.6 Comportamento tribológico

3.2.6.1 Coeficiente de atrito e taxa de desgaste específica

Os materiais foram submetidos a ensaios de deslizamento alternado unidirecional a seco para medir, de forma direta, os seus coeficientes de atrito. Após esses ensaios e ao utilizar técnicas de caraterização complementares, foi possível medir a taxa de desgaste específica e identificar os mecanismos de desgaste dos materiais.

As amostras — ou corpos, como visto no item 2.2.1— utilizadas na caracterização tribológica foram submetidas a um preparo superficial, tal como descrito item 3.2.1, além de um processo de torneamento na face inferior do material utilizado no embutimento para garantir a planicidade mínima das amostras exigida na norma ASTM G133 [101].

O ensaio de deslizamento alternado unidirecional a seco foi realizado em um tribômetro UMT Tribolab, da marca Bruker (Figura 3.8), localizado na UCS. Os parâmetros de ensaios foram: (1) carga normal: 8 N; (2) frequência de deslizamento: 3 Hz; (3) comprimento de trilha: 13 mm; (4) tempo de ensaio: 7.200 s; (5) temperatura: 23 ± 1 °C; e (6) umidade relativa: 55 ± 3 %. Os contracorpos utilizados

foram esferas de alumina de 6,35 mm de diâmetro, com rugosidade média (Ra) de 0,12 µm. Nessa condição, para amostra 316L, a pressão de Hertz foi de 1515,8 MPa. Para os demais materiais, a pressão de Hertz não foi calculada visto a presença de diferentes microconstituintes nas suas composições.

A célula de carga é capaz de coletar tanto a força normal, quanto a força de atrito numa taxa de coleta pré-estabelecida. No caso desses ensaios, a taxa de coleta foi de 65 Hz, ou seja, 65 coletas de dados por segundo. Assim, o software do equipamento, ao realizar a razão entre a força de atrito e a força normal, tal como descrito na primeira lei de atrito, é capaz de fornecer o coeficiente de atrito em função do tempo. Por sua vez, o coeficiente de atrito médio foi calculado ao utilizar o coeficiente de atrito nos últimos 2.000 s de cada um dos dois ensaios realizados por amostra. Nesse período de tempo, o coeficiente de atrito se tendeu a se manter estável em função do tempo de ensaio.

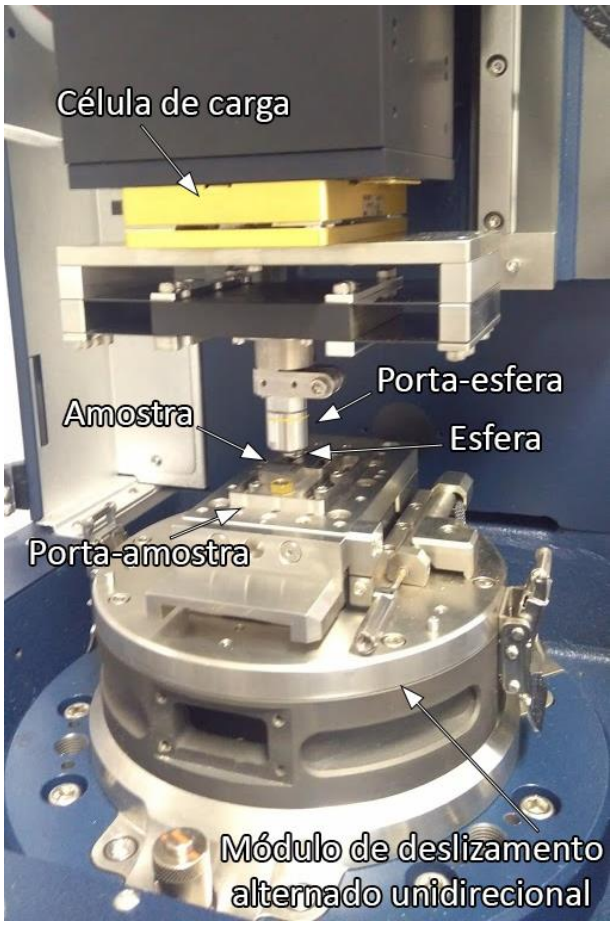


Figura 3.8 — Tribômetro UMT Tribolab, Bruker, utilizado para o ensaio de deslizamento alternado unidirecional a seco

Para calcular a taxa de desgaste específica pelo modelo de Archard [Equação (5)], determinou-se o volume de material removido das amostras devido ao ensaio de deslizamento por perfilômetria ótica 3D, em que se usou interferômetro ótico, modelo ContourGT-K, marca Bruker, localizado na UCS.

Para estabelecer os valores médios do coeficiente de atrito e a taxa de desgaste específica, foi realizada uma análise de variância com um fator pelo procedimento de comparação de Fischer, em que se encontrou a média de ambos as respostas para cada amostra e o desvio padrão global de ambas as respostas para todas as amostras. Cada ensaio foi repetido três vezes por material, com o intuito de ter um tamanho amostral n alto o suficiente validar estatisticamente o efeito dos aditivos nas propriedades tribológicas dos materiais.

3.2.6.2 Mecanismos de atrito e de desgaste

Para identificar os mecanismos de atrito e de desgaste foram analisadas a superfície desgastada de cada amostra e os debris, além do efeito de cada fase do material durante o deslizamento. As imagens da superfície desgastada foram obtidas por MEV e EDS, utilizando um equipamento modelo Superscan SS-550, da marca Shimadzu Scientific Instruments, e uma microssonda de EDS com detectores SE e BSE, localizados no LCMIC – UCS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Microestrutura e fases cristalinas

4.1.1 Amostra 316L

A Figura 4.1 apresenta micrografias da superfície polida da amostra 316L. Nota-se a presença de poros distribuídos pela matriz, os quais possuem diferentes tamanhos e circularidades. A Figura 4.2 apresenta o difratograma do material sem aditivos. Notam-se somente picos de Bragg da fase austenita, típicos do aço inoxidável 316L, o que indica que não houve formação de novas fases na temperatura de 1000 °C durante a produção por SPS. Na literatura, esse comportamento também foi observado em amostras de 316L produzidas por SPS em temperaturas entre 1000 e 1150 °C [73,102].

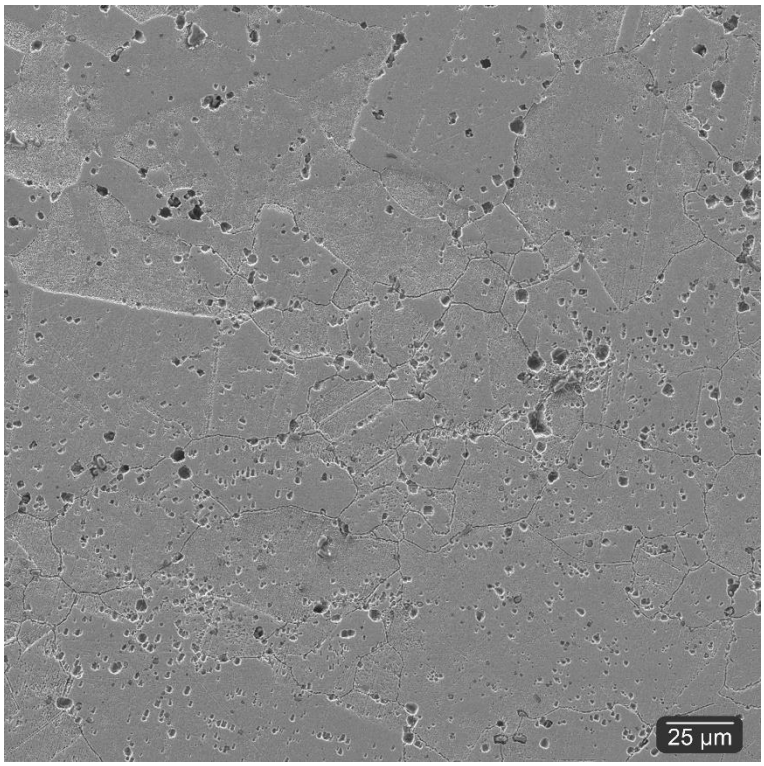


Figura 4.1 — Microestrutura da amostra 316L.

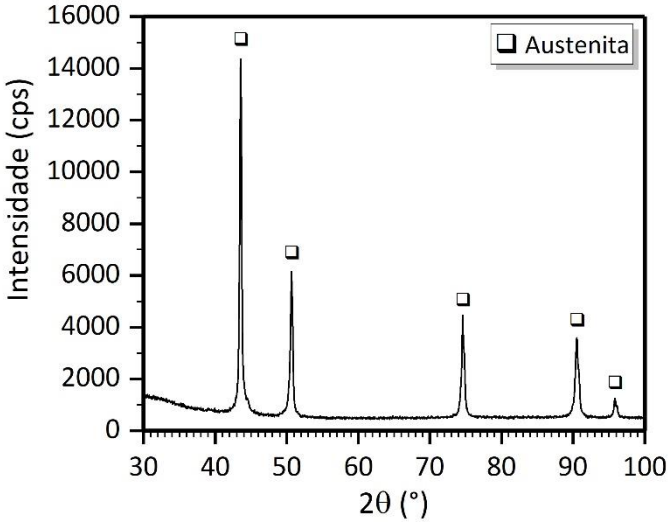


Figura 4.2 — Difratograma da amostra 316L, em que se observa os picos da fase austenita.

4.1.2 Amostra 316L-02B

A Figura 4.3 apresenta a microestrutura e a composição química das fases da amostra 316L-02B obtida por MEV-FEG e EDS, respectivamente. Os grãos da matriz apresentam formato poligonal (Figura 4.3 (b)), típicos da austenita. Além disso, nota-se poros localizados nos contornos de grão e no interior dos grãos. Observa-se, também, que uma fase cinza escura (Figura 4.3 (e)) foi formada durante o processamento. Essa fase possui duas morfologias distintas, em que uma delas é elíptica e de grandes dimensões, enquanto a outra é fina e longa, no formato que se assemelham a fibras, e localiza-se em torno da maior fase.

A fase cinza escura possui boro em sua composição (Figura 4.3 (f)), o que indica que o aditivo tenha reagido com os elementos da matriz austenítica. Na literatura, diferentes estudos apontam que uma reação eutética entre B, Cr, Fe e Mo ocorre em processos de sinterização convencionais. Neles, os parâmetros de processamento envolvem temperaturas de sinterização superiores a 1240 °C, taxas de aquecimento de 10 °C·min^{-1} e tempo na temperatura de sinterização de 30 min. De acordo com Serafini et al. [23], as reações eutéticas para sistema compostos de 316L com adição de 0,6 % e 0,8 % em massa de boro ocorrem entre 1219 °C e 1254 °C, onde há formação de fase líquida. Os autores observaram a formação de fases M_2B, em que M pode ser Fe, Cr e/ou Mo.

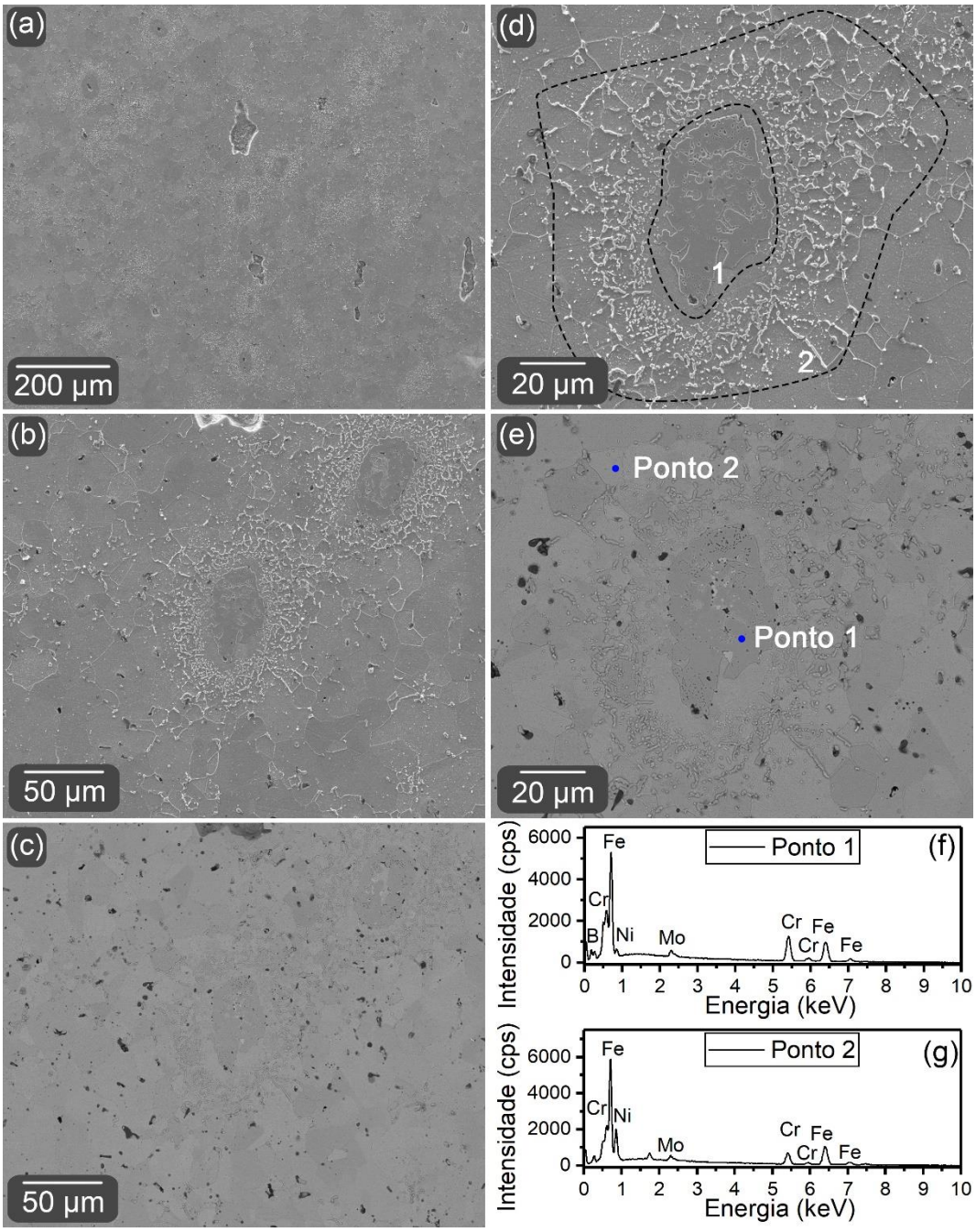


Figura 4.3 — Microestrutura da amostra 316L-02B. Imagens da microestrutura obtida por MEV-FEG com o uso de elétrons [(a), (b) e (d)] secundários e [(c) e (e)] restroespalhados. [(f) e (g)] Composição química obtida por EDS. Em (d), a região 1 é a região grande e elíptica e a região 2 é a região com formato semelhante a fibras.

Neste trabalho, a temperatura de sinterização foi de 1000 °C, a qual é inferior à temperatura para a ocorrência de reação eutética e formação de fase líquida. Além disso, na análise das fases cristalinas por difração de raios X (Figura 4.4) foram observados apenas os picos de Braggs típicos da austenita (PDF2 00-023-0298, ANEXO A).

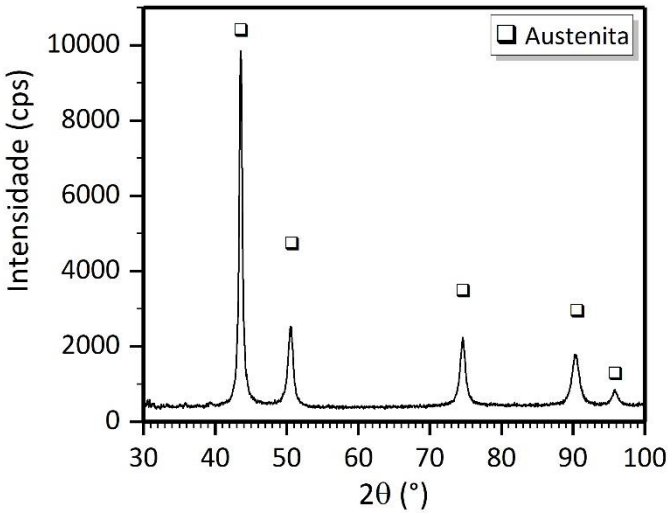


Figura 4.4 — Difratograma da amostra 316L-02B, em que se observa os picos da fase austenita.

De qualquer forma, a formação de boretos pode ocorrer de acordo com a variação da energia livre de Gibbs nessa temperatura em reações no estado sólido, conforme mostrado no Quadro 4.1. Além disso, Molinari et al. [103]observaram, em estudo que adicionou 0,4% em massa de boro no 316L produzido por sinterização convencional, a formação do boreto $(Cr_{0,825}Fe_{0,175})_2B$ ao analisa-lo após ser extraído e analisado isoladamente por DRX. Portanto, neste trabalho, a impossibilidade de observação dos picos de Bragg típicos de boretos pode ter ocorrido devido aos baixos teores desses compostos no material em relação à fase austenítica, a qual proporciona a presença de picos de Bragg intensos o suficiente para ofuscar os picos dos boretos.

Quadro 4.1 — Energia livre de Gibbs (ΔG_f) para a formação de M_2B (M=Fr, Cr, Ni e Mo) a 1000 °C.

Reação	$\Delta G_{f1000\,°C}$ (kJ·mol^{-1})	Referências
$2\,Fe + B \rightarrow Fe_2B$	-26,71	[104,105]
$2\,Cr + B \rightarrow Cr_2B$	-28,71	[104,106]
$2\,Ni + B \rightarrow Ni_2B$	-19,32	[104,107]
$2\,Mo + B \rightarrow Mo_2B$	-39,63	[104,108]

A maior variação de energia livre de Gibbs é observada para a formação do composto Mo_2B (Quadro 4.1). No entanto, uma análise termodinâmica não é suficiente para determinar a natureza das fases observadas nesse material. Os autores Biachini et al. [109] estudaram a relação entre a termodinâmica e a cinética de reações no estado

sólido de óxidos. No estudo, observaram que, nessas condições, a mobilidade dos átomos ou compostos é limitada, o que dificulta a reação entre eles. No entanto, na interface entre os óxidos, existe uma grande fonte desses átomos, o que favorece a formação de fases mais termodinamicamente estáveis. Assim, a cinética tem maior efeito na formação de novas fases do que a concentração de cada soluto/solvente presentes no sistema.

Com isso, é possível fazer um paralelo ao estudo dos autores Yu et al. [110], que analisaram a cinética da formação de boretos em um aço 1018 com o uso da técnica de SPS em temperatura de 850°C por, no máximo, 240 min. Segundo eles, dois processos acontecem concomitantemente: a formação da fase FeB e a transformação dessa fase FeB para a fase Fe_2B . A competição entre esses dois processos é regida pelo potencial químico do B na sua fonte. Assim, com o potencial elevado, o processo de formação de FeB prevalece. Com o diminuir desse potencial, o que ocorre após um tempo crítico de processamento, o processo de transformação de FeB para Fe_2B prevalece. Por sua vez, o estudo conduzido pelos autores Ozdemir et al. [111] mostrou que, em uma investigação de boronização de um aço 316, que o fator primordial que controla a cinética de formação de boretos é o processo de difusão.

4.1.3 Amostra 316-5Y

A Figura 4.5 apresenta a microestrutura e a composição química das fases da amostra 316L-5Y obtidas por MEV-FEG e EDS, respectivamente. Para esse material, os grãos da matriz também possuem formato poligonal típico da austenita (Figura 4.5 (b)). Observa-se, também, poros intragranulares circulares e intergranular irregulares. Além disso, a fase cinza clara, que possui somente como elementos de sua composição o Y e o O (Figura 4.5 (a), (c), (e), (f) e (h)), está homogeneamente distribuída, o que indica que os parâmetros de mistura dos pós de Y_2O_3 e 316L foram adequados para esse material.

Além disso, a única presença de elementos da Y_2O_3 nessa fase indica que as partículas dos pós cerâmicos não reagiram com a matriz austenítica. Alguns estudos reportaram que, em aços inoxidáveis austeníticos com adição de Y_2O_3 produzidos por

sinterização convencional em temperaturas próximas a 1600 °C, fases do tipo espinel $(YFeCr)_3O_4$ e $(Y_xFe_yCr)_2O_3$ foram observadas [93,94].

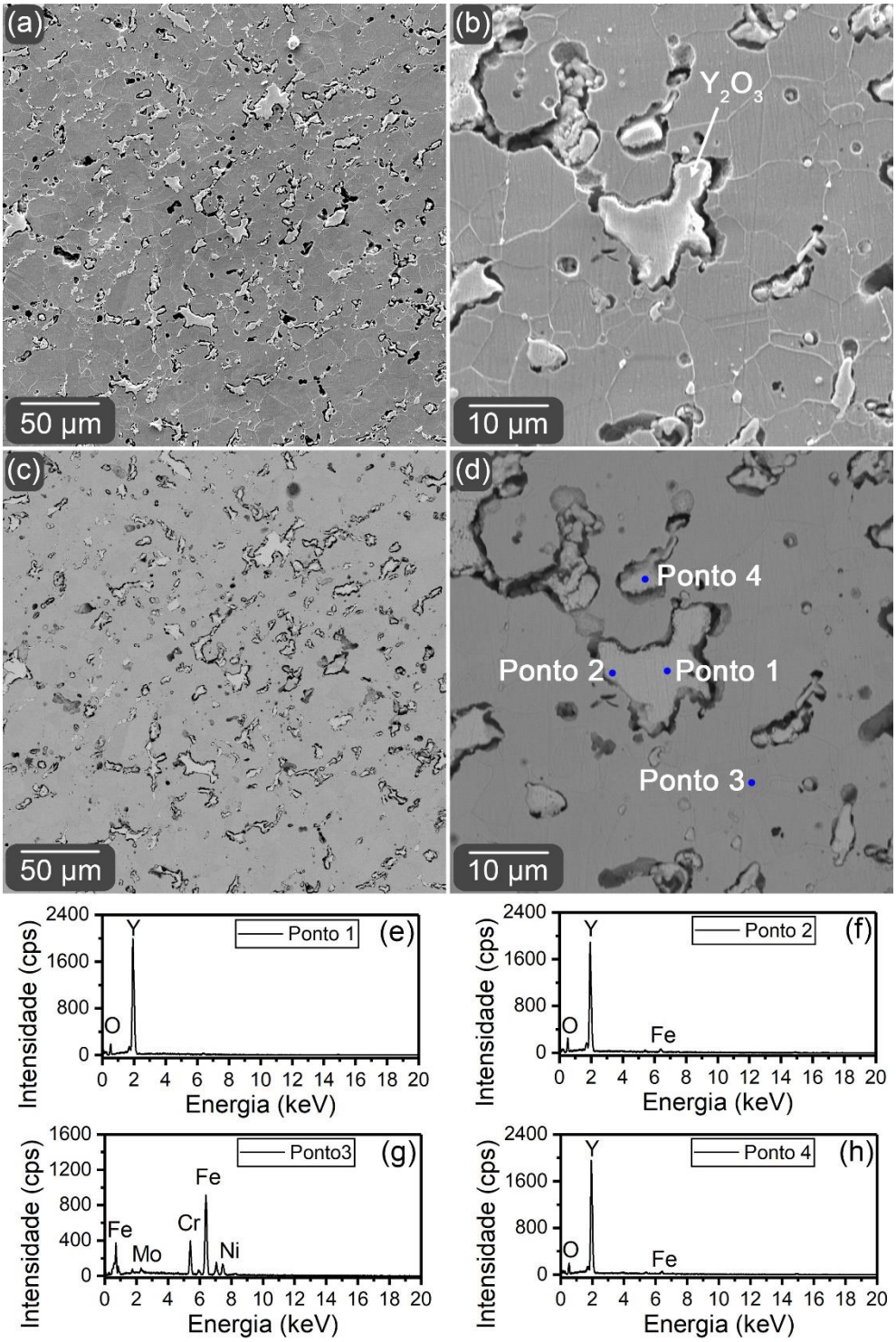


Figura 4.5 — Microestrutura da amostra 316L-5Y. Imagens da morfologia obtida por MEV-FEG com o uso de elétrons [(a) e (b)] secundários e [(c) e (d)] restroespalhados. [(e)-(h)] Composição química obtida por EDS.

Neste trabalho, conforme a Figura 4.6, não foi observada a formação dessas fases tipo espinélio, como pode ser verificado no difratograma da amostra 316L-5Y, que apresenta somente os picos de Bragg característicos da austenita e da Y_2O_3 (PDF2 00-023-0298 e PDF2 03-065-3178, respectivamente, ANEXO A). Isso pode estar correlacionado com os seguintes fatores: temperatura de sinterização e estabilidade química da Y_2O_3. Na literatura, pós de Y_2O_3 são sinterizados em temperaturas próximas a 1400 °C e 1600 °C para processos de sinterização por plasma pulsado [112] e convencional [113,114], respectivamente. Nota-se que essas temperaturas são maiores que a temperatura de sinterização deste trabalho (1000 °C). Assim, a mobilidade atômica que permitiria a transferência de massa das partículas cerâmicas para outras partículas em pó foi baixa. Para o sistema em que o Y difunde em Fe com estrutura CFC, o coeficiente de difusão é de 4×10^{-16} m²/s para 1000 °C [115], o que evidencia uma eventual baixa difusão desse elemento na matriz austenítica num processo a 1000 °C por 5 min.

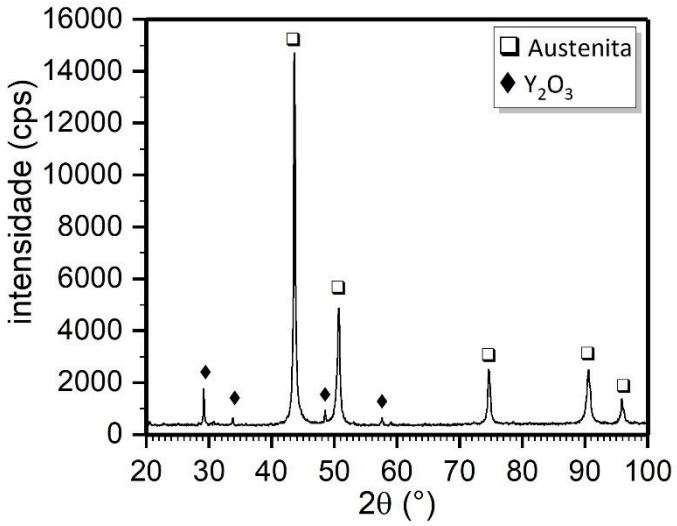


Figura 4.6 — Difratograma da amostra 316L-5Y, em que se observa os picos das fases austenita e Y_2O_3.

Além disso, a Y_2O_3 possui a maior estabilidade termodinâmica entre os óxidos metálicos [116]. De acordo com os estudos dos autores Raja Annamalai et al., a Y_2O_3 reagiu com o Cr da matriz e formou o composto Cr_2O_3, o qual reagiu com a Y_2O_3 remanescente e formou, assim, o composto $YCrO_3$ [94]. No entanto, a variação de energia livre de Gibbs para a reação entre Cr e Y_2O_3 para formar Cr_2O_3 é positiva, o que termodinamicamente impossibilita essa reação acontecer. Isso também ocorre para

formação do $YFeO_3$, conforme Quadro 4.2. A formação da fase $YCrO_3$, a 1600 °C, é possível ocorrer em sistemas que o Cr_2O_3 esteja presente, como pode ser observado no diagrama de fase do Y_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3 [117] (ANEXO B). Além desse, em sistemas ricos em oxigênio, o Cr pode reagir com a Y_2O_3 para formar a fase $YCrO_3$ [118] , conforme pode se verificar no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 — Energia livre de Gibbs (ΔG_f) para formação de óxidos a partir da reação com Y_2O_3, a 1000 °C.

Reação	$\Delta G_{f1000°C}$ (kJ·mol^{-1})	Referências
$2\,Cr + Y_2O_3 \rightarrow 2\,Y + Cr_2O_3$	729,60	[119]
$2\,Fe + Y_2O_3 \rightarrow 2\,Y + Fe_2O_3$	1044,28	[119]
$Cr + \frac{3}{4}O_2 + \frac{1}{2}Y_2O_3 \rightarrow YCrO_3$	-1207,01	[118]

Neste trabalho, nenhuma das condições que favorecem a reação entre os elementos da matriz austenítica e da partícula cerâmica foi atingida, o que explica a não formação de uma fase do tipo espinélio. Assim, uma interface coerente e forte entre partículas e matriz não foi formada. Segundo o autor German [120], interfaces fortes são mais efetivamente formadas em sistemas compostos por espécies reativas. Por outro lado, processos de difusão podem formar interfaces fortes, embora sejam lentos. Além disso, por meio de difusão, a formação de novas fases é possível, o que pode favorecer a ligação entre matriz e reforços por meio de interfaces fortes. Por fim, o autor aponta que em interfaces fracas materiais sólidos podem ser interpretadas como vazios.

A aplicação de uma carga sobre os pós durante o processamento fez com que eles aumentassem as suas áreas de contato, o que poderia ter favorecido a sinterabilidade dos pós. No resfriamento, a diferença do coeficiente de expansão térmica (α) fez com que a matriz austenítica, que possui α de $16{,}2\times10^{-6}$ °C^{-1} [121], contraísse mais que as partículas cerâmicas, que possuem α de $7{,}0\times10^{-6}$ °C^{-1} [122]. Por não existir uma interface forte entre eles, poros se formaram, os quais circundam as partículas de Y_2O_3, conforme pode ser observado na Figura 4.5 (c) e (d).

4.1.4 Amostra 316L-8W

A Figura 4.7 e a Figura 4.8 apresentam imagens da microestrutura e a composição química das fases da amostra 316L-8W obtidas por MEV-FEG e EDS, respectivamente.

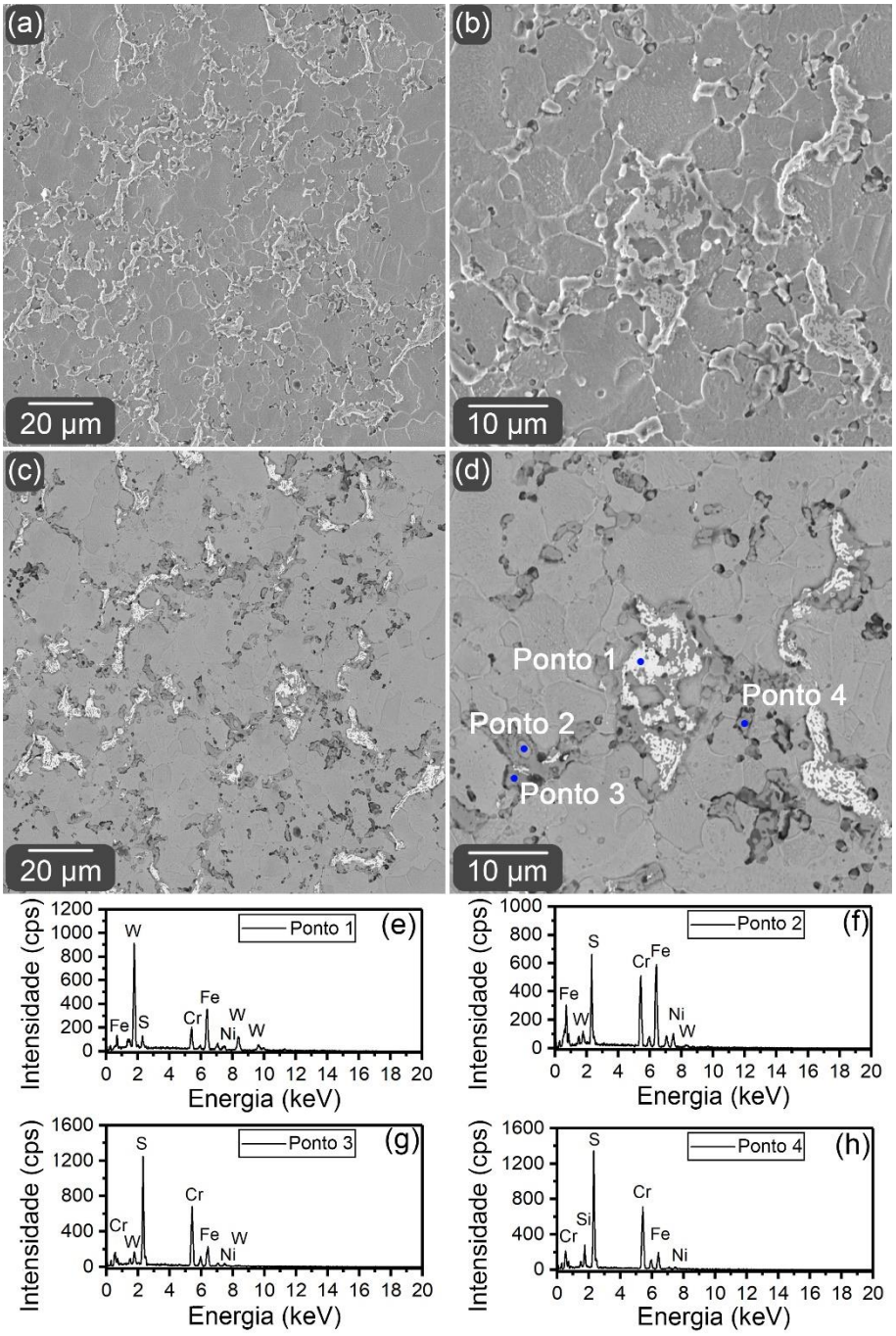


Figura 4.7 —Microestrutura da amostra 316L-8W. Imagens da morfologia obtida por MEV-FEG com o uso de elétrons [(a) e (b)] secundários e [(c) e (d)] restroespalhados. [(e)-(h)] Composição química obtida por EDS.

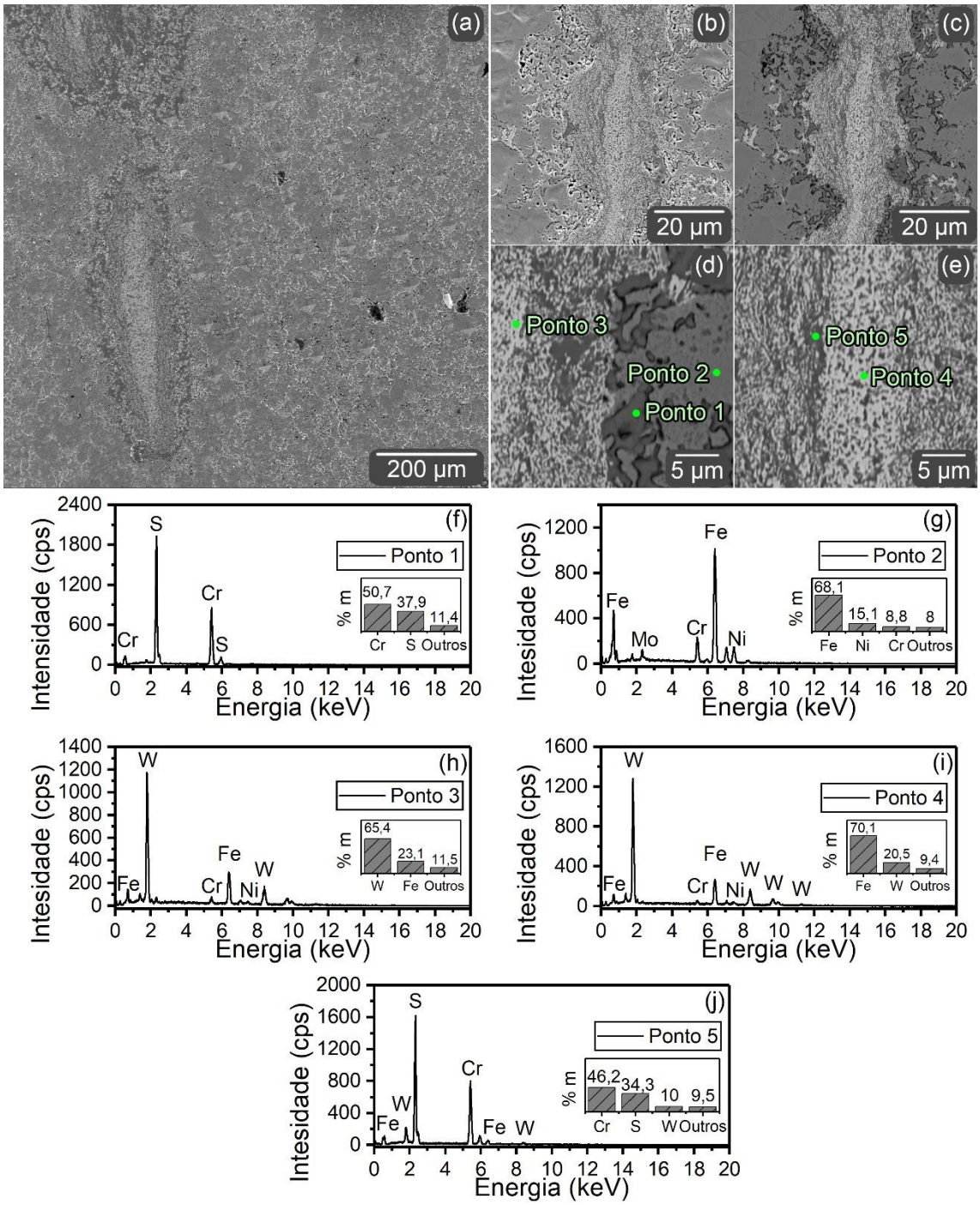


Figura 4.8 — Microestrutura da amostra 316L-8W em região com grandes aglomerados de fases formadas ricas em W e S provenientes da decomposição do WS_2. Imagens da morfologia obtida por MEV-FEG com o uso de elétrons [(a) e (b)] secundários e [(c)-(d)] restroespalhados. [(f)-(j)] Composição química obtida por EDS.

Grãos poligonais da matriz austenítica e de outras duas fases são observados. Essas fases estão homogeneamente distribuídas (Figura 4.7), salvo em regiões em que grandes aglomerados estão presentes (Figura 4.8 (a)), o que indica um processo de

mistura inadequado para esses pós. Além disso, observam-se poros intergranulares e intragranulares.

As duas fases, além da matriz austenítica, observadas são ou cinza clara, ou cinza escura. A fase cinza escura é rica nos elementos S e Cr (Figura 4.7 (g) e (h) e Figura 4.8 (f) e (j)), e a fase cinza clara é composta predominantemente por W e Fe (Figura 4.7 (e) e Figura 4.8 (h) e (i)) , oriundos das partículas de WS_2 e da matriz austenítica, respectivamente. Em temperaturas superiores a 870 °C, no vácuo, o WS_2 pode se decompor [123], o que permitiria que os átomos de ambos os elemento do composto se ligassem com os átomos de Cr e de Fe do sistema.

A fase cinza escura pode ser composta por sulfetos de Fe e de Cr. Alguns estudos analisaram as fases cristalinas de ligas metálicas que possuem Fe e S, entre outros elementos, em sua composição e foram processados por metalurgia do pó. Eles relatam a formação de fases como $CrMo_3S_4$, $Cr_{1,8}Fe_{1,2}S_4$, Cr_2FeS_4, $FeMo_2S_4$, FeS, $Fe_{(1-x)}S$ e $Cr_{0,875}S$ [124,125]. Ao analisar os diagramas de fases binários Fe-S e Cr-S (ANEXO B), observou-se que, nesses sistemas, podem ocorrer reações eutéticas e, consequentemente, formação de fase líquida [126]. No sistema Fe-S, o ponto eutético ocorre na concentração de 31,8 % em massa de S a 988 °C. Por sua vez, no sistema Cr-S, o ponto eutético ocorre na concentração aproximada de 33 % em massa de S a 1350 °C. Entre ambas as reações, a fase líquida rica em Fe e S pode ter sido formada por reação eutética durante o processamento por SPS das amostras deste trabalho. No entanto, elementos de liga podem alterar a temperatura da reação eutética , o que pode possibilitar a formação de fase líquida ricas em S, Fe e Cr em temperaturas iguais ou inferiores a 1000 °C. O diagrama de fases ternário Fe-Cr-S aponta que as fases pirrotite ($M_{(1-x)}S$, M=Fe,Cr) e M_2S_3(II) (M=Fe,Cr), além das fases Fe-α e Fe-γ, estão em equilíbrio termodinâmico a 950 e 1090 °C (ANEXO B) [127].

Devido a uma mistura ineficiente, regiões com altos teores de S podem ter atingido condições cinéticas e termodinâmicas [109] suficientes para que ocorresse a reação eutética. Neste caso, durante a solidificação da fase líquida, a reação eutética formaria sulfetos de Fe e/ou Cr. A presença de fase líquida, conforme observado em estudo de Serafini et al. [23], favorece o fechamento de poros, visto que ela se espalha

por entre os grãos da matriz e, ao solidificar, permanece nessa interface como precipitado.

Por sua vez, a fases cinza clara pode ser composta por intermetálicos Fe-W e Ni-W. Alguns estudos apontam a formação dos compostos intermetálicos Fe_2W e Fe_7W_6 [102,128] em sistemas compostos por mistura de pós de 316L e W produzidos por SPS. O diagrama de fases Fe-W (ANEXO B) prevê a formação das fases Fe_7W_6 e FeW, além da fase metaestável Fe_2W em temperaturas próximas as da temperatura de sinterização deste trabalho [126].

Além dos intermetálico de Fe, compostos intermetálicos de Ni, como o Ni_4W, foram observados em estudo realizado para a obtenção de materiais por metalurgia do pó [129]. O diagrama de fases Ni-W (ANEXO B) prevê a formação dos intermetálicos Ni_4W, NiW e NiW_2, os quais são estáveis a temperaturas superiores a 1000 °C. Por fim, o diagrama de fase ternário Fe-Ni-W prevê as fases Fe_2W, Fe_7W_6, Ni_4W, NiW e NiW_2, além do Fe-γ, em estabilidade na temperatura de 1000 °C (ANEXO B) [130].

A Figura 4.9 apresenta o difratograma da amostra 316L-8W, na qual observam-se picos de Bragg característicos para as fases (ANEXO A): austenita (PDF2 00-023-0298), Fe_7W_6 (PDF2 00-042-1209), Ni_4W (PDF2 03-065-2673) e $Fe_{(1-x)}S$ (PDF2 00-029-0725). Essas fases são compatíveis com a composição elementar observada por análises de EDS e pelos diagramas de fases acima abordados. Dessa forma, é possível considerar que ao menos essas fases foram formadas durante o processamento da amostra 316L-8W.

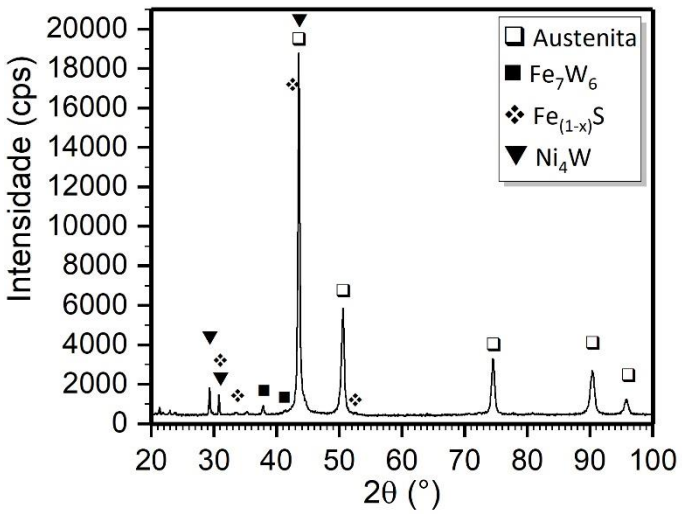


Figura 4.9 — Difratograma da amostra 316L-8W, em que se observa os picos da fase austenita, Fe_7W_6, $Fe_{(1-x)}S$ e Ni_4W

4.1.5 Amostra 316L-BYW

Da Figura 4.10 à Figura 4.13, observa-se a microestrutura e a composição química das fases da amostra sinterizada 316L-BYW.

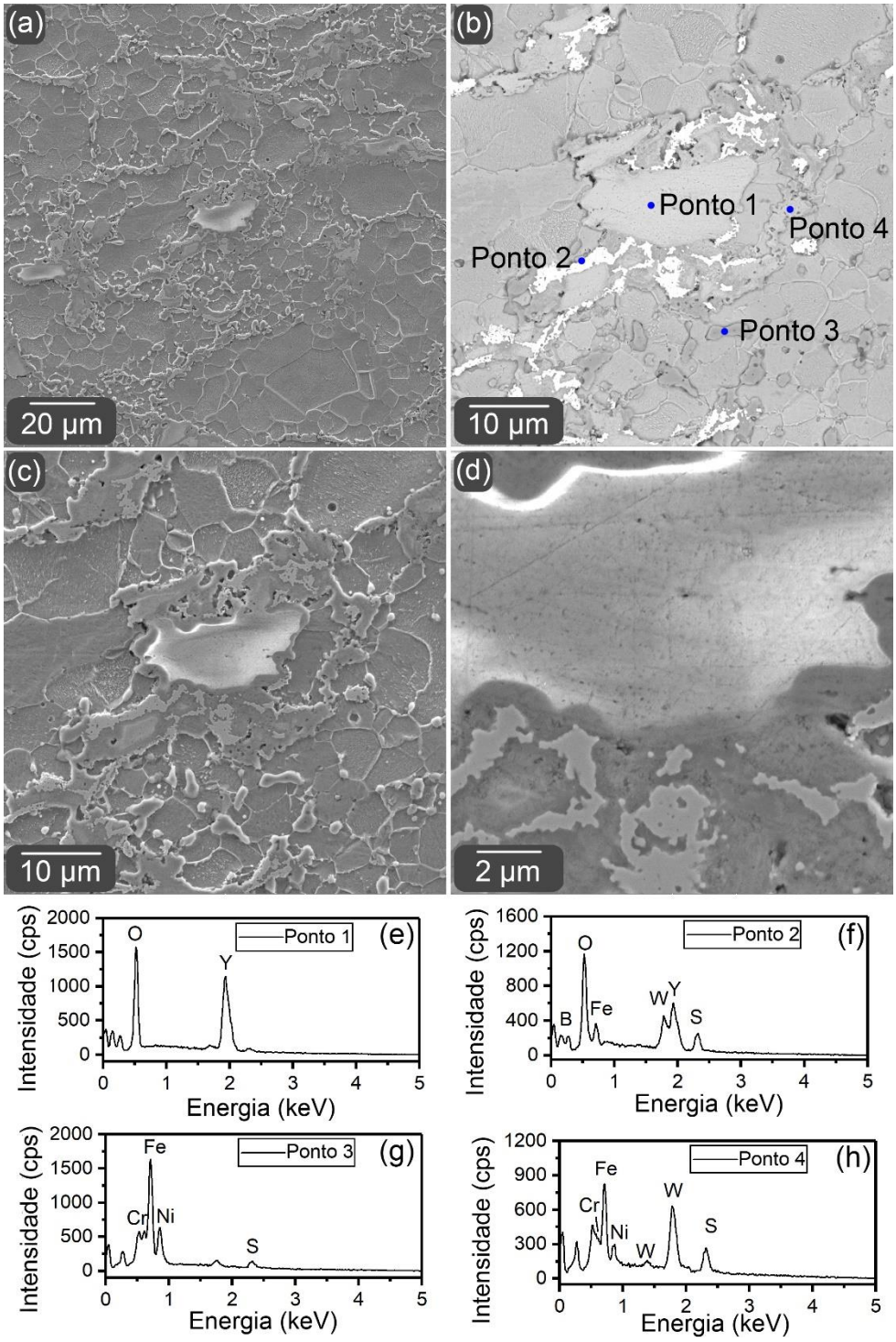


Figura 4.10 — Microestrutura da amostra 316L-BW. Imagens da morfologia obtida por MEV-FEG com o uso de elétrons [(a), (b) e (d)] secundários e [(c)]] restroespalhados. [(e)-(h)] Composição química obtida por EDS

Como nas demais amostras, observam-se grãos típicos da austenita. Observa-se, também, uma pequena quantidade de poros, os quais são circulares e estão localizados tanto no contorno de grão, quanto no interior dos grãos. Por fim, é possível notar que a distribuição dos aditivos é homogênea, salvo para regiões em que houve a presença de aglomerados de fases formadas ricas em W e S provenientes da decomposição do WS_2, igualmente observado para amostra 316L-8W.

O ponto 1 da Figura 4.10 é composto pelos elementos Y e O, o que indica que essa região da microestrutura corresponde a uma partícula de Y_2O_3. Diferentemente do observado na análise microestrutural da amostra 316L-5Y, a interface entre as partículas de Y_2O_3 e os grão de austenita possui baixa porosidade, em que os poros são circulares. Assim, é possível presumir que: (a) a partícula de Y_2O_3 reagiu com algum elemento dos demais aditivos e/ou (b) as partículas de B e WS_2 tiveram efeito predominante na porosidade do material. De qualquer forma, para ambas as situações, houve a criação de uma interface forte entre a ítria e a matriz austenítica.

Além da Y_2O_3, fases ricas em S, Fe, Ni e Cr foram também observadas (Figura 4.12 e Figura 4.13), tal como ocorreu com a amostra 316L-8W, as quais podem ser sulfetos de Fe e Cr e intermetálicos de tungstênio. No entanto, outras diferentes fases foram observadas. Uma delas, é rica em W e B (Figura 4.11 (f) e (g)), o que indica que os aditivos B e WS_2 podem ter reagido. O diagrama de fase W-B mostra a formação de diversos boretos, entre eles o W_2B, α-WB e W_2B_5 (ANEXO B) [131]. Segundo os autores Duschanek e Rolg [131], a energia livre de Gibbs de formação, a 1027 °C, das fases W_2B e αWB são de aproximadamente -95 e -85 kJ/mol, respectivamente, o que indica que ambas as fases podem se formar nas condições de processamento desse trabalho. Outra fase é composta somente por W (Figura 4.13 (f)), o que indica que nem todo o W reagiu para formar intermetálicos ou boretos. E por fim, uma das fases é rica em Y, O e S, o que indica a reação entre os elementos dos aditivos Y_2O_3 e WS_2.

A Figura 4.14 apresenta o difratograma da amostra 316L-BYW. Observam-se picos de Bragg característicos da austenita, tal como nas demais amostras, de Y_2O_3, tal como na amostra 316L-5Y, de Fe_7W_6 e de $Fe_{1-x}S$, tal como na amostra 316L-8W. Além dessas fases, observam-se picos de Bragg para a fase Y_2O_2S, a qual se originou devido à reação

de dois aditivos. Por fim, boretos de tungstênio não foram observados no difratograma, o que indica ou seus baixos teores na amostra, ou que não foram formados.

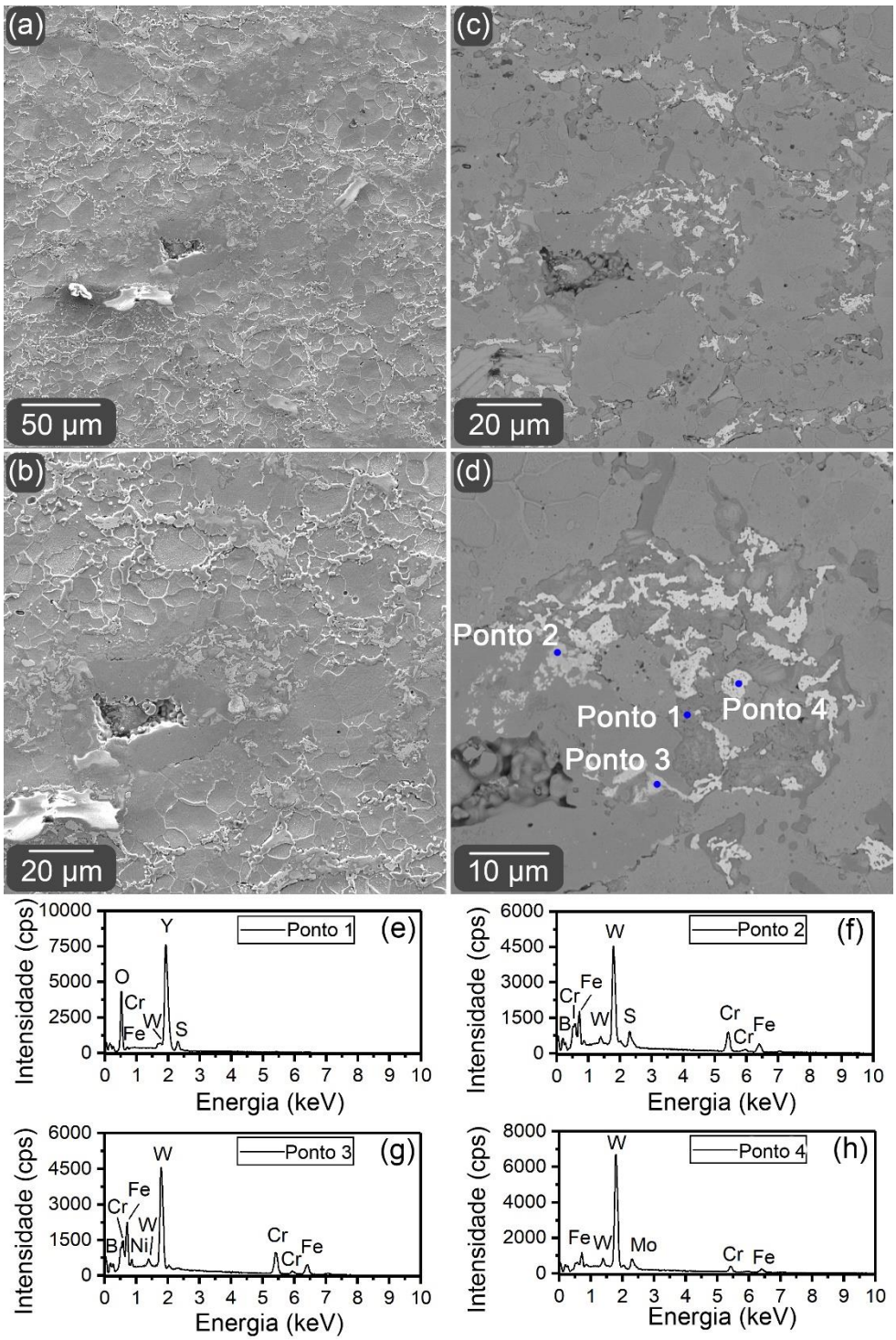


Figura 4.11 — Microestrutura da amostra 316L-BYW. Imagens da morfologia obtida por MEV-FEG com o uso de elétrons [(a) e (c)] secundários e [(b) e (d)] restroespalhados. [(e)-(h)] Composição química obtida por EDS.

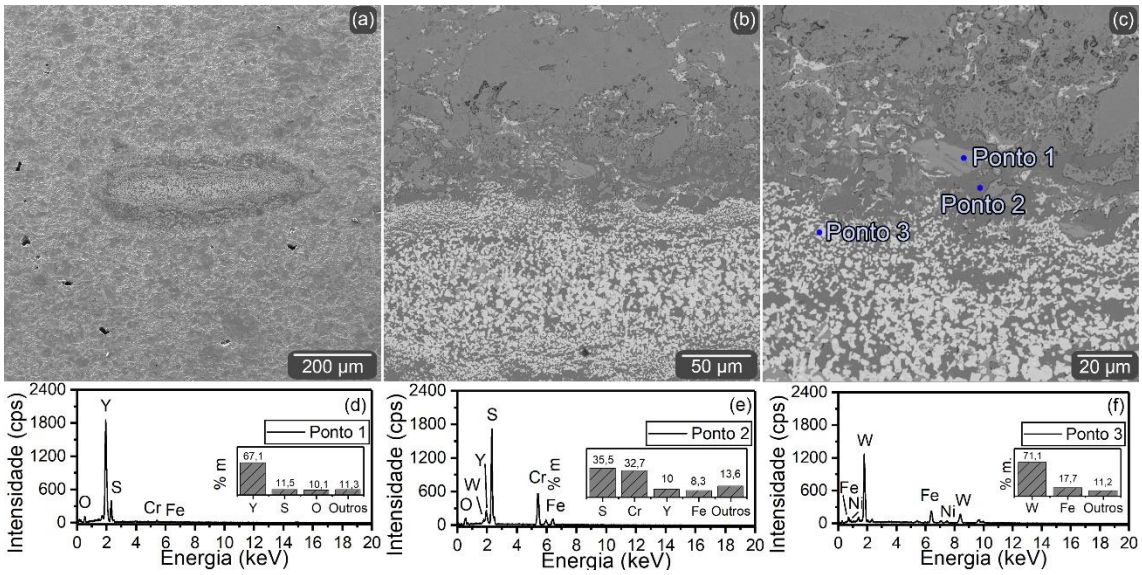


Figura 4.12 — Microestrutura da amostra 316L-BYW em região com grandes aglomerados de fases formadas ricas em W e S provenientes da decomposição do WS_2. Imagens da morfologia obtida por MEV-FEG com o uso de elétrons [(a)] secundários e [(b) e (c)] restroespalhados. [(d)-(f)] Composição química obtida por EDS.

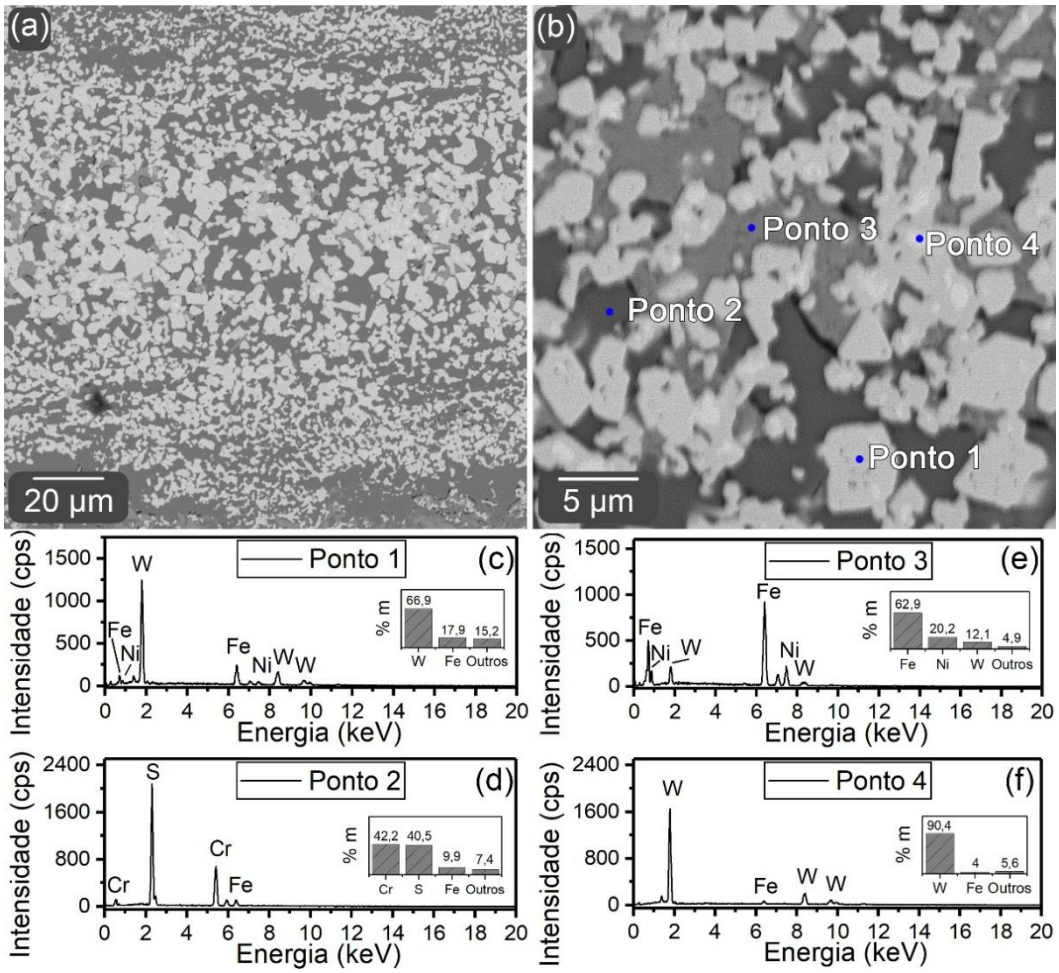


Figura 4.13 — Microestrutura da amostra 316L-BYW em no interior da região com grandes aglomerados de partículas de WS_2. Imagens da morfologia obtida por MEV-FEG com o uso de elétrons [(a) e (b)] restroespalhados. [(c)-(f)] Composição química obtida por EDS.

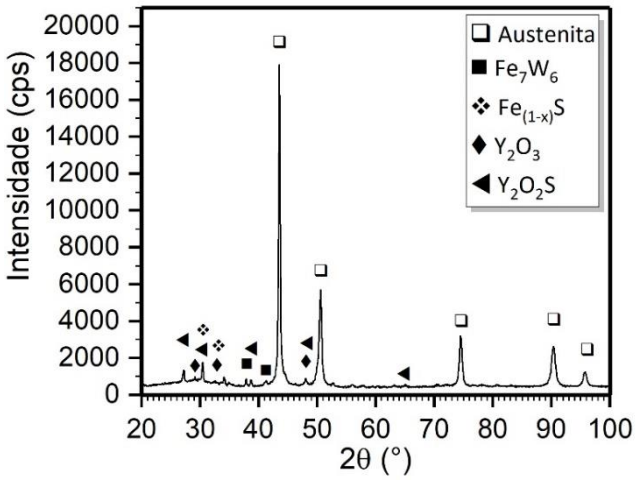


Figura 4.14 — Difratograma da amostra 316L-BYW, em que se observa os picos das fases austenita, Fe_7W_6, $Fe_{(1-x)}$, Y_2O_3 e Y_2O_2S

4.2 Densidade

A Figura 4.15 apresenta a densidade experimental de todas as amostras sinterizadas, além da densidade teórica e da densidade relativa da amostra 316L. É possível observar, ao analisar a densidade relativa de 96,62 % da amostra 316L, que o processo de sinterização por plasma pulsado se mostrou capaz de produzir amostras com elevada densidade. Além desse valor, nota-se que a densidade experimental de todas as amostras é superior, se considerar o erro experimental, a 7,40 $g \cdot cm^{-3}$. Esses resultados estão em conformidade com a literatura para materiais a base de 316L [73,98,132].

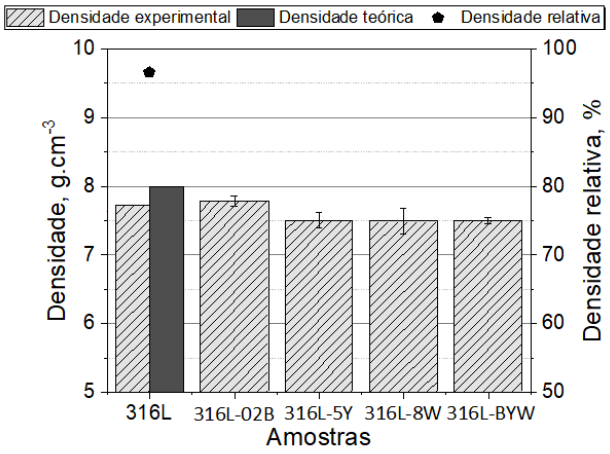


Figura 4.15 — Densidades real, teórica e relativa dos materiais sinterizados

Entre as amostras com aditivos, a amostra 316L-02B (7,77 ± 0,00 g·cm^{-3}) foi a única que apresentou aumento da densidade em relação a amostra sem aditivos (7,73 ± 0,08 g·cm^{-3}). Segundo a literatura, em processos de sinterização com temperaturas superiores a 1240 °C, o B e os elementos do aço inoxidável austenítico podem sofrer uma reação eutética, o que formaria fase líquida capaz de diminuir a porosidade do material. No caso deste estudo, não houve reação eutética, o que impede que poros sejam fechados pelo espalhamento da fase líquida entre os grãos. De qualquer forma, acredita-se que houve a formação de boretos, como FeB e Fe_2B durante a sinterização, que, por estarem na interface entre os grãos austeníticos, tenham sido capazes de diminuir a porosidade do material ao preencher espaços vazios.

As demais amostras com os outros aditivos apresentaram menor densidade do que o aço inoxidável austenítico 316L. Esse comportamento pode ter diferentes razões. A primeira delas está relacionada à menor densidade das partículas adicionadas, o que, de acordo com a regra das misturas, diminui a densidade do material [120]. A segunda razão está relacionada à formação de fases que possuem menor densidade do que a aço inoxidável austenítico devido a reações entre aditivos e matriz austenítica.

A amostra 316L-5Y, que possui densidade experimental de 7,50 ± 0,10 g·cm^{-3}, apresentou uma menor densidade devido à primeira razão. Conforme observado no item 3.1.1, a densidade da Y_2O_3 é 37% menor que a do aço 316L. Além disso, como observado na discussão da análise microestrutural, a não formação de uma interface forte entre partícula cerâmica e matriz metálica favoreceu a formação de poros. Ambos os fatores favorecem para a diminuição da densidade.

A amostra 316L-8W, que possui densidade experimental de 7,49 ± 0,19 g·cm^{-3}, sofreu o efeito da formação de novas fases com densidades diferentes a do aço 316L devido a reações entre os elementos do WS_2 com elementos da matriz. Ao verificar na literatura a densidade de algumas das fases formadas, observa-se que as fases FeS e Fe_7W_6 possuem densidade de 4,70 [97] e 14,89 g·cm^{-3} [133]. É notório que, como efeito, a fase FeS diminui e a fase Fe_7W_6 aumenta a densidade do material. Nesse caso, além do valor da densidade de cada fase, é importante considerar as suas concentrações no material. Assim, fases que possuem maior concentração tem um efeito maior no valor da densidade do material, conforme a regra das misturas.

Por fim, a amostra 316L-BYW, que apresentou densidade experimental de 7,49 ± 0,04 g·cm^{-3}, sofreu todos os efeitos acima descritos provocados pelos diferentes aditivos. Como observado, a presença de partículas e de fases formadas durante o processamento, além das suas concentrações, afetam o valor da densidade do material.

4.3 Dureza

A Figura 4.16 apresenta o valor médio de dureza das amostras sinterizadas com diferentes aditivos. A amostra 316L apresentou um dureza de 1,55 GPa, semelhante aos valores observados na literatura [10,12,23,90]. Por sua vez, as amostras 316L-02B, 316-8W e 316L-BYW possuem maior e a amostra 316L-5Y possui menor dureza, se comparadas à amostra referência.

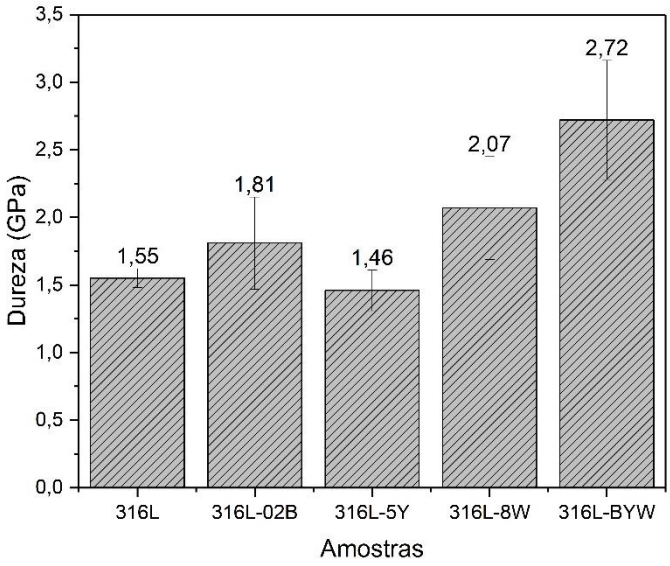


Figura 4.16 — Dureza dos materiais sinterizados com diferentes aditivos.

O aumento da dureza dos materiais com aditivos pode estar relacionado a três mecanismos de endurecimento distintos: (1) por precipitação, (2) por solução sólida e (3) por dispersão de partículas duras. Dentre os mecanismos de endurecimento por precipitação se destaca o mecanismo de Orowan, o qual ocorre em matrizes dúcteis que possuem segundas fases precipitadas ou incoerentes, ou coerentes, mas que excedem um valor de raio crítico. De acordo com esse mecanismo, uma discordância, ao tentar cortar uma segunda fase, forma uma nova discordância, a qual circula essa segunda fase.

Assim, ocorre o aumento do número de discordâncias no material, o que exige um maior esforço para induzir o movimento das discordâncias pelos planos de deslizamento. Por sua vez, o endurecimento por solução sólida se refere à presença de um átomo substitucional ou intersticial na rede cristalina da liga metálica, o que acarreta na sua distorção e dificulta a deformação plástica do material por dificultar o movimento das discordâncias [134,135]. De acordo com os autores Wen et al*.,* o mecanismo de Orowan é predominante em materiais produzidos por SPS e que pode ocorrer a precipitação intergranular de novas fases [136].

Os autores Serafini et al. [23], em estudo com aço inoxidável austenítico com adição de diferentes teores de B produzidos por M/P, observaram a formação de precipitados a base de B nos contornos de grão, além da redução do parâmetro de rede da fase austenita devido, provavelmente, à substituição de um átomo da matriz austenítica pelo B. Dessa forma, os autores atribuem os mecanismos de Orowan e por solução sólida como os mecanismos de endurecimento desses materiais. Neste trabalho, a amostra 316L-02B e 316L-BYW apresentaram um aumento em suas durezas. Como foi notado na caracterização de suas microestruturas, acredita-se que houve a formação de boretos duros, o que sugere o endurecimento do aço por precipitação.

Os autores Azeem et al. [137] investigaram os mecanismos de endurecimento por dispersão de óxidos em aços. Assim, eles executaram uma simulação dinâmica molecular e analisaram o efeito do tamanho e da orientação das partículas de Y_2O_3 presentes em Fe, além da velocidade de deformação, na interação entre o óxido e as discordâncias. Eles concluíram que o mecanismo de Orowan rege o mecanismo de endurecimento do material. Além disso, eles observaram que para óxidos menores de 2 µm não ocorre a formação de novas discordâncias que circulariam o óxido, enquanto para partículas com 2 µm ou mais esse fenômeno é observado. Por fim, os autores inferiram que a dureza do material é maior conforme aumenta-se o tamanho do óxido.

No entanto, neste trabalho, a adição de ítria proporcionou um efeito negativo na dureza do aço inoxidável austenítico. A Figura 4.17 apresenta uma indentação realizada com indentador Vickers no ensaio de dureza da amostra 316L-5Y, em que nota-se que as partículas que receberam a carga do indentador fraturaram. A fratura pode ter ocorrido por uma má distribuição de carga e por tensões de flexão aplicadas na partícula

devido ao vazio, ou poro, presente na interface entre partícula e a matriz. Além disso, poros por si próprios influenciam na diminuição da dureza por não oferecer resistência a deformação plástica e por ser nucleadores e propagadores de trinca.

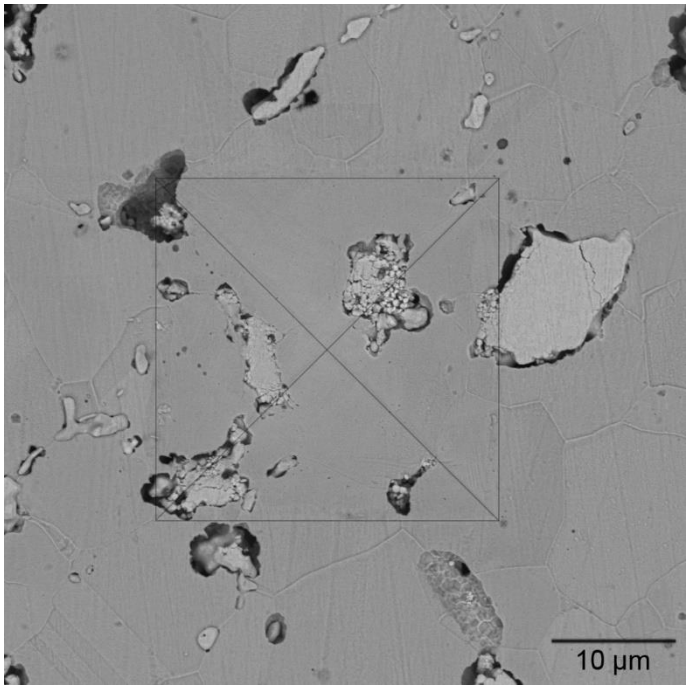


Figura 4.17 — Indentação piramidal de ensaio de macrodureza Vickers na amostra 316L-5Y.

Para avaliar o efeito da adição de WS_2 na dureza do material, é válido ressaltar que, devido ao processo de sinterização, esse composto se decompôs, o que favoreceu a formação de sulfetos e intermetálicos. A formação de sulfetos, conforme observada anteriormente, ocorre devido a uma reação eutética, em que o S reage com os elementos da matriz austenítica para formar uma fase líquida. Essa fase líquida, antes de solidificar, se espalha por entre os grãos da amostra, o que proporciona o fechamento de poros e, consequentemente, o aumento da dureza do material. A formação de intermetálicos Fe-W e Ni-W proporciona a presença de partículas duras dispersas na matriz austenítica, as quais dificultam o movimento de discordâncias pelo mecanismo de endurecimento por dispersão [19]. Além disso, de acordo com a regra das misturas, quanto maior a fração de materiais duros, maior será a dureza da mistura [120].

Nota-se, portanto, que para as amostras sinterizadas a base de 316L deste trabalho, a dureza do material está relacionada à presença de partículas duras (precipitados ou partículas dispersas), de solução sólida e porosidade. A porosidade tem

um papel fundamental nesta propriedade mecânica, pois, conforme os autores Gao et al. [138] e Dudrova e Kabátova [139], poros grandes e irregulares e que estão localizados próximos à superfície do material favorecem a e a nucleação e propagação de trincas. Dessa forma, a resistência à deformação plástica do material é diminuída e, consequentemente, a dureza também sofre o mesmo efeito.

Assim, o aumento da dureza para a amostra 316L-02B e 316L-8W se deve ao mecanismo de endurecimento por precipitação de fases duras e pelo fechamento de poros. O decréscimo da dureza para a amostra 316L-5Y é oriunda da ausência de uma interface forte entre a matriz austenítica e o reforço cerâmico, o que ocasionou formação de poros. De acordo com German [120], forças de interface determinam a interação de fases na transferência de cargas, calor, corrente elétrica, entre outras. Em casos de interface fracas, as propriedades do material compósito podem ser comprometidas independentemente das características de cada fase individual. Por fim, a amostra 316-BYW apresentou uma maior dureza devido ao fechamento da porosidade, pelos mecanismos de endurecimento por precipitação e pela formação de uma interface forte entre a matriz austenítica e a partícula de Y_2O_3.

4.4 Comportamento tribológico

4.4.1 Coeficiente de atrito dinâmico e taxa de desgaste específica

A Figura 4.18 apresenta o coeficiente de atrito dinâmico em função do tempo de três ensaios para cada amostra. Nota-se que, para todos os ensaios, salvo o Ensaio 2 das amostras 316L-5Y (Figura 4.18 (c)) e 316L-8W (Figura 4.18 (d)), o *runnig in*, o primeiro período estável não ocorreram ou não foram medidos. Além disso, o período de transição ocorreu dentro do período de poucos s, o que levou os níveis atrito para o segundo período de estabilidade em poucos segundos. Isso indica que para esses ensaios, as grandes asperezas foram rompidas e os primeiros tribofilmes foram formados nas superfícies em contato entre os corpos (materiais sinterizados) e os contracorpos (esferas de alumina) logo nos primeiros ciclos dos ensaios. Também é

possível observar que no segundo período de estabilidade, principalmente para os ensaios nas amostras 316L (Figura 4.18 (a)), 316L-02B (Figura 4.18 (b)) e 316L-5Y (Figura 4.18 (c)), o coeficiente de atrito aumentou levemente em função do tempo, o que indica que, na verdade, os sistemas não atingiram a estabilidade.

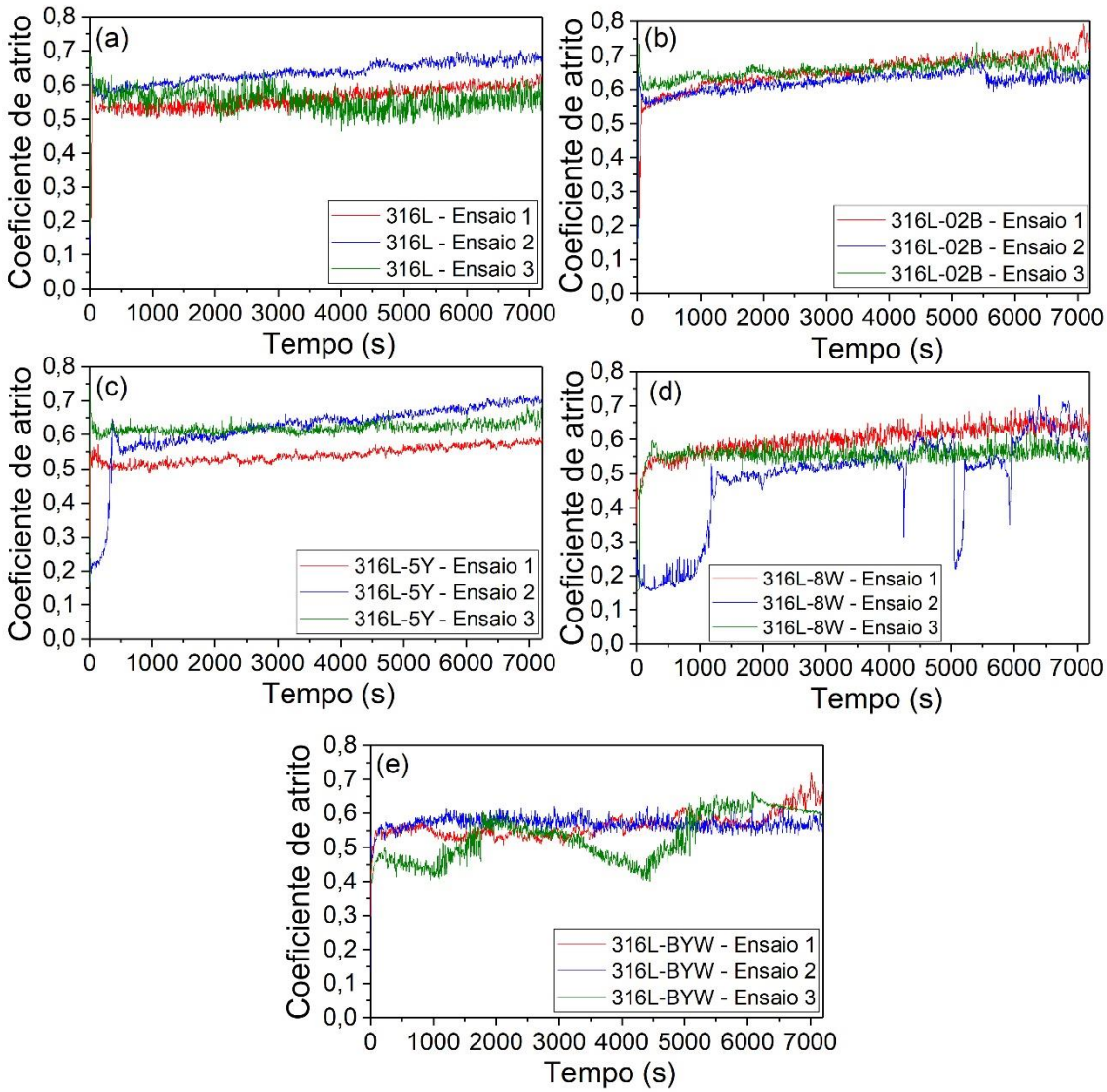


Figura 4.18 — Coeficiente de atrito em função do tempo para três ensaios nas amostras (a) 316L, (b) 316L-02B, (c) 316L-5Y, (d) 316L-8W e (e) 316L-BYW.

Os ensaios das amostras 316L-8W apresentam comportamentos distintos quando comparados entre si ou aos outros ensaios das outras amostras. No Ensaio 1, o coeficiente de atrito tendeu a estabilizar após 6.000 s. No Ensaio 2, o primeiro período de estabilidade foi superior a 1.000 s. Além disso, o coeficiente de atrito variou para valores ligeiramente superiores a 0,2 próximo aos 5.000 s, além de ter outras variações bruscas durante o segundo período de estabilidade.

A Figura 4.19 apresenta os valores médios do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste específica das amostras, enquanto a Figura 4.20 apresenta os testes de Fisher para verificar a hipótese de as amostras possuírem os coeficientes de atrito e as taxas de desgaste, respectivamente, iguais se comparado entre eles.

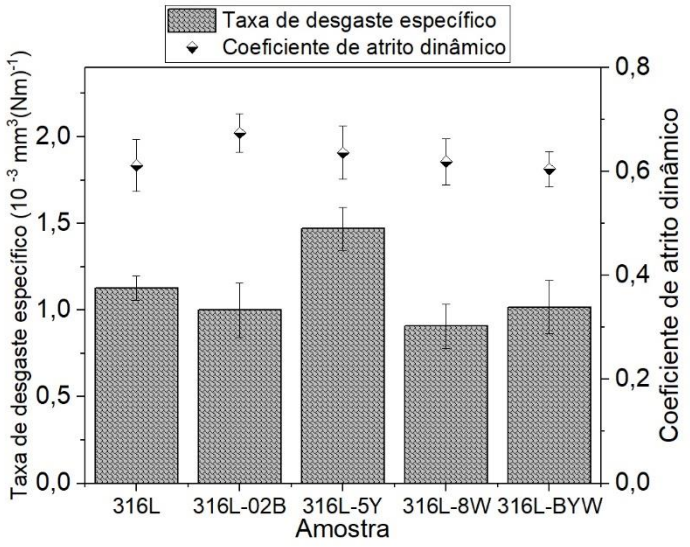


Figura 4.19 — Valores médios do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste específica das amostras.

Observa-se que o coeficiente de atrito dinâmico ficou superior a 0,2 para as amostras 316L (0,64 ± 0,04), 316L-02B (0,68 ± 0,04), 316L-5Y (0,64 ± 0,06), 316-8W (0,64 ± 0,4) e 316-BYW (0,63 ± 0,03) (Figura 4.19), o que indica que a presença de aditivos não foi capaz de produzir uma liga a base de 316L com níveis de atrito comparáveis a níveis de atrito de lubrificantes sólidos. Além disso, esse nível de coeficiente de atrito dinâmico foi observado em outros estudos na literatura para ligas de 316L com adição de B [12], Y_2O_3 [13] e MoS_2 [9], conforme visto no tópico 2.4.2.

Conforme observado na revisão bibliográfica (item 2.2.4.1), dentre os aditivos, o WS_2 possui estrutura cristalina capaz de diminuir a tensão de cisalhamento e, consequentemente, a resistência ao movimento. Esse aditivo, de acordo com a análise microestrutural, decompôs-se, o que possibilitou a formação de novas fases que não possuem estrutura cristalina lamelar, ou seja, capaz de favorecer o deslizamento. Dessa forma, compreende-se a razão do WS_2, embora considerado um lubrificante sólido, não ter diminuído os níveis de atrito do aço inoxidável austenítico.

Ao analisar o resultado do teste Fisher para o coeficiente de atrito dinâmico das amostras (Figura 4.20 (a)) foi possível verificar qual foi o efeito de cada aditivo no aço inoxidável austenítico 316L. Nota-se que o B (comparação 316L-02B – 316L) e o WS_2 (comparação 316L-8W – 316L) tiveram um efeito negativo, ou seja, favoreceram o aumento do coeficiente do atrito, e que a Y_2O_3 (comparação 316L-5Y – 316L) e a mistura de B, Y_2O_3 e WS_2 (comparação 316L-BYW – 316L) tiveram o mesmo efeito, ou seja, não mudaram o coeficiente de atrito do material metálico para o tribossistema estudado.

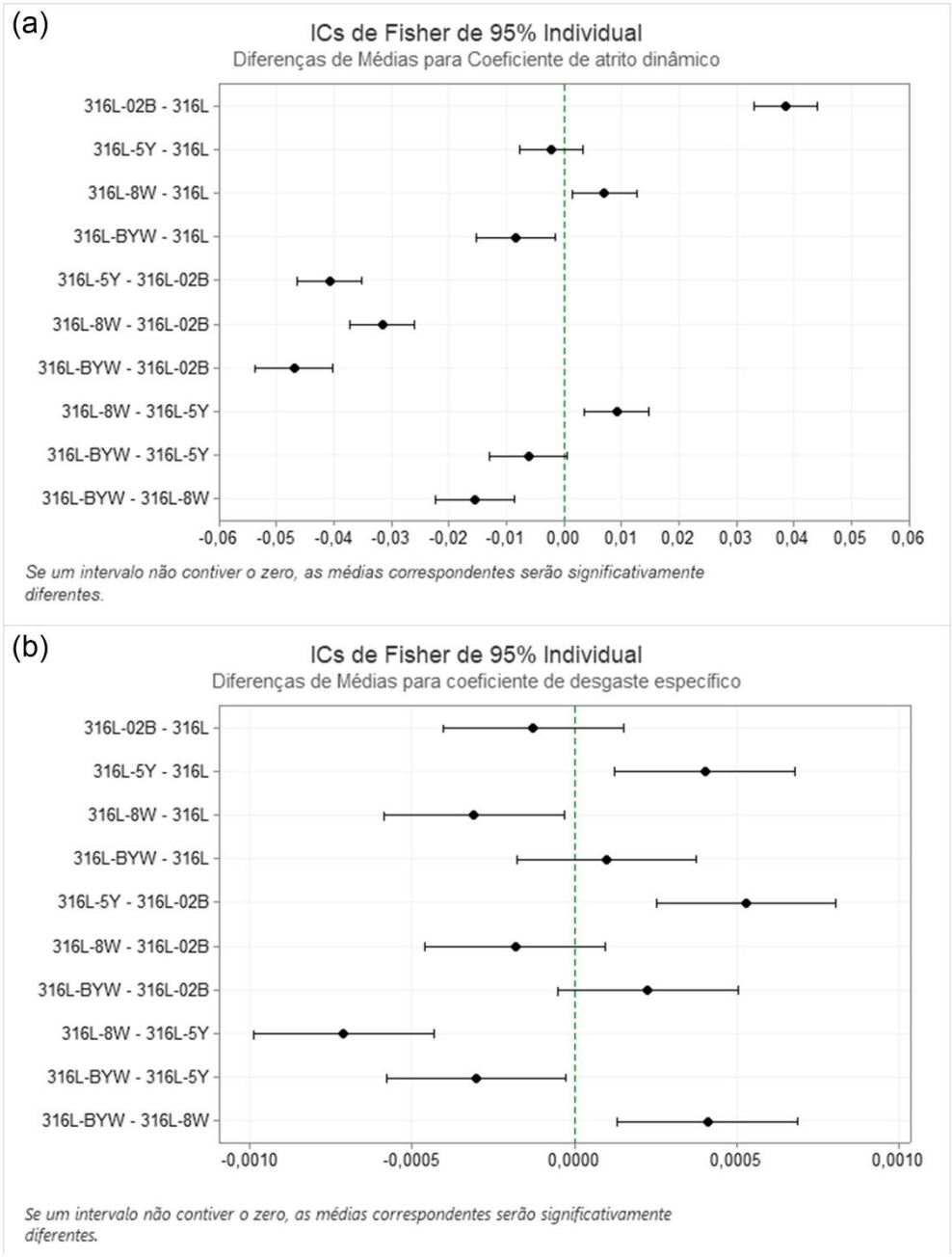


Figura 4.20 — Teste de Fisher para verificar se a hipótese de os (a) coeficientes de atrito e (b) as taxas de desgaste das amostras 316L, 316L-B, 316L-5Y, 316L-8W e 316L-BYW serem iguais.

Por sua vez, os valores da taxa de desgaste específica (Figura 4.19) das amostras dos materiais sinterizados foram: 316L ($1{,}13 \pm 0{,}02 \times 10^{-3} mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$); 316L-02B ($1{,}00 \pm 0{,}02 \times 10^{-3} mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$), 316L-5Y ($1{,}53 \pm 0{,}02 \times 10^{-3} mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$), 316L-8W ($0{,}82 \pm 0{,}02 \times 10^{-3} mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$) e 316L-BYW ($1{,}23 \pm 0{,}02 \times 10^{-3} mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$). Na literatura, é possível observar que materiais metálicos a base de 316L sem aditivos produzidos por sinterização convencional [9,12] ou por SPS [11] apresentam níveis de desgaste semelhantes aos deste trabalho, o que indica que a sinterização por plasma pulsado não afetou a taxa de desgaste especifica.

É possível observar que as taxas de desgaste específica sofreram efeitos de acordo com a natureza do aditivo presente nos corpos. De acordo com o teste de Fisher (Figura 4.20 (b)), nota-se que o WS_2 (comparação 316L-8W – 316L) aumentou, enquanto a Y_2O_3 (comparação 316L-5Y – 316L) diminuiu a resistência ao desgaste do aço inoxidável austenítico 316L. Por fim., a adição de B, assim como a adição dos três aditivos simultaneamente, não alteraram a resistência ao desgaste do material

4.4.2 Mecanismos de atrito e de desgaste

Da Figura 4.21 à Figura 4.25 estão presentes as morfologias obtidas por MEV. É possível observar características típicas de desgaste adesivo em todas as amostras: deformação plástica, transferência de material e sulcos de abrasão. A deformação plástica se deve às tensões causadas pelo contato e deslizamento das esferas de alumina sobre as superfícies dos materiais. Devido a isso, pode ocorrer o endurecimento da superfície em contato do material por encruamento e por transformação da austenita para a martensita [83], o que torna o material mais frágil. Por sua vez, a transferência de material ocorreu, possivelmente, devido às forças de adesão e a propagação de trincas na superfície e subsuperfície dos corpos sinterizados. Assim, esse fenômeno foi responsável pela remoção do material das superfícies em contato, o qual ou ficou aderido nas superfícies dos corpos ou contracorpos, ou ficou no sistema como partículas de desgaste. Por fim, os sulcos de abrasão foram formados pelas partículas de desgaste [14,36].

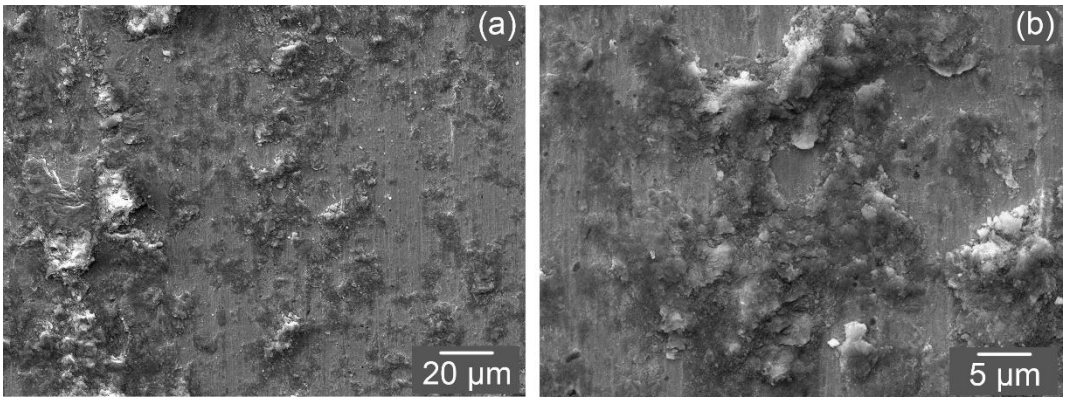


Figura 4.21 — Superfície desgastada da amostra 316L.

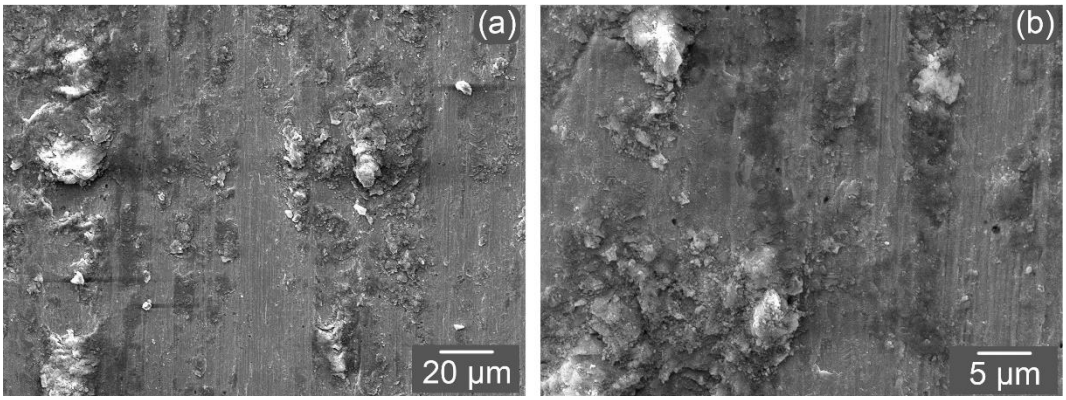


Figura 4.22— Superfície desgastada da amostra 316L-02B.

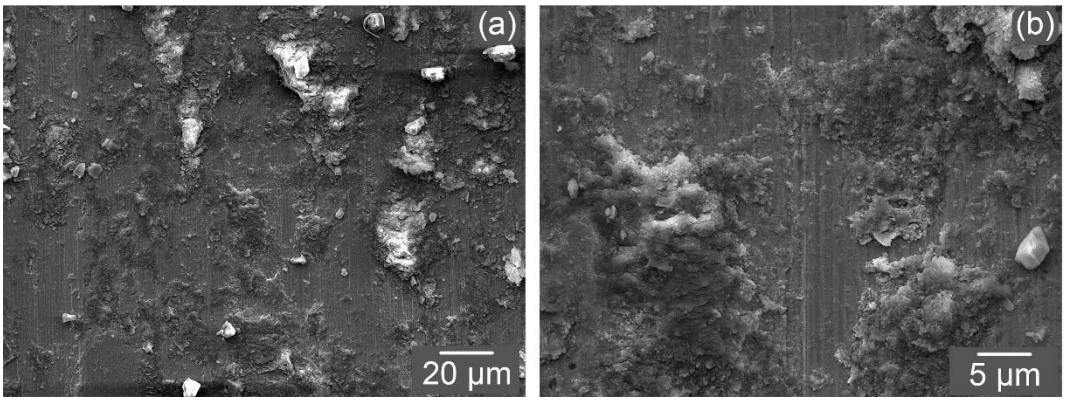


Figura 4.23— Superfície desgastada da amostra 316L-5Y.

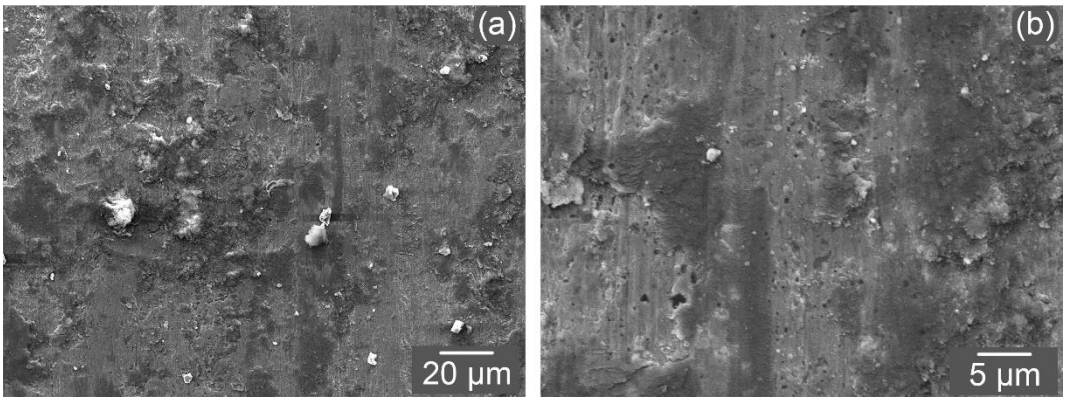


Figura 4.24 — Superfície desgastada da amostra 316L-8W.

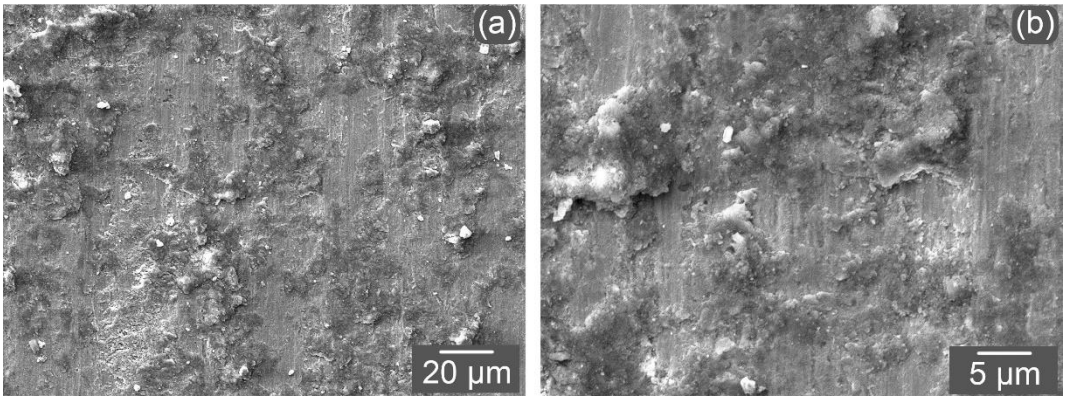


Figura 4.25— Superfície desgastada da amostra 316L-BYW.

Da Figura 4.26 à Figura 4.30 estão presentes os mapeamentos químicos obtidos por EDS das superfícies desgastadas dos materiais a base de aço inoxidável austenítico 316L. Nelas, é possível observar regiões ricas em Fe, Cr, Ni e Mo (regiões claras), o que indica que parte da superfície desgastada tinha a composição da matriz austenítica. Isso sugere que essas regiões não sofreram reações triboquímica devido ao deslizamento durante os ensaios de desgaste, o que acarretaria na formação ou na transformação de uma nova fase. No entanto, também é possível observar regiões com empobrecimento dos elementos da matriz austenítica e enriquecimento do O (regiões escuras). Isso indica que elementos como o Fe e Cr sofreram oxidação e formaram óxidos na superfície de desgaste. Esse comportamento também foi visto na literatura [12,13,92,140]. Dessa maneira, é possível inferir que a superfície sofreu parcialmente desgaste oxidativo, conforme sugerido pelo autor Stott [141].

Na Figura 4.28, é possível observar regiões ricas em Y, o que indica que na superfície desgastada da amostra 316L-5Y há a presença de fases ricas no elemento. Na Figura 4.29, é possível observar regiões ricas em W e S, o que indica que na superfície

desgasta da amostra 316L-8W há a presença ricas nesses elementos. Por sua vez, na Figura 4.30, é possível observar fases ricas em Y, W e S, o que indica fases ricas nesses elementos na superfície da amostra 316L-BYW. A presença desses elementos indica que os aditivos tiveram efeito nos mecanismos de atrito e desgaste por atuarem na interface de contato. O elemento B não foi observado nem na amostra 316L-02B, nem na amostra 316L-BYW devido a (1) seu baixo teor nas amostras e (2) limitações do equipamento de análise para detectá-lo.

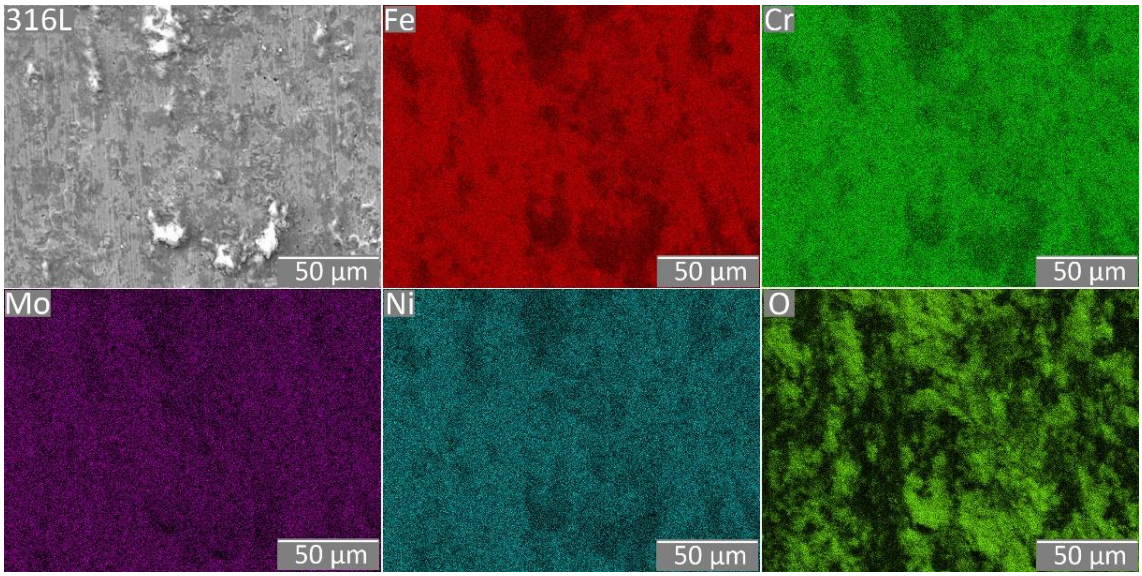


Figura 4.26 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L.

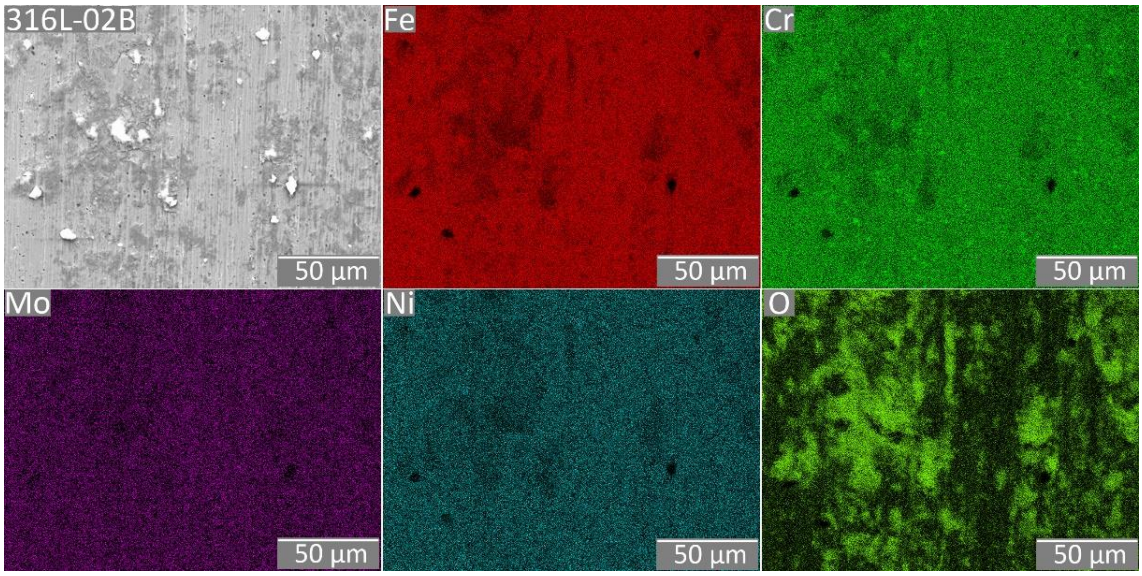


Figura 4.27 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L-02B.

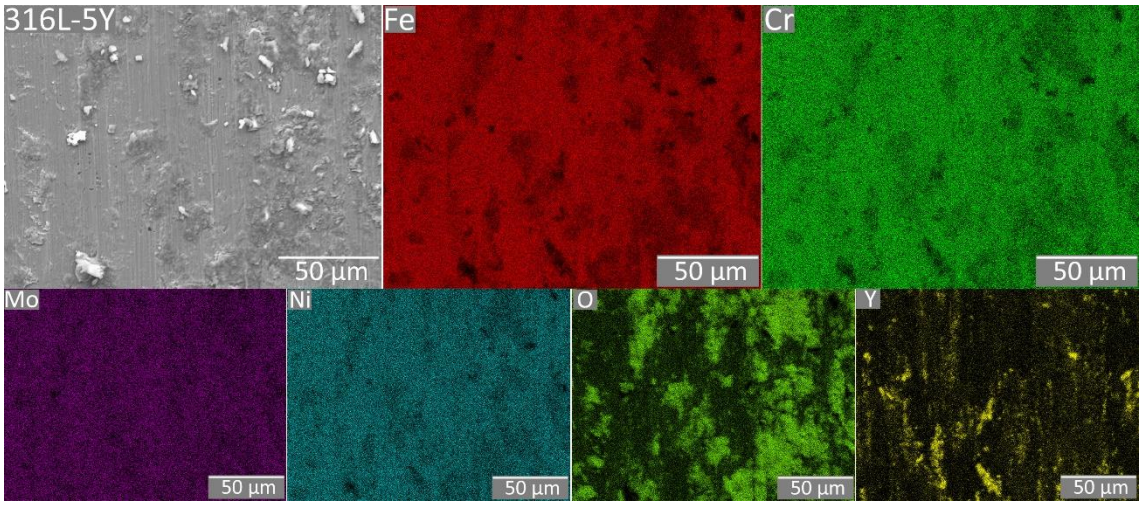


Figura 4.28 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L-5Y.

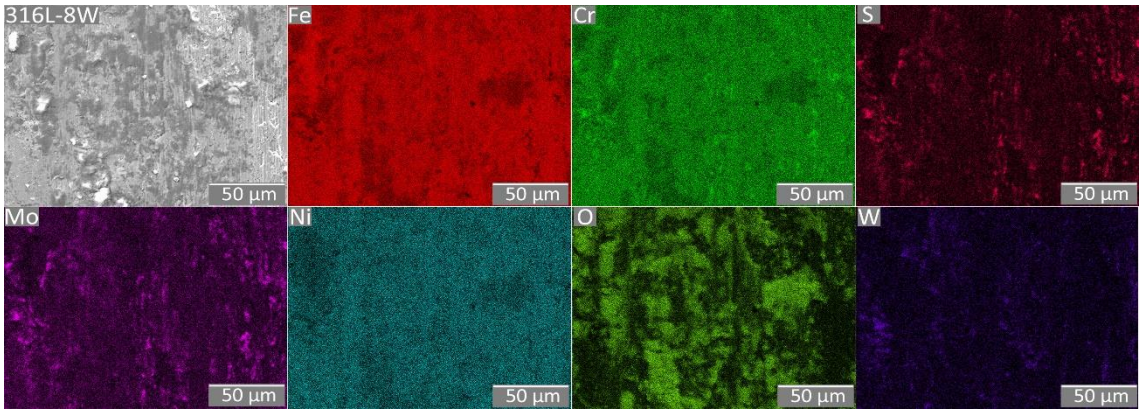


Figura 4.29 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L-8W.

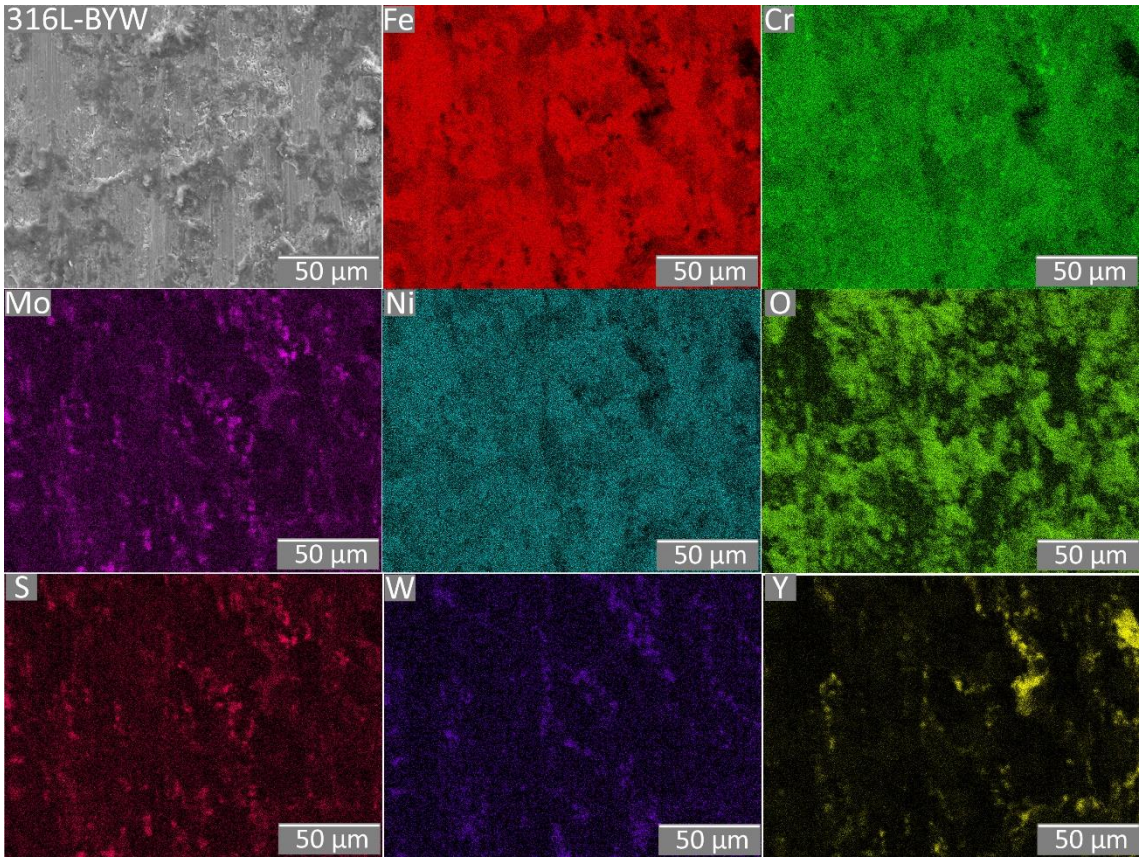


Figura 4.30 — Mapeamento química por EDS da superfície desgastada da amostra 316L-BYW.

Da Figura 4.31 à Figura 4.35, observa-se a morfologia, obtida por MEV, e a composição química, obtida por EDS, dos *debris*, ou partículas de desgaste, dos materiais sinterizados. É possível observar que os *debris* para todas as amostras tinham duas morfologias predominantes: (1) regiões planas e sólidas (padrão como bloco) e (2) regiões irregulares formadas por material em camadas e por pequenos *debris* aglomerados (Figura 4.31 (a) e (b), Figura 4.32 (a) e (b), Figura 4.33 (a) e (b), Figura 4.34 (a) e (b) e Figura 4.35 (a) e (b)). As análises de EDS mostram que a composição química das partículas era constituída por elementos da matriz austenítica, dos aditivos e do O (Figura 4.31 (c) e (d), Figura 4.32 (c) e (d), Figura 4.33 (c) e (d), Figura 4.34 (c) e (d) e Figura 4.35 (c) e (d)). Isso indica que os *debris* eram formados por material que foi arrancado da superfície, o qual pode ter sofrido ou não desgaste oxidativo.

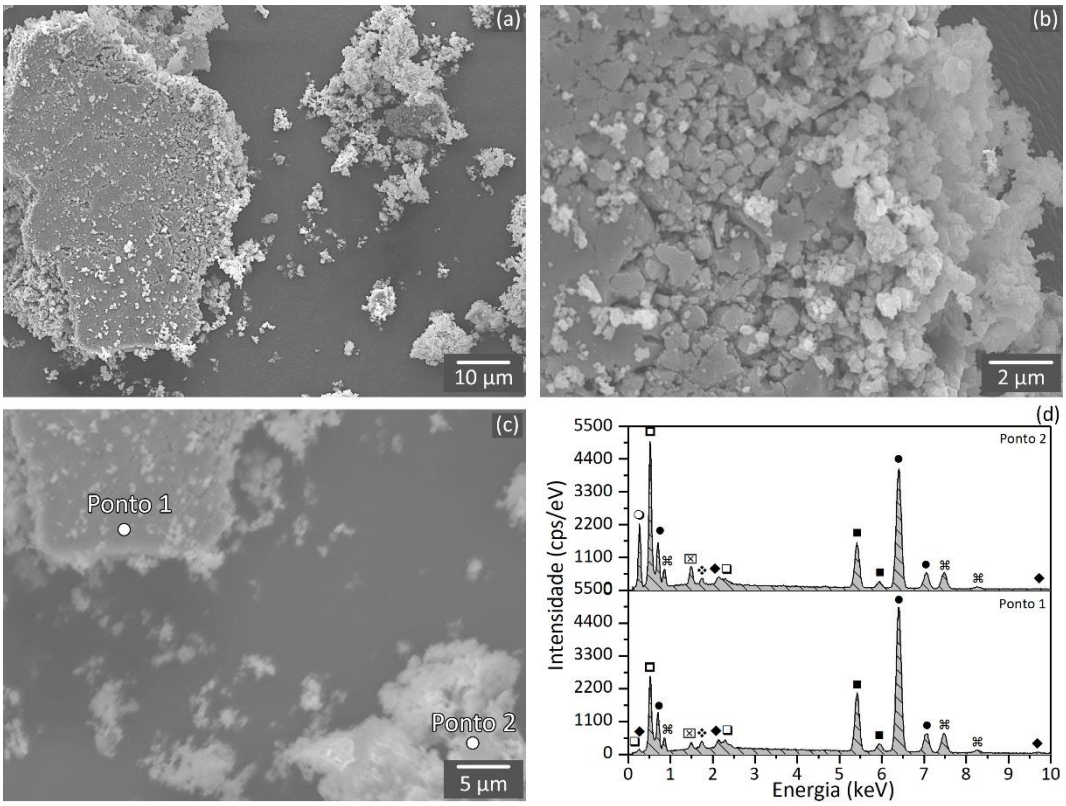


Figura 4.31 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni,☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr e ❍ é C.

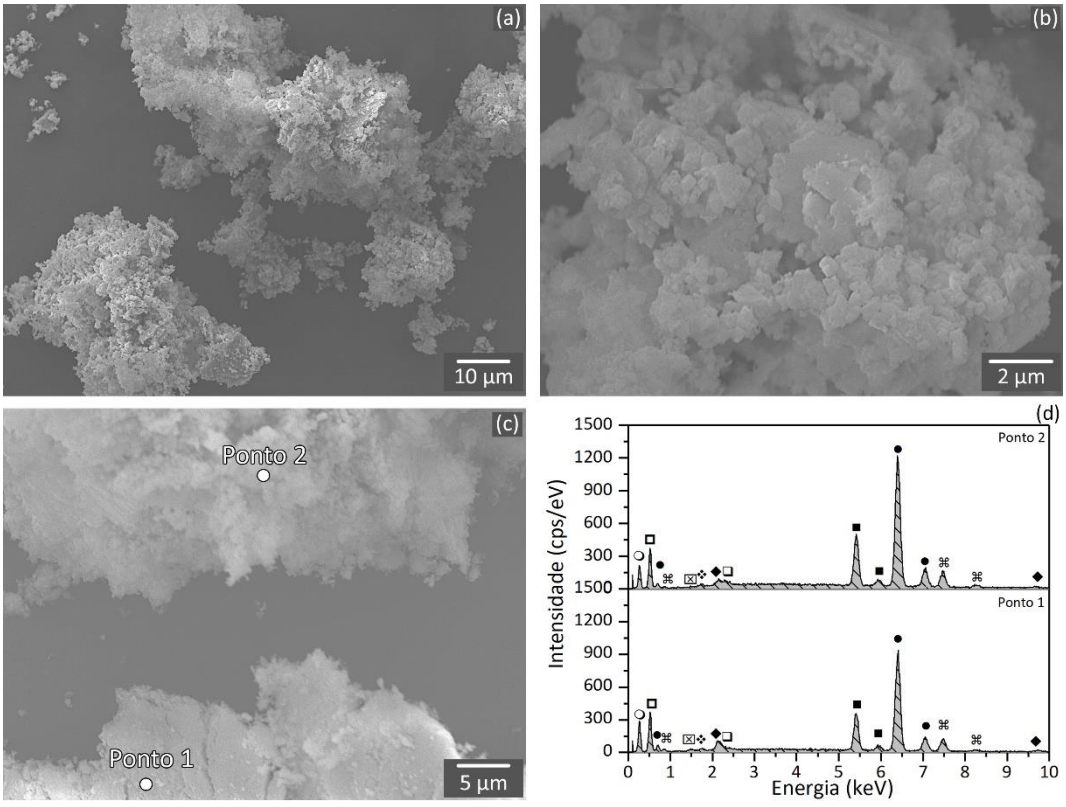


Figura 4.32 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L-02B. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni, ☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr e ❍ é C.

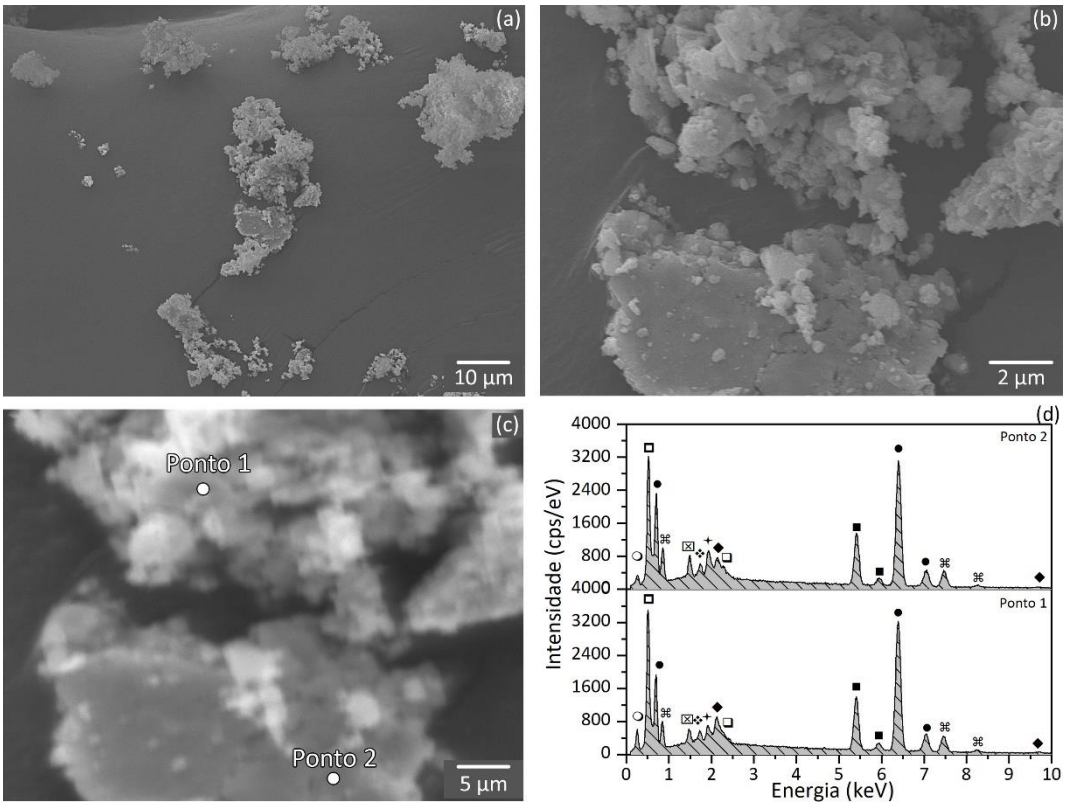


Figura 4.33 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L-5Y. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni, ☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr, ❍ é C e ✦ é Y.

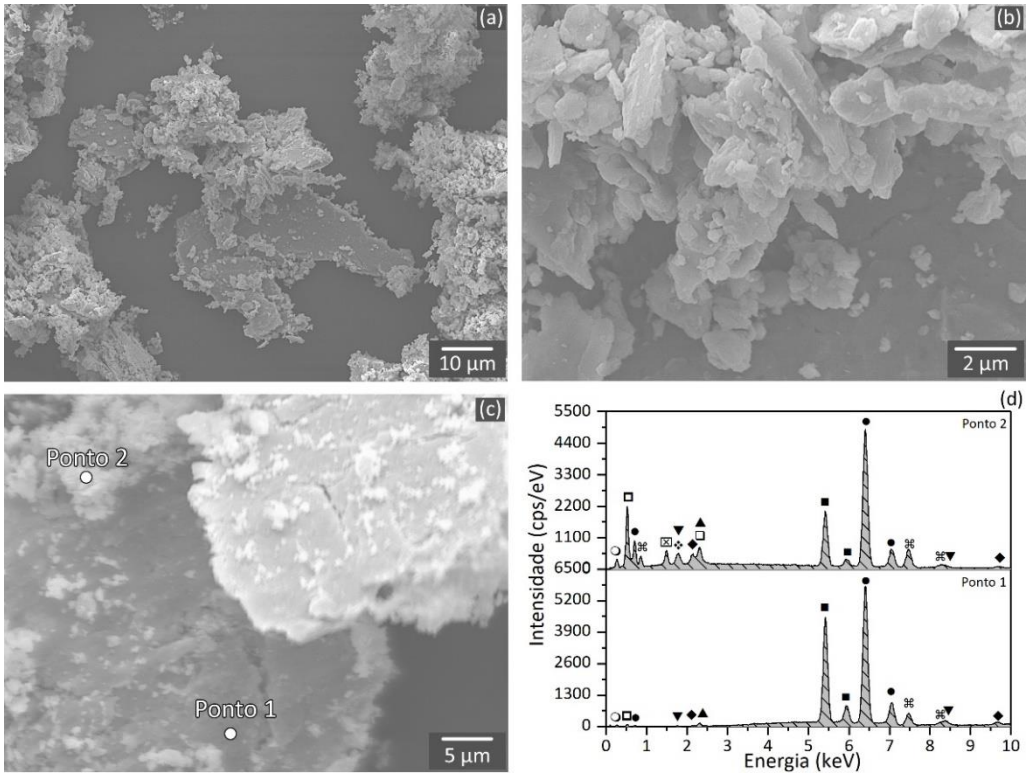


Figura 4.34 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L-8W. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni, ☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr, ❍ é C, ▼é W e ▲ é S.

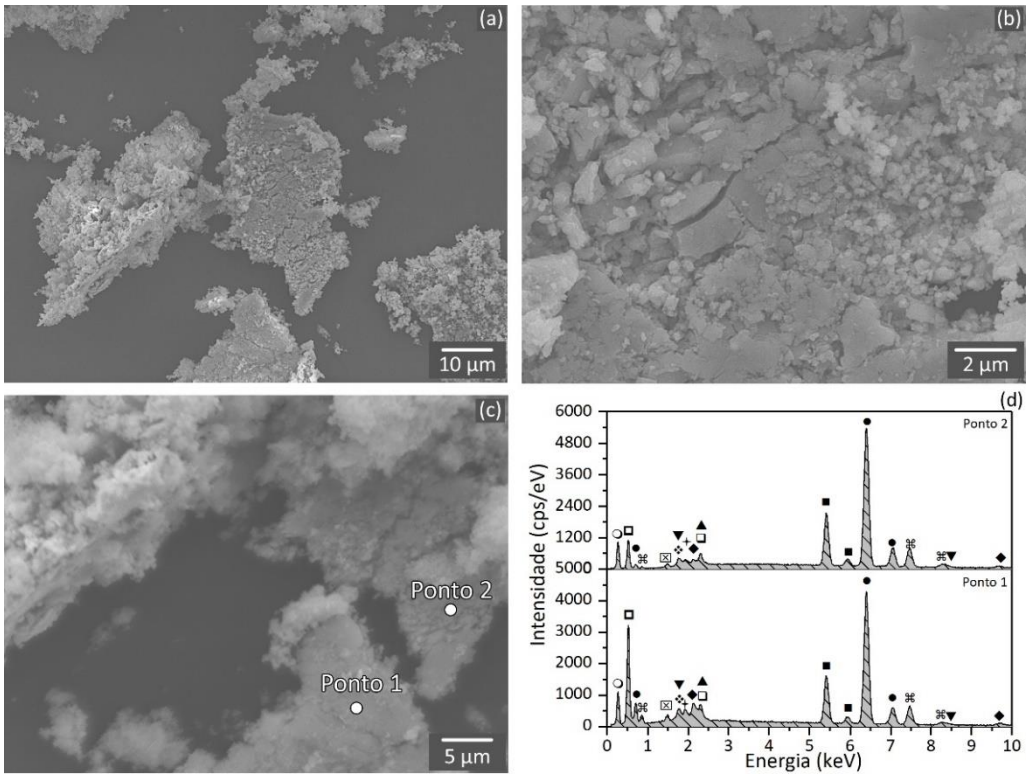


Figura 4.35 — Partículas de desgaste (debris) do ensaio de deslizamento com a amostra 316L-BYW. Em (d), ❑ é Mo,◆ é Au, ◘ é O, ● é Fe, ⌘ é Ni, ☒ Al, ❖ é Si, ■ é Cr, ❍ é C,✦ é Y, ▼é W e ▲ é S.

A morfologia e a composição química dos *debris* sugerem que eles foram formados de acordo com os conceitos das teorias propostas por Archard [59] e por Kayaba e Kato [60], conforme apresentado no tópico 2.2.3.1.1. Os *debris* que possuiam morfologia plana e sólida, ou de bloco, foram formados pela ação da força interfacial de adesão entre asperezas do corpo e contracorpo, em que o material foi removido de uma superfície e transferido para outra. Por sua vez, os *debris* que se apresentam em camadas e com morfologia irregular foram formados devido à deformação plástica oriunda de tensões de cisalhamento provenientes do deslizamento. Conforme esses materiais removidos e/ou transferidos ficavam maiores e/ou oxidavam, eles (1) não eram capazes de se aderir novamente em uma das superfícies e (2) sofriam com processos de fadiga e/ou ruptura frágil, devido ao encruamento ou formação de óxido frágeis, que diminuíam seus tamanhos. Assim, esses materiais permaneciam na interface de contato como partícula de desgaste.

Com essas informações, é possível notar a importância nas forças de adesão nos mecanismos de atrito e de desgaste dos materiais a base de 316L desse trabalho. Esse comportamento foi relatado previamente na literatura [12,81] para aços inoxidáveis

austeníticos com e sem aditivos produzidos por M/P. Além disso, observa-se que os aditivos não tiveram influência nos valores dos coeficientes de atrito, o que indica que eles não inibiram as forças de adesão. Por sua vez, embora o mecanismo de desgaste por adesão e oxidativo tenha sido observado em todas as amostras, a influência de cada um deles, além de outros mecanismos de desgaste e efeitos da microestrutura, foram afetados pelos aditivos, em que a Y_2O_3 diminuiu e o WS_2 aumentou a resistência ao desgaste.

Ao analisar o comportamento tribológico da amostra 316L-5Y, observa-se dois fatores preponderantes que afetam os valores da taxa de desgaste específica devido à adição de itria: poros irregulares presentes na interface entre a matriz e o reforço, e presença de itria na interface de desgaste entre corpo e contracorpo. Ambos fatores são consequências da falta de interface coerente entre a matriz e o reforço, como discutido anteriormente na análise microestrutural (item 4.1). Poros, principalmente os irregulares, são concentradores de tensão, as quais corroboram para a nucleação e propagação de trinca e consequente fratura dos materiais. Os autores Meyers e Chawla [142] apontam que trincas podem ser formadas em regiões em que linhas de forças se concentram em uma mesma área de um material sólido cristalino, o que culmina numa tensão local maior do que o limite de ruptura do material. Os autores também apresentam que, de acordo com o modelo de Griffith, vazios que possuem formato elíptico concentram uma tensão máxima no final do maior eixo da cavidade, em que quanto maior a relação entre o maior e menor eixo, maior é o valor dessa tensão. Dessa forma, é possível fazer uma relação com o tamanho e a morfologia dos poros, em que poros irregulares e grandes são maiores concentradores de tensão [142].

Diferentes estudos relacionam a nucleação e propagação de trincas com a porosidade. Os autores Gao *et al.* [138], por meio de simulação por elementos finitos, verificaram que poros maiores e localizados mais próximos à superfície do material são maiores concentradores de tensão em ligas de alumínio-silício fundidas. Além disso, citaram que poros irregulares possuem um efeito diferente de poros regulares na nucleação de trincas, pois as “pontas” dos poros irregulares concentram as maiores tensões. As autoras Dudrova e Kabátova [139] realizaram uma revisão de falhas mecânicas de aços sinterizados. Segundo elas, poros concentrados na superfície, ou

próximo dela, grandes e irregulares propiciam a nucleação da trinca. Além disso, outras características da microestrutura, como natureza dos microconstituintes, defeitos cristalinos e tensões residuais afetam a propagação das trincas.

Além do efeito da porosidade, a presença de ítria na interface de deslizamento entre a amostra 316L-5Y e a esfera de alumina também pode ter influenciado na resistência ao desgaste do material. Como observado na Figura 4.17, a partícula de ítria, quando submetida a uma carga, foi fraturada, o que originou diversas partículas menores. Esse comportamento deve ter também ocorrido no ensaio tribológico. Assim, essas partículas menores de ítria formadas pela fratura de partículas maiores ficaram retidas e distribuídas pela interface de contato e eliminadas posteriormente como fragmentos de desgaste (Figura 4.33), devido à baixa, ou nenhuma, adesão da ítria à matriz austenítica. Por ser um material cerâmico com elevada dureza, essas partículas acentuaram a remoção de material da superfície.

Nas superfícies desgastadas, observa-se que os riscos de abrasão na amostra 316L-5Y, conforme destacado na amostra Figura 4.36, possuem aspecto de serem mais profundos e estarem presentes em maior quantidade. Dessa forma, fica evidenciado que as partículas duras da Y_2O_3 ao deslizarem sobre a superfícies da amostra removeram material, o que caracteriza mecanismo de desgaste por abrasão. Assim, as partículas de Y_2O_3 favoreceram um desgaste adesivo e oxidativo mais severo, além de proporcionar a ocorrência de desgaste por abrasão.

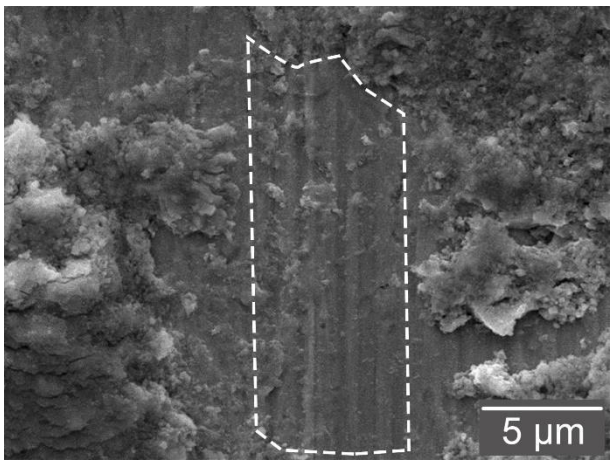


Figura 4.36 — Riscos de abrasão na superfície desgastada da amostra 316L-5Y.

A amostra 316L-8W apresentou uma dureza superior a amostra 316L, o que favorece o aumento da resistência ao desgaste, com base no modelo de Archard.

Materiais duros possuem elevada resistência a deformação plástica e limites de ruptura. Dessa forma, a remoção de material devido a falhas mecânicas é dificultada [14]. Além disso, na sua microestrutura estão presentes fases que possuem interação com a matriz capaz de diminuir a formação de poros durante resfriamento no processo de sinterização, conforme discutido anteriormente para a amostra 316L-5Y. Fases formadas por solução líquida, como a fase FeS, preenchem as porosidade, o que diminui a porosidade [23] e promove a melhor interface entre as novas fases formadas e a matriz austenítica. Dessa forma, a diminuição de poros diminui a nucleação e propagação de trincas e a boa interface garante que essas fases não sejam facilmente removidas e atuem como terceiro corpo na interface de deslizamento durante o ensaio tribológico.

As amostras 316L-02B e 316L-BYW apresentaram o mesmo nível de desgaste que a amostra 316L. Na literatura, foi mostrado que a adição de B aumenta a resistência ao desgaste de ligas a base de aço inoxidável austenítico. De acordo com os autores Peruzzo *et al.* [12], a presença de boretos duros na microestrutura do material diminui significativamente a deformação plástica da liga e, consequentemente, a remoção de material. Esses boretos possuem alta dureza dinâmica e baixo índice de plasticidade, o que lhes conferem uma alta capacidade de suporte de carga. No entanto, caso tenha sido formado boretos nas amostras 316L-02B e 316L-BYW, eles foram capazes de somente aumentar a dureza do material. Esse comportamento pode ter ocorrido devido provavelmente a dois importantes motivos. O primeiro deles está relacionado a quantidade de boretos qu pode ter sido formado. Com o baixo teor B, uma pequena quantidade do elemento está disponível para formar boretos duros, os quais atuam para aumentar a resistência mecânica do material. Além disso, as reações no estado sólido existentes nesse trabalho podem ter formado boretos de diferentes natureza aos boreto relatados no estudo de Peruzzo et al.[12]. Assim, esses boretos podem apresentar menor dureza dinâmica e menor índice de plasticidade, o que aumenta os níveis de desgaste. Além disso, reações no estado sólido não formam fase líquida, a qual é fundamental para que haja uma maior distribuição dos boretos nos contornos de grão das fases presentes na microestrutura da amostra.

A amostra 316L-BYW, além do efeito do B, também teve suas propriedades mecânicas e tribológicas influenciadas pelos reforços WS_2 e Y_2O_3. Como observado na

Figura 4.16, esse material mostrou a maior dureza de todos, devido à soma de efeitos da adição do B e do WS_2. Como já citado anteriormente, materiais com maior dureza tendem a exibir maior resistência ao desgaste. No entanto, para este material, o efeito deletério da Y_2O_3 anulou o efeito favorável dos outros aditivos, o que culminou num material com mesmo nível de desgaste que a amostra sem aditivos.

5 CONCLUSÕES

O trabalho investigou os efeitos da adição de B, Y_2O_3 e WS_2 na microestrutura e no comportamento tribológico de uma liga de aço inoxidável austenítico 316L por sinterização por plasma pulsado. De acordo com os resultados obtidos, é possível apresentar algumas conclusões sobre o estudo:

- Durante o processamento, novas fases foram formadas como sulfetos e intermetálicos de W. Os sulfetos, oriundos da solidificação de uma fase líquida, tiveram efeito benéfico na densificação dos materiais devido ao fechamento dos poros. Boretos também podem ter sido formados por solidificação de fase líquida e terem atuado da mesma forma que os sulfetos.
- Essas novas fases foram capazes de aumentar a resistência mecânica dos materiais. A adição de B favorece os mecanismos de endurecimento por precipitação e solução sólida; a adição de WS_2 favorece os mecanismos de endurecimento por dispersão de partículas duras.
- As partículas de itria não regiram e não se aderiram aos grãos austeníticos da matriz, o que proporcionou a formação de poros irregulares. Além disso, elas fraturaram devido às cargas aplicadas sobre elas durante os ensaios de microdureza, o que favoreceu, juntamente com os poros, a diminuição da resistência à deformação plástica do material.
- A adição de B, Y_2O_3 e WS_2, nos teores utilizados no trabalho e nas condições de processamento aplicados, não tiveram efeito significativo na redução dos níveis de atrito e de desgaste.
- Os aditivos não foram eficientes para diminuir as tensões de cisalhamentos das superfícies dos materiais a base de 316L, o que acarretou num coeficiente de atrito elevado.

- Os mecanismos de desgastes predominantes para todos os materiais analisados foram por adesão e por oxidação. Além disso, a Y_2O_3 pode ocasionar desgaste por abrasão visto sua dureza intrínseca elevada e atuação como terceiro corpo durante os ensaios de deslizamento

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesse trabalho, verificou-se que a adição de B, Y_2O_3 e WS_2 no 316L produzido por SPS é capaz de alterar a microestrutura, propriedades mecânicas e comportamento tribológico do material. No entanto, algumas lacunas carecem de mais pesquisa para serem preenchidas. Assim, sugerem-se trabalhos futuros que:

- Identifique todas as fases formadas durante o processamento do material:

  Para isso, técnicas como TEM, EBSD e WDS podem ser aplicadas, além da utilização de recursos como refinamento estrutural pelo Modelo Rietveld e simulação de processo químico/físicos para gerar dados computacionais dos materiais.

- Otimize os teores de aditivos para diminuir ao máximo os níveis de atrito e desgaste do material

  Com um planejamento experimental, pode-se produzir amostras com diferentes teores de aditivos, avaliados isolada ou conjuntamente (amostra com dois ou três dos aditivos).

- Otimize os parâmetros de sinterização para diminuir ao máximo os níveis de atrito e desgaste do material

  Com um planejamento experimental, pode-se produzir amostras em que se utilize diferentes tempos e temperaturas de sinterização, o que aumentaria a sinteribilidade do processo.

- Compreenda o efeito isolado de cada fase no comportamento do tribológico do material.

  Para isso, técnicas como esclerometria unidirecional e MEV-FIB, além de testes tribológicos *in-situ*, podem demonstrar o comportamento de cada fase quando submetidos a cargas aplicadas em movimento relativo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] E. Klar, P.K. Samal, A.S.M. International, K. Klar, P.K. Samal, Powder metallurgy stainless steels processing, microstructures, and properties, ASM International, Materials Park, Ohio, 2007. http://0-site.ebrary.com.fama.us.es/lib/unisev/Doc?id=10320359.

[2] J.K.L. Lai, C.H. Shek, K.H. Lo, Stainless steels: An introduction and their recent developments, Bentham Science Publishers, 2012.

[3] G.-H. Zhao, R.E. Aune, N. Espallargas, Tribocorrosion studies of metallic biomaterials: The effect of plasma nitriding and DLC surface modifications, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 63 (2016) 100–114. https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2016.06.014.

[4] X. Zhang, J. Wang, H. Fan, D. Pan, Erosion–corrosion resistance properties of 316L austenitic stainless steels after low-temperature liquid nitriding, Appl. Surf. Sci. 440 (2018) 755–762. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.225.

[5] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, Tribol. Int. 47 (2012) 221–234. https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2011.11.022.

[6] S.W. Rukhande, W.S. Rathod, D.G. Bhosale, Dry sliding wear behaviour of HVOF sprayed NiCrBSiFe coating on SS 316L, Mater. Today Proc. (2020). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.408.

[7] Y. Chen, S. Wang, Y. Hao, J. Pu, X. Jiang, L.-F. Huang, L. Wang, Friction and Wear Behavior of CrN Coating on 316L Stainless Steel in Liquid Sodium at Elevated Temperature, Tribol. Int. 143 (2020) 106079. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.106079.

[8] R. Puli, G.D. Janaki Ram, Corrosion performance of AISI 316L friction surfaced coatings, Corros. Sci. 62 (2012) 95–103. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.050.

[9] S. Mahathanabodee, T. Palathai, S. Raadnui, R. Tongsri, N. Sombatsompop, Dry sliding wear behavior of SS316L composites containing h-BN and MoS2 solid lubricants, Wear. 316 (2014) 37–48. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.04.015.

[10] S. Mahathanabodee, T. Palathai, S. Raadnui, R. Tongsri, N. Sombatsompop, Effects of hexagonal boron nitride and sintering temperature on mechanical and tribological properties of SS316L/h-BN composites, Mater. Des. 46 (2013) 588–597. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.038.

[11] I. Sulima, Role of boron addition on the consolidation and properties of steel composites prepared

by SPS, Bull. Mater. Sci. 38 (2015) 1831–1841. https://doi.org/10.1007/s12034-015-0984-y.

[12] M. Peruzzo, F.L. Serafini, M.F.C. Ordoñez, R.M. Souza, M.C.M. Farias, Reciprocating sliding wear of the sintered 316L stainless steel with boron additions, Wear. 422–423 (2019) 108–118. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2019.01.027.

[13] M. Vardavoulias, M. Jeandin, F. Velasco, J.M. Torralba, Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing Al2O3 and Y2O3 particles, Tribol. Int. 29 (1996) 499–506. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0301-679X(95)00110-P.

[14] I. Hutchings, P. Shipway, Tribology: friction and wear of engineering materials, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 2017.

[15] W.B. Bouaeshi, D.Y. Li, Effects of Y2O3 addition on microstructure, mechanical properties, electrochemical behavior, and resistance to corrosive wear of aluminum, Tribol. Int. 40 (2007) 188–199. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2005.09.030.

[16] G.A. Fontalvo, C. Mitterer, The effect of oxide-forming alloying elements on the high temperature wear of a hot work steel, Wear. 258 (2005) 1491–1499. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2004.04.014.

[17] P.K. Kumar, N.V. Sai, A.G. Krishna, Effect of Y2O3 addition and cooling rate on mechanical properties of Fe-24Cr-20Ni-2Mn steels by powder metallurgy route, Compos. Commun. 10 (2018) 116–121. https://doi.org/10.1016/J.COCO.2018.09.003.

[18] J. Abenojar, F. Velasco, J.M. Torralba, J.A. Bas, J.A. Calero, R. Marcè, Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles, Mater. Sci. Eng. A. 335 (2002) 1–5. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01941-4.

[19] K.K.C. Marc André Meyers, Mechanical Behavior of Materials, 2nd ed., Cambridge, New York, 2009.

[20] N. Kurgan, R. Varol, R.V. Naci Kurgan, Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials, Powder Technol. 201 (2010) 242–247. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.03.041.

[21] R.M. German, B.H. Rabin, Enhanced Sintering Through Second Phase Additions, Powder Metall. 28 (1985) 7–12. https://doi.org/10.1179/pom.1985.28.1.7.

[22] A. Al-Tounsi, M.S.J. Hashmi, Effect of sintering temperature on the densification, shrinkage and compressive strength of stainless steel 300 series, J. Mater. Process. Technol. 37 (1993) 551–557. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0924-0136(93)90117-O.

[23] F.L. Serafini, M. Peruzzo, I. Krindges, M.F.C. Ordoñez, D. Rodrigues, R.M. Souza, M.C.M. Farias, Microstructure and mechanical behavior of 316L liquid phase sintered stainless steel with boron addition, Mater. Charact. (2019). https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2019.04.009.

[24] F. Akhtar, L. Ali, F. Peizhong, J.A. Shah, Enhanced sintering, microstructure evolution and mechanical properties of 316L stainless steel with MoSi2 addition, J. Alloys Compd. 509 (2011)

8794–8797. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.077.

[25] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments, Adv. Eng. Mater. 16 (2014) 830–849. https://doi.org/10.1002/adem.201300409.

[26] Z.A. Munir, D. V Quach, M. Ohyanagi, Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 1–19. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x.

[27] Scopus, Analyze Search Results, (2021). https://www.scopus.com/ (accessed February 5, 2021).

[28] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, Mater. Sci. Eng. R Reports. 65 (2009) 39–104. https://doi.org/10.1016/J.MSER.2009.03.001.

[29] A.F. Padilha, L.C.C. Guedes, Aços Inoxidáveis Austeníticos - Microestrutura e propriedades, Hemus, São Paulo, 1994.

[30] S.A.D. Souza, Composição Química dos Aços , São Paulo, 1989.

[31] H.M. Carbó, Aços inoxidáveis: aplicações e especificações, Belo Horiz. ArcelorMittal Inox. (2008).

[32] Calphad, No Title, (n.d.). http://www.calphad.com/iron-chromium.html (accessed July 18, 2019).

[33] J. Philibert, A. Vignes, Y. Beéchet, P, Combrade," du minerai au matériau,", Ed, (1998).

[34] N. Parvathavarthini, R.K. Dayal, S.K. Seshadri, J.B. Gnanamoorthy, Continuous cooling and low temperature sensitization of AISI Types 316 SS and 304 SS With different degrees of cold work, J. Nucl. Mater. 168 (1989) 83–96. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90568-0.

[35] MatWeb, 316L Austenitic Stainless Steel, (n.d.). http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=9e9ab696974044cab4a7fd83687934eb (accessed July 18, 2019).

[36] B. Bhushan, Introduction to Tribology, 2nd ed., Wiley, New York, EUA, 2013.

[37] K.-H. Zum Gahr, Microstructure and wear of materials, Elsevier, 1987.

[38] S.W. Shaw, On the dynamic response of a system with dry friction, J. Sound Vib. 108 (1986) 305–325. https://doi.org/10.1016/S0022-460X(86)80058-X.

[39] J.J. Moreau, Unilateral Contact and Dry Friction in Finite Freedom Dynamics, in: J.J. Moreau, P.D. Panagiotopoulos (Eds.), Nonsmooth Mech. Appl., Springer Vienna, Vienna, 1988: pp. 1–82. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-2624-0_1.

[40] J.K. Sonber, K. Raju, T.S.R.C. Murthy, K. Sairam, A. Nagaraj, S. Majumdar, V. Kain, Friction and wear properties of zirconium diboride in sliding against WC ball, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 76 (2018) 41–48. https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2018.05.009.

[41] J.V. Pimentel, T. Polcar, M. Evaristo, A. Cavaleiro, Examination of the tribolayer formation of a self-lubricant W–S–C sputtered coating, Tribol. Int. 47 (2012) 188–193. https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2011.10.021.

[42] Z. Yang, S. Bhowmick, A. Banerji, A.T. Alpas, Role of Carbon Nanotube Tribolayer Formation on Low Friction and Adhesion of Aluminum Alloys Sliding against CrN, Tribol. Lett. 66 (2018) 139. https://doi.org/10.1007/s11249-018-1090-2.

[43] X. Xiao, Y. Yin, J. Bao, L. Lu, X. Feng1, Review on the friction and wear of brake materials, Adv. Mech. Eng. 8 (2016). https://doi.org/https://doi.org/10.1177/1687814016647300.

[44] Guillaume Amontons, De la résistance causée dans les machines, Mémories l'Académie R. A. (1699) 257–282.

[45] C.A. de Coulomb, Theorie des Machines Simples, en ayant egard au Frottement de leurs Parties, et a la Roideur des Cordages, Nouvelle E, Bachelier, Paris, 1821. http://books.google.com/books?id=zGYSAAAAIAAJ&oe=UTF-8.

[46] F.P. Bowden, D. Tabor, The Friction and Lubrication of Solids - Part I, Clarendon Press, Oxford, UK, 1950.

[47] F.P. Bowden, D. Tabor, The friction and lubrication of solids Part II, Clarendon Press, Oxford, 1964.

[48] F.P. Bowden, D. Tabor, Friction: An Introduction to Tribology, Doubleday and Company, Garden City, N.Y., 1973.

[49] U. Landman, W.D. Luedtke, E.M. Ringer, Atomistic mechanisms of adhesive contact formation and interfacial processes, Wear. 153 (1992) 3–30. https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90258-A.

[50] Y. Peng, X. Chang, S. Sun, Z. Zhu, X. Gong, S. Zou, W. Xu, Z.-T. Mi, The friction and wear properties of steel wire rope sliding against itself under impact load, Wear. 400–401 (2018) 194–206. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2018.01.010.

[51] Z. Gong, J. Shi, B. Zhang, J. Zhang, Graphene nano scrolls responding to superlow friction of amorphous carbon, Carbon N. Y. 116 (2017) 310–317. https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.01.106.

[52] R. Bayer, Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Revised and Expanded, Mechanical Engineering. CRC Press, 2004.

[53] C. Liu, J. Sun, Effect of load on friction and wear behaviors of alumina matrix ceramic guideway materials, J. Alloys Compd. 743 (2018) 268–273. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.01.395.

[54] H. Ming, X. Liu, Z. Zhang, J. Wang, E.-H. Han, Effect of normal force on the fretting wear behavior of Inconel 690 TT against 304 stainless steel in simulated secondary water of pressurized water reactor, Tribol. Int. 126 (2018) 133–143. https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2018.05.020.

[55] Y. Yi, J. Xing, Y. Lu, Y. Gao, H. Fu, L. Yu, M. Wan, Q. Zheng, Effect of normal load on two-body abrasive wear of an Fe-B-Cr-C based alloy with minor Cu and Ni additions, Wear. 408–409 (2018) 160–170. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2018.05.014.

[56] M. Chowdhury, M.K. Khalil, D.M. Nuruzzaman, M. Rahaman, The effect of sliding speed and normal load on friction and wear property of aluminum, Int. J. Mech. Mech. Eng. 11 (2011) 53–

57.

[57] S.K. Singh, S. Chattopadhyaya, A. Pramanik, S. Kumar, Wear behavior of chromium nitride coating in dry condition at lower sliding velocity and load, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 96 (2018) 1665–1675. https://doi.org/10.1007/s00170-017-0796-x.

[58] R. Chattopadhyay, Surface wear: analysis, treatment, and prevention, ASM international, 2001.

[59] J.F. Archard, Contact and Rubbing of Flat Surfaces, J. Appl. Phys. 24 (1953) 981–988.

[60] T. Kayaba, K. Kato, The Adhesive Transfer of the Slip-Tongue and the Wedge, A S L E Trans. 24 (1981) 164–174. https://doi.org/10.1080/05698198108983009.

[61] B. Bhushan, Modern Tribology Handbook, Two Volume Set, CRC Press, 2000.

[62] J. ZHOU, C. MA, X. KANG, L. ZHANG, X. LIU, Effect of WS2 particle size on mechanical properties and tribological behaviors of Cu-WS2 composites sintered by SPS, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 28 (2018) 1176–1185. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64755-7.

[63] M. Prieske, H. Hasselbruch, A. Mehner, F. Vollertsen, Friction and wear performance of different carbon coatings for use in dry aluminium forming processes, Surf. Coatings Technol. 357 (2019) 1048–1059. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.10.103.

[64] J.H. Ouyang, S. Sasaki, T. Murakami, K. Umeda, Tribological properties of spark-plasma-sintered ZrO2(Y2O3)–CaF2–Ag composites at elevated temperatures, Wear. 258 (2005) 1444–1454. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2004.10.007.

[65] F. Iervolino, Capítulo 3, in: A Metal. Do Pó – Altern. Econômica Com Menor Impacto Ambient., 1st ed., Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, São Paulo, Brasil, 2009: pp. 37–95.

[66] J. Orlandi, M. Carvalho, R. Pegorer, Capítulo 6, in: A Metal. Do Pó – Altern. Econômica Com Menor Impacto Ambient., 1st ed., Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, São Paulo Brasil, 2009: pp. 143–207.

[67] R.M.R.M. German, Sintering Theory and Practice, Wiley, New York, EUA, U.S, 1996.

[68] A. Loberto, L.A. Genova, M.C.A. Silva, Sinterização, in: A Metal. Do Pó – Altern. Econômica Com Menor Impacto Ambient., Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, São Paulo, 2009: pp. 209–230.

[69] N. LU, X. SONG, X. LIU, J. ZHANG, Structure and properties of nanocrystalline rare earth bulks prepared by spark plasma sintering, J. Rare Earths. 27 (2009) 961–966. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60370-1.

[70] X. Yang, Y. long Bai, M. Xu, S. ju Guo, Effect of Additive Cu-10Sn on Sintering Behavior and Wear Resistance of 316L Stainless Steel, J. Iron Steel Res. Int. 20 (2013) 84–88. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X(13)60131-4.

[71] R.M. Genga, L.A. Cornish, M. Woydt, A. Janse van Vuuren, C. Polese, Microstructure, mechanical and machining properties of LPS and SPS NbC cemented carbides for face-milling of grey cast iron, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 73 (2018) 111–120. https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2017.12.036.

[72] A. Snyder, D. Quach, J.R. Groza, T. Fisher, S. Hodson, L.A. Stanciu, Spark Plasma Sintering of ZrB2–SiC–ZrC ultra-high temperature ceramics at 1800 °C, Mater. Sci. Eng. A. 528 (2011) 6079–6082. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.04.026.

[73] C. Keller, K. Tabalaiev, G. Marnier, J. Noudem, X. Sauvage, E. Hug, Influence of spark plasma sintering conditions on the sintering and functional properties of an ultra-fine grained 316L stainless steel obtained from ball-milled powder, Mater. Sci. Eng. A. 665 (2016) 125–134. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2016.04.039.

[74] F. Ghafuri, M. Ahmadian, R. Emadi, M. Zakeri, Effects of SPS parameters on the densification and mechanical properties of TiB2-SiC composite, Ceram. Int. 45 (2019) 10550–10557. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.02.119.

[75] L. Zhang, X. Zhang, Z. Chu, S. Peng, Z. Yan, Y. Liang, Effect of heat wave at the initial stage in spark plasma sintering, Springerplus. 5 (2016) 838. https://doi.org/10.1186/s40064-016-2344-9.

[76] S. Ghanizadeh, S. Grasso, P. Ramanujam, B. Vaidhyanathan, J. Binner, P. Brown, J. Goldwasser, Improved transparency and hardness in α-alumina ceramics fabricated by high-pressure SPS of nanopowders, Ceram. Int. 43 (2017) 275–281. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.09.150.

[77] F. Guillard, A. Allemand, J.-D. Lulewicz, J. Galy, Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 2725–2728. https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2006.10.005.

[78] R. Chaim, Z. Shen, Grain size control by pressure application regime during spark plasma sintering of Nd-YAG nanopowders, J. Mater. Sci. 43 (2008) 5023–5027.

[79] D. Schwesig, G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, H. Wiggers, R. Schmechel, D.E. Wolf, From nanoparticles to nanocrystalline bulk: percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles, Nanotechnology. 22 (2011) 135601.

[80] A. Becker, S. Angst, A. Schmitz, M. Engenhorst, J. Stoetzel, D. Gautam, H. Wiggers, D.E. Wolf, G. Schierning, R. Schmechel, The effect of Peltier heat during current activated densification, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 13113.

[81] K.L. Hsu, T.M. Ahn, D.A. Rigney, Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels, Wear. 60 (1980) 13–37. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(80)90247-1.

[82] R.D.T. Whittle, V.D. Scott, Sliding-vvear evaluation of nitrided austenitic alloys, Met. Technol. 11 (1984) 231–241. https://doi.org/10.1179/030716984803274792.

[83] M.C.M. Farias, R.M. Souza, A. Sinatora, D.K. Tanaka, The influence of applied load, sliding velocity and martensitic transformation on the unlubricated sliding wear of austenitic stainless steels, Wear. 263 (2007) 773–781. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.017.

[84] O. Ertugrul, M. Willert-Porada, K. Onel, The Effect of SiCp Addition on Corrosion and Wear Behavior of Conventionally and Microwave Sintered PM 316L , Adv. Eng. Mater. 19 (2017)

1600680. https://doi.org/10.1002/adem.201600680.

[85] J. Jain, A.M. Kar, A. Upadhyaya, Effect of YAG addition on sintering of P/M 316L and 434L stainless steels, Mater. Lett. 58 (2004) 2037–2040. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2003.12.022.

[86] F. Velasco, W.M. Lima, N. Antón, J. Abenójar, J.M. Torralba, Effect of intermetallic particles on wear behaviour of stainless steel matrix composites, Tribol. Int. 36 (2003) 547–551. https://doi.org/10.1016/S0301-679X(02)00264-5.

[87] D. Guan, X. He, R. Zhang, R. Li, X. Qu, Tribological and corrosion properties of PM 316L matrix composites reinforced by in situ polymer-derived ceramics, Vacuum. 148 (2018) 319–326. https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2017.12.003.

[88] S.J. Lin, S.Y. Wang, Effect of TiC Addition and Cooling Rate on Mechanical Properties of 316L Stainless Steel Composites, Adv. Mater. Res. 311–313 (2011) 84–87. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.311-313.84.

[89] K.P. Furlan, J.D.B. de Mello, A.N. Klein, Self-lubricating composites containing MoS2: A review, Tribol. Int. 120 (2018) 280–298. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X17305911#bib100 (accessed May 22, 2019).

[90] S. Raadnui, S. Mahathanabodee, R. Tongsri, Tribological behaviour of sintered 316L stainless steel impregnated with MoS2 plain bearing, Wear. 265 (2008) 546–553. https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.11.014.

[91] C. Menapace, A. Molinari, J. Kazior, T. Pieczonka, Surface self-densification in boron alloyed austenitic stainless steel and its effect on corrosion and impact resistance, Powder Metall. 50 (2007) 326–335. https://doi.org/10.1179/174329007X205028.

[92] D. Uzunsoy, Investigation of dry sliding wear properties of boron doped powder metallurgy 316L stainless steel, Mater. Des. 31 (2010) 3896–3900. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.053.

[93] S. Lal, G.S. Upadhyaya, Effect of Y2O3 addition and sintering period on the properties of P/M 316L austenitic stainless steel, J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 761–764. https://doi.org/10.1007/bf01729006.

[94] A. Raja Annamalai, A. Upadhyaya, D.K. Agrawal, Effect of heating mode and Y2O3 addition on electrochemical response on austenitic and ferritic stainless steels, Corros. Eng. Sci. Technol. 50 (2015) 91–102. https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000176.

[95] P. NARAYANASAMY, N. SELVAKUMAR, Tensile, compressive and wear behaviour of self-lubricating sintered magnesium based composites, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 27 (2017) 312–323. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60036-0.

[96] J. WU, J. LI, L. ZHANG, Z. QIAN, Effects of environment on dry sliding wear behavior of silver–

copper based composites containing tungsten disulfide, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 27 (2017) 2202–2213. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60246-2.

[97] Matweb, MatWeb, (2019). http://www.matweb.com (accessed February 8, 2019).

[98] G. Marnier, C. Keller, J. Noudem, E. Hug, Functional properties of a spark plasma sintered ultrafine-grained 316L steel, Mater. Des. 63 (2014) 633–640. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2014.06.053.

[99] ISO, ISO 6507-1:2008 – Metallic materials – Vickers hardness test – Part 1: Test method, (2005).

[100] D.R. Lide, CRC Chemistry and Physics, 84th ed., CRC Press, 2003.

[101] ASTM, Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear, (2010).

[102] C. Tan, G. Wang, L. Ji, Y. Tong, X.-M. Duan, Investigation on 316L/W functionally graded materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, J. Nucl. Mater. 469 (2016) 32–38. https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2015.11.024.

[103] A. Molinari, J. Kazior, F. Marchetti, R. Canteri, I. Cristofolini, A. Tiziani, Sintering Mechanisms of Boron Alloyed AISI 316L Stainless Steel, Powder Metall. 37 (1994) 115–122. https://doi.org/10.1179/pom.1994.37.2.115.

[104] N.Y. Filonenko, The Physical and Thermodynamic Functions of Borides, Phys. Chem. Solid State. 18 (2017) 58–63. https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.58-63.

[105] H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida, T. Nishizawa, Calculation of Fe-C-B Ternary Phase Diagram, Trans. Iron Steel Inst. Japan. 28 (1988) 1043–1050. https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.28.1043.

[106] P.K. Liao, K.E. Spear, The B−Cr (Boron-Chromium) system, Bull. Alloy Phase Diagrams. 7 (1986) 232–237. https://doi.org/10.1007/BF02868996.

[107] o. Teppa, P. Taskinen, Thermodynamic assessment of Ni–B phase diagram, Mater. Sci. Technol. 9 (1993) 205–212. https://doi.org/10.1179/mst.1993.9.3.205.

[108] K.E. Spear, P.K. Liao, The B−Mo (Boron-Molybdenum) system, Bull. Alloy Phase Diagrams. 9 (1988) 457–466. https://doi.org/10.1007/BF02881867.

[109] M. Bianchini, J. Wang, R.J. Clément, B. Ouyang, P. Xiao, D. Kitchaev, T. Shi, Y. Zhang, Y. Wang, H. Kim, M. Zhang, J. Bai, F. Wang, W. Sun, G. Ceder, The interplay between thermodynamics and kinetics in the solid-state synthesis of layered oxides, Nat. Mater. 19 (2020) 1088–1095. https://doi.org/10.1038/s41563-020-0688-6.

[110] L.G. Yu, X.J. Chen, K.A. Khor, G. Sundararajan, FeB/Fe2B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics, Acta Mater. 53 (2005) 2361–2368. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.043.

[111] O. Ozdemir, M.A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal, A.H. Ucisik, An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel, Vacuum. 83 (2008) 175–179. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.03.026.

[112] R. Chaim, A. Shlayer, C. Estournes, Densification of nanocrystalline Y2O3 ceramic powder by spark plasma sintering, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 91–98. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.043.

[113] A.S. Kumar, A.R. Durai, T. Sornakumar, Yttria ceramics: cutting tool application, Mater. Lett. 58 (2004) 1808–1810. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.11.010.

[114] S. Balakrishnan, K. Ananthasivan, K.C. Hari Kumar, Studies on the synthesis and sintering of nanocrystalline yttria, Ceram. Int. 40 (2014) 6777–6785. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.001.

[115] H. Wang, X. Gao, H. Ren, S. Chen, Z. Yao, Diffusion coefficients of rare earth elements in fcc Fe: A first-principles study, J. Phys. Chem. Solids. 112 (2018) 153–157. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.025.

[116] S. Kirihara, Developments in Strategic Ceramic Materials: A Collection of Papers Presented at the 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 25-30, 2015, Daytona Beach, Florida, John Wiley & Sons, 2016.

[117] Z. Shen, Å. Ekstrand, M. Nygren, Oxide/oxide composites in the system Cr2O3-Y2O3-Al2O3, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 625–630. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00261-7.

[118] K.-I. Kawamura, T. Maruyama, K. Nagata, The equilibrium oxygen pressure over the Cr-Y2O3-YCrO3 coexistence measured with the galvanic cell using stabilized ZrO2 solid electrolyte, Metall. Mater. Trans. B. 26 (1995) 289–294. https://doi.org/10.1007/BF02660971.

[119] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed., VCH, 1995.

[120] R.M. German, Particulate Composites: Fundamentals and Applications, Springer International Publishing, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29917-4.

[121] W. Jiang, Y. Zhang, W. Woo, Using heat sink technology to decrease residual stress in 316L stainless steel welding joint: Finite element simulation, Int. J. Press. Vessel. Pip. 92 (2012) 56–62. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2012.01.002.

[122] T.H. NIELSEN, M.H. LEIPOLD, Thermal Expansion of Yttrium Oxide and of Magnesium Oxide with Yttrium Oxide, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 256. https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb14408.x.

[123] W.A. Brainard, The termal stability and friction of the disulfides, diselenides, and ditellurides of molybdenum and tungsten in vacuum (10-9 to 10-6 Torr), Cleveland, USA, 1969.

[124] K.P. Furlan, P.B. Prates, T. Andrea dos Santos, M.V. Gouvêa Dias, H.T. Ferreira, J.B. Rodrigues Neto, A.N. Klein, Influence of alloying elements on the sintering thermodynamics, microstructure and properties of Fe–MoS2 composites, J. Alloys Compd. 652 (2015) 450–458. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.08.242.

[125] K.P. Furlan, Desenvolvimento de compósito autolubrificante de matriz ferrosa contendo MoS2,

Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

[126] ASM International. Handbook Committee., Volume 3, Alloy phase diagrams, ASM International Handbook Committee, 1992.

[127] P. Waldner, Thermodynamic Modeling of the Cr-Fe-S System, Metall. Mater. Trans. A. 45 (2014) 798–814. https://doi.org/10.1007/s11661-013-1999-x.

[128] C. Tan, C. Wang, S. Wang, G. Wang, L. Ji, Y. Tong, X.-M. Duan, Investigation on 316L/316L-50W/W plate functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering, Fusion Eng. Des. 125 (2017) 171–177. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.08.001.

[129] R. Cury, J.-M. Joubert, S. Tusseau-Nenez, E. Leroy, A. Allavena-Valette, On the existence and the crystal structure of Ni4W, NiW and NiW2 compounds, Intermetallics. 17 (2009) 174–178. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.11.001.

[130] A.F. Guillermet, L. Östlund, Experimental and theoretical study of the phase equilibria in the fe-ni-w system, Metall. Mater. Trans. A. 17 (1986) 1809–1823. https://doi.org/10.1007/BF02817278.

[131] H. Duschanek, P. Rogl, Critical assessment and thermodynamic calculation of the binary system boron-tungsten (B-W), J. Phase Equilibria. 16 (1995) 150–161. https://doi.org/10.1007/BF02664852.

[132] I. Sulima, P. Putyra, P. Hyjek, T. Tokarski, Effect of SPS parameters on densification and properties of steel matrix composites, Adv. Powder Technol. 26 (2015) 1152–1161. https://doi.org/10.1016/J.APT.2015.05.010.

[133] P. Villars, K. Cenzual, eds., Fe7W6 (W6Fe7 ht) Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0553642), (n.d.). https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0553642.

[134] T.H. Courtney, Mechanical behavior of materials, 2nd ed., Waveland Press, Long Grove, 2005.

[135] R. Abbaschian, R.E. Reed-Hill, Physical metallurgy principles, Cengage Learning, 2008.

[136] H. Wen, T.D. Topping, D. Isheim, D.N. Seidman, E.J. Lavernia, Strengthening mechanisms in a high-strength bulk nanostructured Cu–Zn–Al alloy processed via cryomilling and spark plasma sintering, Acta Mater. 61 (2013) 2769–2782. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2012.09.036.

[137] M.M. Azeem, Q. Wang, Z. Li, Y. Zhang, Dislocation-oxide interaction in Y2O3 embedded Fe: A molecular dynamics simulation study, Nucl. Eng. Technol. (2019). https://doi.org/10.1016/J.NET.2019.07.011.

[138] Y.X. GAO, J.Z. YI, P.D. LEE, T.C. LINDLEY, The effect of porosity on the fatigue life of cast aluminium-silicon alloys*, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 27 (2004) 559–570. https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2004.00780.x.

[139] E. Dudrova, M. Kabátova, A review of failure of sintered steels: fractography of static and dynamic crack nucleation, coalescence, growth and propagation, Powder Metall. 59 (2016) 148–167.

https://doi.org/10.1080/00325899.2016.1145786.

[140] Z.Y. Yang, M.G.S. Naylor, D.A. Rigney, Sliding wear of 304 and 310 stainless steels, Wear. 105 (1985) 73–86. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(85)90007-9.

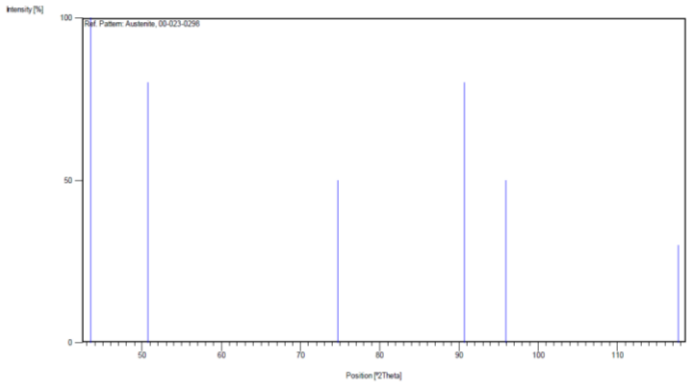
[141] F.H. Stott, Role of oxidation in the wear of alloys, Tribol. Int. 31 (1998) 61–71. https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00008-5.

[142] M.A. Meyers, K.K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials, 2nd ed., Cambridge University Press, Nova York, 2008.

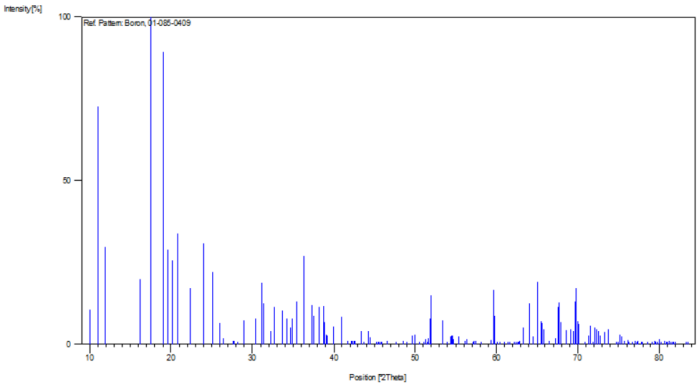
ANEXOS

ANEXO A – Difratogramas

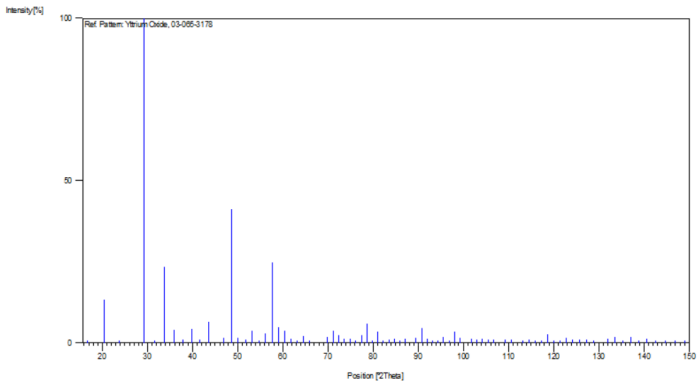
PDF2 00-023-0298 (Austenite)



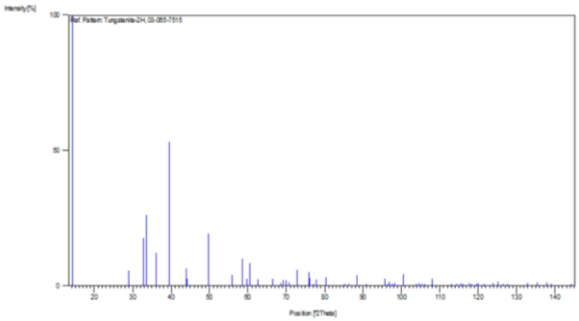
PDF2 01-085-0409 (Boron)



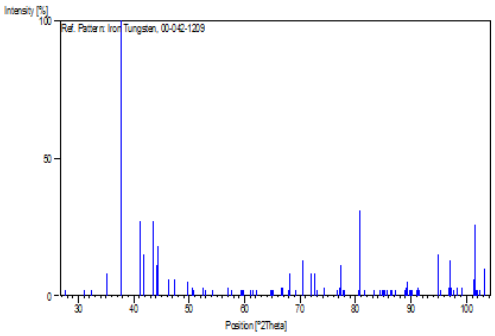
PDF2 03-065-3178 (Yttrium Oxide)



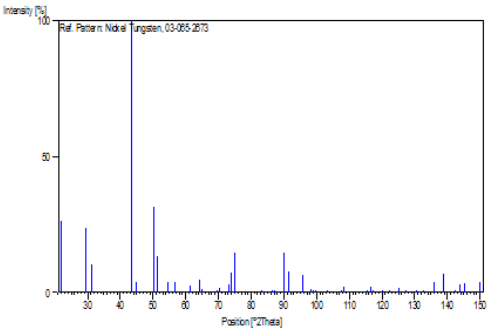
PDF2 03-065-7515 (Sulfide Tungsten)



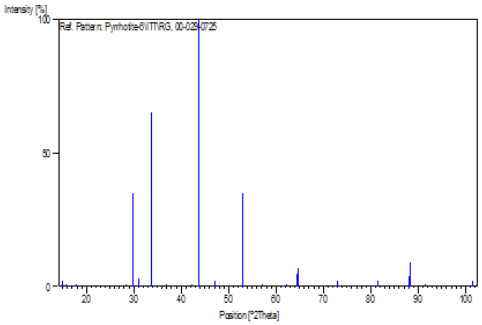
PDF2 00-042-1209 (Iron Tungsten)



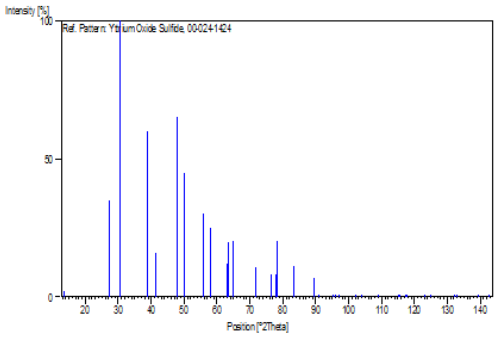
PDF2 03-065-2673 (Nickel Tungsten)



PDF2 00-029-0725 (Pyrrhotite-6T)



PDF2 00-024-1424 (Yttrium Oxide Sulfide)



ANEXO B – Diagrama de fases

Diagrama de fases ternário Cr2O3-Y2O3-Al2O3 a 1600 °C.

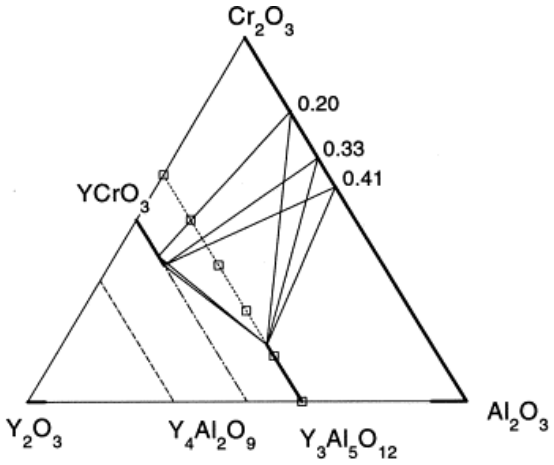
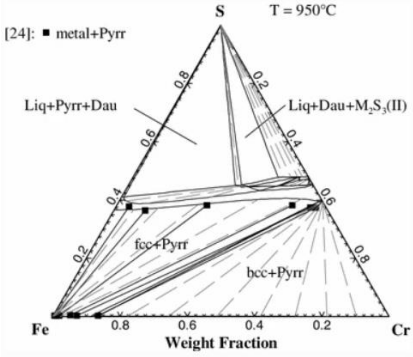
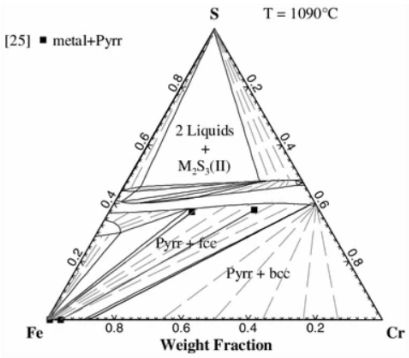


Diagrama de fases ternário Fe-S-Cr a 950 °C.



Calculated isothermal section of the Cr-Fe-S phase diagram at 1223.15 K (950 °C) together with experimental data; experimental tie-lines shown as solid lines; calculated tie-lines shown as dashed lines; Abbreviations: bcc stands for the body-centered-cubic Cr-Fe-alloy phase, fcc for the face-centered-cubic Cr-Fe-alloy phase, Dau for Daubréelite and Pyrr for Cr-Fe-pyrrhotite

Diagrama de fases ternário Fe-S-Cr a 1090 °C.



Calculated isothermal section of the Cr-Fe-S phase diagram at 1363.15 K (1090 °C) together with experimental data; experimental tie-lines shown as solid lines; calculated tie-lines shown as dashed lines; Abbreviations: bcc stands for the body-centered-cubic Cr-Fe-alloy phase, fcc for the face-centered-cubic Cr-Fe-alloy phase, and Pyrr for Cr-Fe-pyrrhotite

Diagrama de fases binário Fe-S

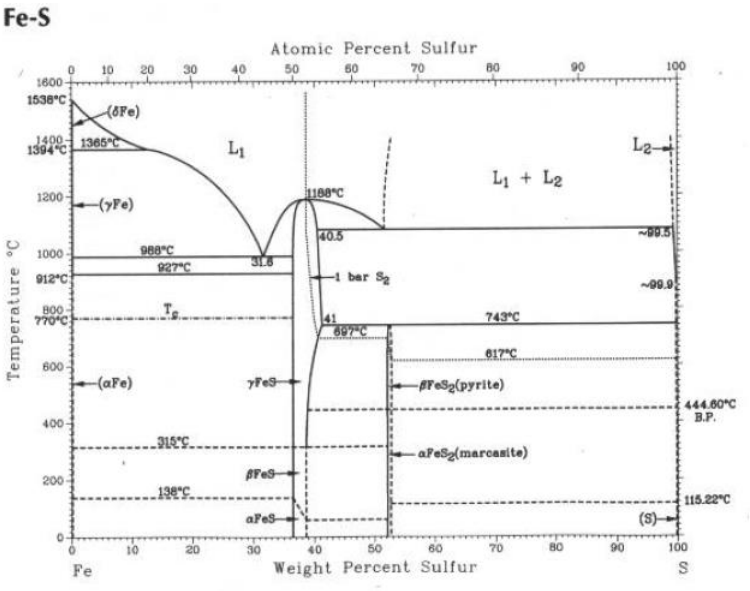


Diagrama de fases binário Cr-S

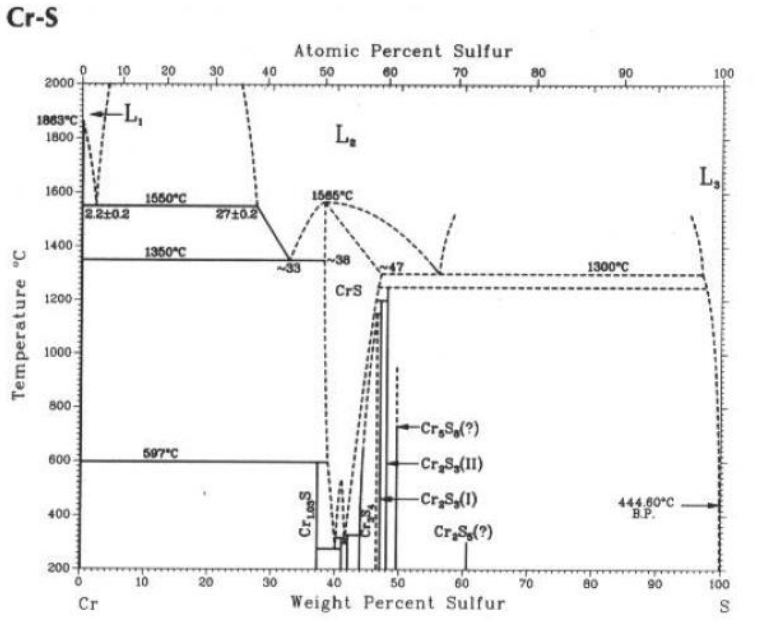


Diagrama de fases binário Fe-W

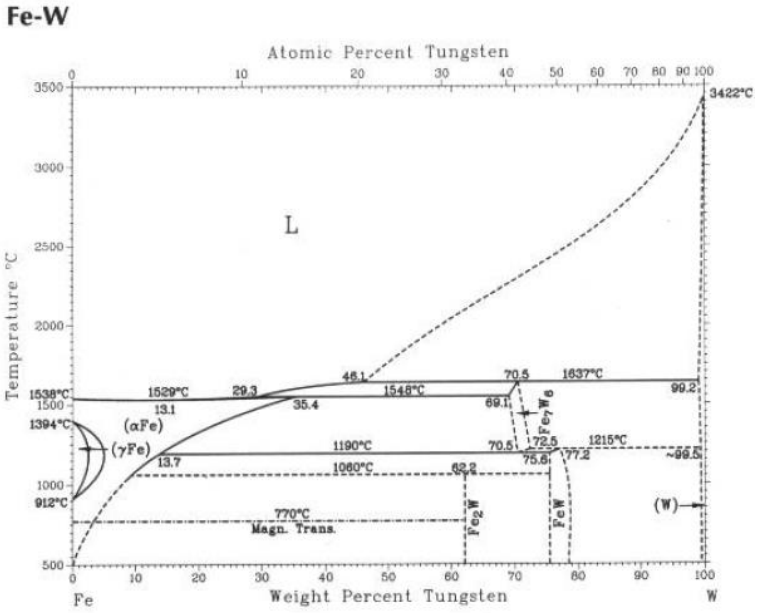


Diagrama de fases binário Ni-W

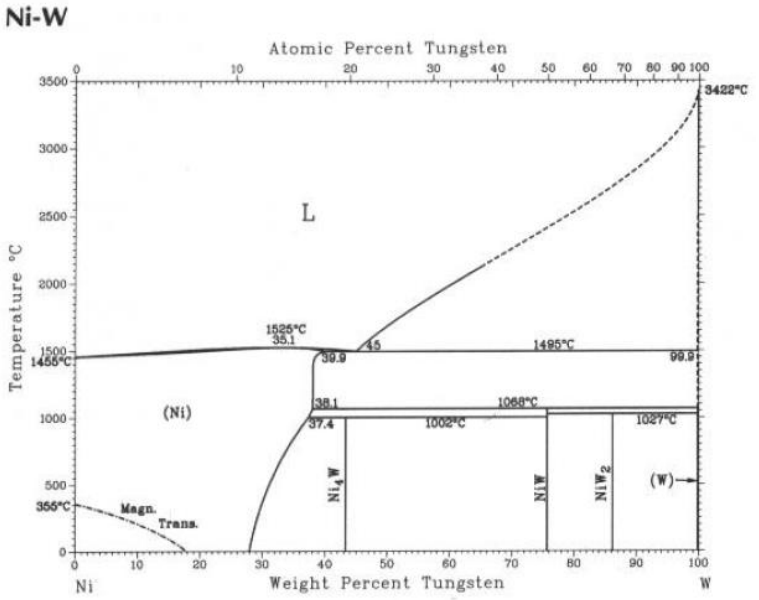


Diagrama de fase ternário Fe-Ni-W a 1000 °C

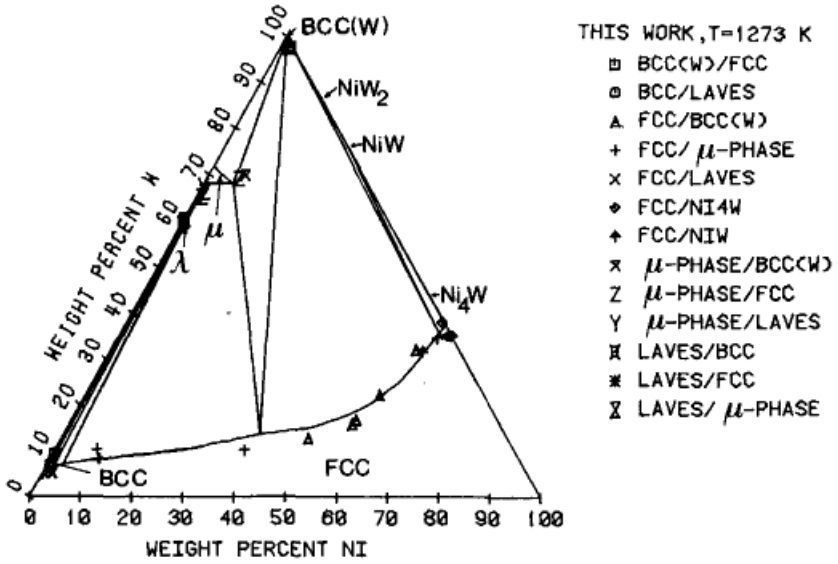


Fig. 1 — The optimized isothermal section at 1273 K compared with the experimental data obtained in the present work. Lambda (λ) is used to denote the Laves phase.

Diagrama de fases binário B-W

