



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

**MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE AÇOS
AUSTENÍTICOS Fe-Cr-Ni-Mo SINTERIZADOS COM ADIÇÃO DE
ITRIA E BORO**

Francisco Lanferdini Serafini

Caxias do Sul

Mai de 2016

FRANCISCO LANFERDINI SERAFINI

**MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE AÇOS AUSTENÍTICOS
Fe-Cr-Ni-Mo SINTERIZADOS COM ADIÇÃO DE ITRIA E BORO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação acadêmica da Prof^a. Dr^a. María Cristina Moré Farias.

Caxias do Sul, maio de 2016

S481m Serafini, Francisco Lanferdini

Microestrutura e propriedades tribológicas de aços austeníticos fer-ni-mo sinterizados com adição de itria e boro / Francisco Lanferdini Serafini. – 2016.

74 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Maria Cristina Moré Farias.

1. Aços inoxidáveis austeníticos. 2. Itria. 3. Boro. 4. Metalurgia do pó. 5. Atrito e desgaste. I. Farias, Maria Cristina Moré, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados
fornecidos pelo(a) autor(a).

"Microestrutura e propriedades tribológicas de aços austeníticos Fe-Cr-Ni-Mo sinterizados com adição de ítria e boro."

Francisco Lanferdini Serafini

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 31 de maio de 2016.

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares (coorientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Daniel Rodrigues
Brats Indústria e Comércio de Produtos Metálicos Especiais Ltda – Cajamar - SP

Prof. Dr. Heitor Luiz Ornaghi Junior
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Alexandre Viecefli
Universidade de Caxias do Sul

DEDICATÓRIA

A todos que amam e amam

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 Prof^ª. Dr^ª. 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. Ao meu co-orientador Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares pelos importantes conselhos que valorizaram o trabalho.

Aos colegas da tribologia Aline Bandeira Dotta, Marcele Peruzzo, Tanara Dariva Beux e Michell Felipe Cano Ordoñez pelo imenso apoio no desenvolvimento do trabalho e pelos momentos de descontração.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais por contribuir na qualificação da minha formação acadêmica e profissional e à secretária do Programa Margarida Borges pelos inúmeros favores.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por disponibilizarem recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho de mestrado. Nestas instituições, pude contar com o apoio da Prof.^ª Dr.^ª Célia de Fraga Malfatti, do aluno de mestrado Leandro Brunholi e dos técnicos Marina Biscaro, Israel Krindges, José Adair de Oliveira Giubel e Letícia Bin.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo suporte financeiro e concessão da bolsa de mestrado.

À Menphis Usinagem Pesada pelo excelente serviço prestado, o qual foi fundamental para o bom andamento deste trabalho.

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

EPIGRAFE

“A palavra de Pecado é Restrição”

por Aleister Crowley em O Livro da Lei

RESUMO

Aços inoxidáveis austeníticos são materiais amplamente utilizados em sistemas que exigem elevadas resistências à oxidação e à corrosão. No entanto, quando em contato com outras superfícies, esses materiais possuem elevado coeficiente de atrito e baixa resistências ao desgaste. Uma alternativa para melhorar suas propriedades tribológicas é a utilização de lubrificantes sólidos adicionados em suas composições pela técnica de metalurgia do pó (M/P). Materiais como itria e boro têm se mostrado eficazes em melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas de ligas Fe-Cr-Ni-Mo. Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da adição de boro e de itria na microestrutura e nas propriedades tribológicas de aços inoxidáveis austeníticos Fe-Cr-Ni-Mo obtidas por M/P. Foram preparadas amostras de 316L por M/P em quatro condições diferentes. Duas amostras, uma sem aditivo e outra com 0,6% p de boro adicionado à composição do 316L, foram processadas a pressão de compactação de 800 MPa e temperatura de sinterização de 1240°C. Além dessas, duas amostras, uma sem aditivo e outra com 1,0% p de itria adicionada à composição do 316L, foram processadas a pressão de compactação de 400 MPa e temperatura de sinterização de 1280°C. Determinou-se a composição química por espectrometria de emissão óptica, a microdureza Vickers, a microestrutura por MEV e EDS, o comportamento tribológico por ensaio de deslizamento alternado (coeficiente de atrito e coeficiente de desgaste específico) e por MEV e EDS (mecanismos de desgaste). Os resultados mostraram que a adição de boro aumenta significativamente a resistência ao desgaste dos materiais, devido à melhor densificação e à formação de fases duras (como boretos ricos em cromo e molibdênio) na sinterização. A adição de itria, mesmo com o aumento da dureza, diminui a resistência ao desgaste, pois dificultou a densificação devido a sua baixa interação com a matriz austenítica do material. O coeficiente de atrito se manteve em 0,8 para todos os materiais, o que indica que os aditivos não o influenciam e não atuam como lubrificantes sólidos. Os mecanismos de desgaste observados nas superfícies dos materiais desgastado foram os mecanismos por adesão e por reação triboquímica.

Palavras chaves: aços inoxidáveis austeníticos, itria, boro, metalurgia do pó, atrito e desgaste.

ABSTRACT

Austenitic stainless steel materials are widely used in systems that require high oxidation resistance and corrosion resistance. However, in contact with other surfaces, these materials show a high coefficient of friction and a low wear resistance. An alternative to improve their tribological properties is the use of solid lubricants added in their composition by the powder metallurgy technique (P/M). Materials such as yttria and boron have shown an effective role in improving the mechanical and tribological properties of Fe-Cr-Ni-Mo alloys. In this context, this study aims evaluating the effect of boron and yttria additions on the microstructure and tribological properties of austenitic stainless steels Fe-Cr-Ni-Mo obtained by P/M. Samples were prepared with 0.6 wt% boron and 1wt% yttria, using compaction pressures of 400 MPa and 800 MPa, sintering temperature 1240°C and 1280°C, in argon atmosphere. The materials were characterized by chemical analysis (optical emission spectrometry), Vickers hardness and microstructural analysis (SEM and EDS). The coefficient of friction and the wear rate of the materials were obtained by means of reciprocating sliding tests. The wear mechanisms were evaluated by SEM and EDS. The results showed that the boron addition significantly increases the wear resistance of the material, due to the improved densification and the formation of hard phases (such as chromium-rich borides and molybdenum-rich borides) during sintering. However, even though with the increased hardness, the yttria addition decreases the wear resistance, due to the not favouring of the densification and the low interaction of yttria particles with the austenitic matrix. The coefficient of friction for all materials was about 0.8, i.e., and it was not influenced by the presence of additives in the composition. The predominant mechanisms on the worn surfaces of the materials were the adhesive wear and the tribochemical reaction wear (wear by particles oxidation).

Key words: austenitic stainless steel, yttria, boron, powder metallurgy, friction and wear.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 — Número de artigos publicados por ano que possuem como palavras-chaves “316L”, “Wear”, “Friction” e “Microstructure”. 16
- Figura 2 — Variação do coeficiente de atrito em função da razão τ_i/τ_0 . Fonte: adaptado de Hutchings (1992) 20
- Figura 3 — Tribômetro CETR presente no LACEM da UFRGS..... 32
- Figura 4 — Distribuição granulométrica obtida por difração de laser. Curva de distribuição de frequência P (%) e curva de frequência acumulada versus diâmetro de partícula. (a) Partículas de itria. (b) Partículas de boro 34
- Figura 5 — Distribuição granulométrica das partículas de aço inoxidável austenítico 316L obtida por peneiramento via úmida. Curva de distribuição de frequência P (%) e curva de frequência acumulada versus diâmetro de partícula 35
- Figura 6 — (a) Diagrama de fase Fe-Cr-Ni com 70% Fe, o qual mostra as fases dos aços austeníticos inoxidáveis estudados nesse trabalho (amostras 316L-800 e 316L-8006B) e as fases de uma das ligas (AISI 308) estudadas por Vitek et al. [47]. (b) Diagrama de Schöffler, em que a seta indica a região onde se situam as ligas das amostras 316L-800 e 316L-8006B. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7 — Imagens de MO das microestruturas dos materiais de matriz austenítica com magnificação de 50 vezes. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃. 37
- Figura 8 — Imagens de MO das microestruturas dos materiais de matriz austenítica com magnificação de 50 vezes. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B. 38
- Figura 9 — Imagens de MEV-FEG das microestruturas dos materiais de matriz austenítica com magnificação de 2.000 vezes. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃. 40
- Figura 10 — Imagens de MEV-FEG das microestruturas dos materiais de matriz austenítica com magnificação de 2.000 vezes. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B. 41
- Figura 11 — (a) Imagem de MEV-FEG da microestrutura da amostra 316L-400Y₂O₃ obtidas com magnificação de 2.000 vezes e por elétrons retroespalhados. (b) Área mapeada quimicamente por EDS. (c) Fe, (d) Cr, (e) Ni e (f) Y mapeados por EDS 42
- Figura 12 — Mapeamento químico por EDS da amostra 316L-8006B. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) B..... 43
- Figura 13 — Precipitado nos contornos de grão, o qual pode ser o carboneto M₂₃C₆, por MEV. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃. (c) 316L-800. (d) 316L-8006B 44
- Figura 14 — Difratogramas das amostras (a) 316L-400, (b) 316L-400Y₂O₃, (c) 316L-800 e (d) 316L-8006B..... 46
- Figura 15 — Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio. (a) Repetição 1. (b) Repetição 2. (c) Repetição 3..... 49

- Figura 16 — Resultados dos ensaios de desgaste por deslizamento linear alternado dos materiais 316L-400, 316-800, 316L-400Y₂O₃ e 316L-8006B. (a) Coeficiente de atrito médio. (b) Coeficiente de desgaste específico 51
- Figura 17 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies dos discos após ensaios de desgaste por deslizamento alternado contra esferas de alumina. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃..... 55
- Figura 18 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies dos discos após ensaios de desgaste por deslizamento alternado contra esferas de alumina. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B..... 56
- Figura 19 — Imagens de MEV mostrando detalhes característicos das trilhas de desgaste. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃. (c) 316L-800. (d) 316L-8006B..... 57
- Figura 20 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies das esferas de alumina após ensaios de desgaste por deslizamento alternado. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃..... 58
- Figura 21 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies das esferas de alumina após ensaios de desgaste por deslizamento alternado. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B..... 59
- Figura 22 — Mapeamento e espectro químico por EDS da amostra 316L-400. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) Ni. (f) O 60
- Figura 23 — Mapeamento e espectro químico por EDS da amostra 316L-400Y₂O₃. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) Ni. (f) O..... 61
- Figura 24 — Mapeamento e espectro químico por EDS da amostra 316L-800. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) Ni. (f) O 62
- Figura 25 — Mapeamento e espectro químico por EDS da amostra 316L-8006B. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) Ni. (f) O 63
- Figura 26 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies das amostras após ensaio de riscamento contra de carbeto de silício. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃ 64
- Figura 27 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies das amostras após ensaio de riscamento contra de carbeto de silício. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B 65
- Figura 28 — Imagem de MEV que mostra carboneto no contorno de grão da amostra 316L-400Y₂O₃, o qual não foi riscado e removido durante o ensaio de riscamento. 66
- Figura 29 — (a) Imagem de MEV que mostra poro originado após partícula de itria ser parcialmente removida. (b) espectro do remanescente da partícula de itria. 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L.....	18
Tabela 2 — Composição química do AISI 316L fornecido pela North American Höganäs.	27
Tabela 3 — Parâmetros das diferentes condições de processamento do aço inoxidável austenítico com ou sem adição de itria ou boro	28
Tabela 4 — Diâmetros médios (D_{med}) e decis (D_{10} , D_{50} , D_{90}) das partículas de itria, boro e aço 316L	34
Tabela 5 — Composição química dos materiais sinterizados.....	35
Tabela 7 — Fases identificadas das amostras 316L-400, 316L-400Y ₂ O ₃ , 316L-800 e 316L-8006B	45
Tabela 8 — Valores de dureza Vickers e densidade dos materiais	47

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 — Coeficiente de atrito pelo segundo modelo de atrito de Bowden e Tabor	20
Equação 2 — Taxa de desgaste.....	23
Equação 3 — Coeficiente de desgaste específico.....	23
Equação 4 — Cromo equivalente pelas expressões de Schäffler.....	29
Equação 5 — Cromo equivalente pelas expressões de Schäffler.....	29
Equação 6 — Densidade relativa das amostras.....	31
Equação 7 — Primeira lei do atrito.....	33
Equação 8 — Cálculo do coeficiente de desgaste específico por perda de massa	33

SIGLAS, TERMOS E ABREVIATURAS

M/P	Metalurgia do Pó
MEV	Microscopia eletrônica por varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica por varredura com emissão de campo
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
MO	Microscopia ótica
LRT	Limite de resistência à tração
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
SE	Elétrons secundários
BSE	Elétrons retroespalhados
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
PDF	<i>powder diffraction file</i>
γ	Austenita
L	Líquido
δ	Ferrita

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Coeficiente de atrito
τ_i	Tensão de cisalhamento no sólido
T_0	Tensão de cisalhamento da interface
D_{med}	Diâmetro de partícula médio
D_{10}	Diâmetro de partícula (10% da quantidade total)
D_{50}	Diâmetro de partícula (50% da quantidade total)
D_{90}	Diâmetro de partícula (90% da quantidade total)
F_{max}	Carga máxima
W	Carga
Q	Taxa de desgaste
K	Coeficiente de desgaste
H	Dureza
S	Distância percorrida
k	Coeficiente de desgaste específico
C_{req}	Cromo equivalente
Ni_{eq}	Níquel equivalente
ρ_r	Densidade relativa
ρ_t	Densidade teórica
ρ_m	Densidade do material
% p	Por cento em peso
2θ	Ângulo de difração
HV	Dureza Vickers

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivo geral	16
1.1.1	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Aço inoxidável austenítico	18
2.2	Tribologia de aços inoxidáveis austeníticos	19
2.2.1	Atrito	19
2.2.2	Desgaste.....	21
2.2.3	Atrito e desgaste para aços inoxidáveis austeníticos	23
2.2.4	Lubrificação sólida	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1	Obtenção dos materiais por M/P	27
3.1.1	Pós cerâmico e metálicos	27
3.1.2	Processamento dos materiais.....	27
3.2	Caracterização dos materiais	29
3.2.1	Composição química	29
3.2.2	Microestrutura.....	30
3.2.3	Dureza	31
3.2.4	Densidade	31
3.2.5	Comportamento tribológico	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	Caracterização dos pós cerâmicos e metálicos	34
4.2	Composição química	35
4.3	Microestrutura	36
4.4	Fases Cristalinas	45
4.5	Densidade e dureza	46
4.6	Comportamento tribológico	48
4.6.1	Coeficiente de atrito e coeficiente de desgaste específico	48
4.6.2	Mecanismos de desgaste.....	52
5	CONCLUSÕES.....	67
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	70
	ANEXOS	74

1 Introdução

A indústria química, farmacêutica, petroquímica, automobilística, entre outras sofrem com a perda de energia mecânica e a deterioração dos componentes e máquinas devido ao atrito e ao desgaste [1, 2]. Para aumentar a competitividade e a produtividade, as indústrias têm tentado suprimir as perdas utilizando materiais tribologicamente avançados, aumentando suas demandas [3]. Em meios corrosivos e oxidativos em altas temperaturas, os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados em razão de suas altas resistências à corrosão e à oxidação em altas temperaturas, mesmo apresentando alto coeficiente de atrito e alta taxa de desgaste no contato [4]. Para melhorar suas propriedades tribológicas, além de propriedades químicas e mecânicas, ligas como AISI 316L têm tido suas composições modificadas com adição de lubrificantes sólidos. Vários estudos têm apontado que a adição de elementos das terras raras (Y, Ce, La) e seus óxidos, além de lubrificantes sólidos como bissulfeto de tungstênio (WS_2), fluoreto de cálcio (CaF_2), fluoreto de bário (BaF_2) e compostos a base de boro, são capazes de aumentar a resistência à oxidação, à corrosão e aos desgastes erosivo e erosivo-corrosivo [5-8].

Os lubrificantes sólidos podem ser incorporados a um material através das técnicas de tratamento de superfícies e pelos processos de fundição e de Metalurgia do Pó (M/P). Materiais produzidos pelo processo de M/P tendem a ter boas propriedades mecânicas, principalmente por suas etapas de produção que permitem obter um material homogêneo, com alta densificação e que combina propriedades de diferentes materiais. Além disso, o processo de M/P permite a fabricação de componentes com geometrias complexas, ótimas tolerâncias dimensionais e bom acabamento superficial [9, 10].

Portanto, desenvolver materiais autolubrificantes é uma maneira eficiente para reduzir o atrito e o desgaste dos materiais e, conseqüentemente, evitar as suas deteriorações devido aos efeitos prejudiciais das severas solicitações, que são impostas em meios com altos níveis de pressão e temperaturas. Assim sendo, se faz importante desenvolver pesquisas relacionadas à tribologia em materiais submetidos à condições severas de temperatura e pressão, buscando: (a) entender os mecanismos de danos por desgaste [11]; (b) desenvolver novos materiais alterando composição e processamento

[12]; e (c) entender o comportamento químico dos lubrificantes e sua interação com as superfícies [13].

Na literatura, como observa-se na Figura 1, em dados extraídos do site Scopus [14], encontra-se, atualmente, poucos estudos que correlacionam propriedades tribológicas e microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos com adição de lubrificantes sólidos. Além disso, estudos tendem a estudar o efeito de lubrificantes sólidos adicionados com ativadores de sinterização no material matriz, o que não permite identificar precisamente a influência do lubrificante sólido e do ativador de sinterização.

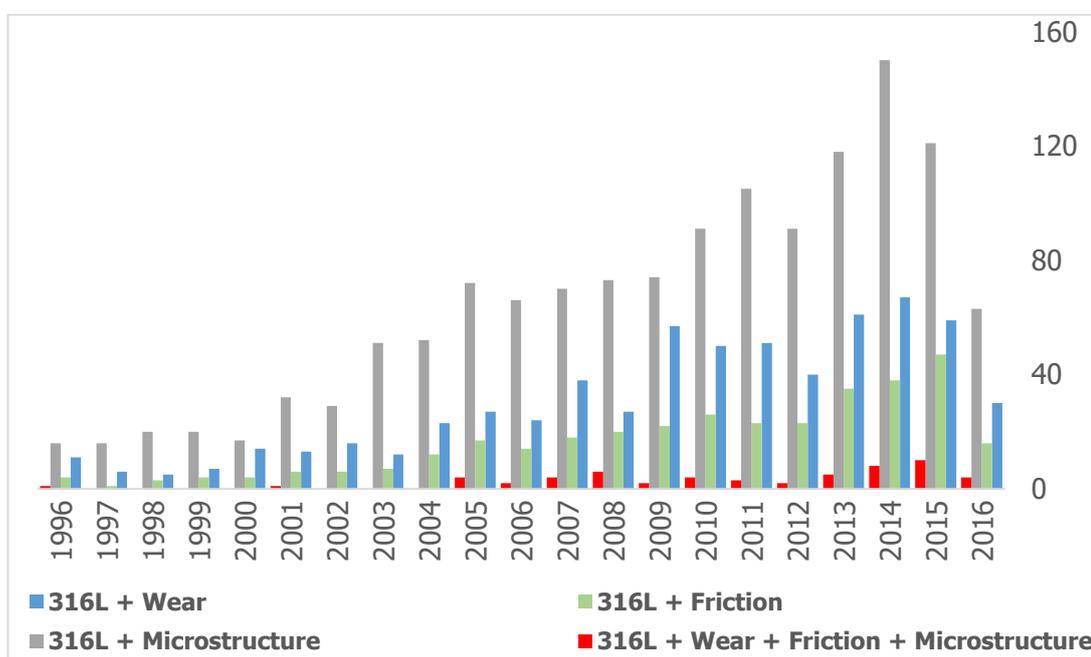


Figura 1 —Número de artigos publicados por ano que possuem como palavras-chave “316L”, “Wear”, “Friction” e “Microstructure”.

1.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da adição de boro e de itria na microestrutura e nas propriedades tribológicas de ligas com matriz de aço inoxidável austenítico Fe-Cr-Ni-Mo processados por M/P.

1.1.1 Objetivos específicos

- Analisar as mudanças da microestrutura e das fases cristalinas das ligas de aço austeníticos Fe-Cr-Ni-Mo devido à adição de boro e de itria na composição dos materiais e à pressão de compactação dos pós;
- Avaliar a influência da adição do boro e da itria nas propriedades tribológicas dos materiais, como coeficiente de atrito, coeficiente de desgaste e mecanismos de desgaste;
- Correlacionar a composição química e a microestrutura dos materiais com a ação de lubrificante do tribofilme formado durante ensaios de deslizamento alternado.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Aço inoxidável austenítico

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas metálicas que contêm em sua formulação, principalmente, altos teores de ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni) e pequenos teores de carbono (C). Sua microestrutura apresenta a fase austenita (γ), em que os átomos se organizam em reticulados cúbicos de face centrada (CFC). São paramagnéticas [15] e não endurecíveis por tratamento térmico [16].

Esses aços possuem boa ductilidade e boa tenacidade, mas não possuem elevada resistência mecânica. No entanto, as propriedades que mais atraem no material são a resistência à corrosão e à oxidação, sobretudo a elevadas temperaturas, devido a presença do Cr [15]. Contudo, segundo Souza [17], em temperaturas entre 430° e 870°C, os aços inoxidáveis austeníticos estão suscetíveis à corrosão intergranular devido a precipitação de carbonetos de Cr nos contornos de grão.

O aço inoxidável austenítico 316 (AISI 316) possui em sua composição, além dos elementos comuns para esses aços, molibdênio (Mo), elemento que atribui resistência à corrosão por “*pitting*” ao material. Ao reduzir o teor de carbono desse aço, obtêm-se o aço inoxidável austenítico 316L (AISI 316L), o qual tem uma sensitização (precipitação de carbonetos de Cr) reduzida [15]. A Tabela 1 apresenta a composição do aço inoxidável austenítico 316L.

Tabela 1 — Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L

Elementos (%)		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
316L	Mínimo	0	0	0	16,00	10,00	2,00
	Máximo	0,03	1,00	2,00	18,00	14,00	3,00

Fonte: Davis [18]

Devido as suas propriedades, o AISI 316L tem uma vasta gama de aplicações, principalmente na indústria química, farmacêutica, alimentícia, naval e aeronáutica [19]. As propriedades mecânicas do AISI 316L são dependentes dos processos de fabricação. Para efeitos de comparação, por meio do processo de laminação, o limite de resistência à tração (LRT) é de 620 MPa, enquanto por meio da M/P, a LRT é de 300MPa. Essa

diferença do LRT é explicada pela presença de poros resultantes do processo de sinterização [19, 20].

Outro importante fator para causar uma diminuição nas propriedades mecânicas do AISI 316L é o seu uso em altas temperaturas. Conforme Bautista e Velasco e Abenojar (2003) [21], o LRT e limite de escoamento (LE) diminuem em função do aumento da temperatura. A perda da resistência mecânica é explicada pela oxidação em materiais sinterizados, pois possuem uma grande quantidade de poros devido ao processamento, e têm, conseqüentemente, uma menor resistência à oxidação e à corrosão [21].

2.2 *Tribologia de aços inoxidáveis austeníticos*

2.2.1 Atrito

O atrito é a força de resistência ao movimento relativo de dois corpos em contato ou não [22, 23]. É descrito como a dissipação de energia entre dois corpos que deslizam em relação a eles [24]. O modelo de Coulumb, os modelos de Bowden e Tabor (I e II) e os modelos gerais são os modelos de atrito mais difundidos e que trazem observações que ajudam a elucidar a existência de atrito [22, 23]. No entanto, desenvolver um modelo que explique satisfatoriamente o mecanismo de atrito é muito complexo, pois diversos fenômenos estão envolvidos, os quais são, entre outros [22]: deformação elasto-plástica das superfícies em contato, interação de partículas de desgaste, microfratura superficial, reações químicas e transferência de material.

Bowden e Tabor propuseram dois modelos para explicar o atrito. O modelo I considera a força de adesão e força de deformação para determinar o coeficiente de atrito do sistema tribológico. A força de adesão é notada principalmente em sistemas em que as superfícies estejam devidamente limpas, livre de óxidos, gases e/ou filmes adsorvidos e sob ultra-alto vácuo. Sob tais condições, as asperezas de metais moles e dúcteis em contato com as asperezas de metais duros transferem uma quantidade significativa de material, a qual fica aderida aos metais duros. A força de deformação é definida como a componente que causa deformação nas superfícies em contato [23].

No entanto, o modelo I não considera o efeito de crescimento de junções, ou seja o aumento da área de contato entre as asperezas, ocasionado pelas tensões de cisalhamento do sistema. Assim sendo, Bowden e Tabor desenvolveram um segundo

modelo de atrito, o qual considera essas variáveis [23]. O crescimento de junções se deve às tensões de cisalhamentos das asperezas sob uma força normal e em movimento. Para relacionar as tensões de cisalhamento e a força normal, é necessário utilizar um critério de escoamento. Bowden e Tabor utilizaram o critério de escoamento de Tresca para obter a Equação 1.

$$\mu = \frac{F_{\max}}{W} = \frac{1}{2 \times \left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_i} \right) - 1 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde F_{\max} é a força tangencial máxima (no ponto de falha da interface), τ_0 é a tensão de cisalhamento no sólido, τ_i é a tensão de cisalhamento da interface (ou do material mais dúctil) no ponto de falha.

Ao analisar a Equação 1, nota-se que quando a tensão de cisalhamento no sólido for igual à tensão de cisalhamento da interface ($\tau_0/\tau_i = 1$), o coeficiente de atrito tende ao infinito (Figura 2). Para baixas tensões de cisalhamento na interface, não há um grande aumento de junções, o que acaba corroborando para ter um baixo coeficiente de atrito. No entanto, nota-se o efeito contrário quando a tensão de cisalhamento na interface é alta [23].

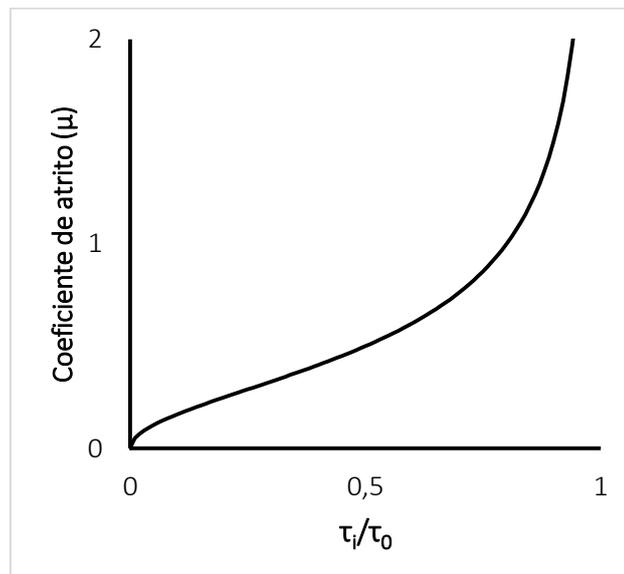


Figura 2 — Variação do coeficiente de atrito em função da razão τ_i/τ_0 . Fonte: adaptado de Hutchings (1992)

O atrito em metais sofre efeitos importantes quando submetidos a certas condições em suas aplicações [22]. O coeficiente de atrito tende a ser alto em alto vácuo

e em superfícies limpas, devido à forte adesão e à falha adesiva. O coeficiente de atrito diminui com o aumento de teor de oxigênio no sistema. Esse comportamento se deve as camadas óxidos que são criadas na superfície dos materiais, as quais podem atuar como lubrificante. Cargas elevadas podem remover as camadas oxidadas da superfície, o que faz haver contato metal-metal e, conseqüentemente, uma maior adesão de material. Metais puros tendem a ter um coeficiente de atrito maior que ligas metálicas. A temperatura produz mudanças de propriedade mecânicas, aumenta a taxa de oxidação e produz transformações de fases. Em altas velocidades de deslizamento, o material pode ter um aumento de sua temperatura no contato e, eventualmente, fundir. O material fundido atua como lubrificante, o que diminui o coeficiente de atrito.

2.2.2 Desgaste

Desgaste é o termo comumente utilizado para definir o dano de uma superfície de um corpo sólido que perde massa progressivamente devido à interação mecânica e ao movimento relativo com outro sólido, fluido ou gás [23, 25]. No entanto, a perda de massa não é o único fator determinante para afirmar que alguma superfície sofreu desgaste. Superfícies ou corpos sólidos podem sofrer desgaste se ocorrerem mudanças geométricas ou dimensionais, ocasionadas pela deformação plástica, ou ocorrer formação de trincas. Assim sendo, é correto afirmar que desgaste é um processo de remoção de material que envolve fratura, deformação, fadiga, difusão, reações químicas, abrasão, resultando na formação de fragmentos do material de várias formas e tamanhos [22, 23].

Os principais tipos de desgaste quanto aos mecanismos de desgaste são [26]: adesivo, abrasivo, fadiga superficial e reação triboquímica. O mecanismo de desgaste adesivo é ocasionado por altas pressões de contatos nas junções entre as asperezas. Ocorre por deformação plástica, por adesão e transferência de material entre as superfícies em contato e por formação e rompimento de junções. Nesse mecanismo de desgaste, o material de uma superfície se adere a outra devido à formação e ao crescimento de junções. Posteriormente, forças de cisalhamento ocasionam o trincamento e remoção de material, o que resulta em partículas na interface de contato ou que ficam aderidas às superfícies, formando um filme de material transferido, ou que são endurecidas por encruamento, transformando-se em partículas capazes de riscar as

superfícies. Assim sendo, material aderido, partículas metálicas, riscos de abrasão, deformação plástica são evidências de desgaste adesivo [23, 24, 26].

O mecanismo de desgaste por reação triboquímica ocorre em superfícies que estão em contato por um curto período de tempo num meio corrosivo (ar, reagentes químicos e/ou lubrificantes reativos), o que ocasiona a formação de produtos de reação química. Em meios oxidativos ocorre o desgaste oxidativo, que pode ser classificado como: oxidação plena, em que ocorre a formação de um filme protetor; oxidação-remoção-reoxidação, em que ocorre formação e remoção, devido às altas pressões de contato ou microfadiga, do filme do óxido não-protetor; e oxidação de partículas metálicas, em que pequenos fragmentos metálicos desprendidos das superfícies são rapidamente oxidados e sofrem fragmentação, deformação, aglomeração e compactação, o que resulta na formação de um filme de óxido protetor. As evidências de desgaste por reação triboquímica são a formação de camadas superficial devido à reação química durante o contato por deslizamento e superfícies parcialmente cobertas por filmes de óxidos [23, 24, 26].

A partir dos mecanismos de desgaste, é possível identificar a influência dos parâmetros (carga, geometria, velocidade, ambiente, entre outros) no desgaste para aplicá-los em modelos de desgaste [22, 23]. Archard (1953) desenvolveu um modelo para desgaste por deslizamento baseados em mecanismos de contatos. Por sua simplicidade analítica, por considerar as principais variáveis que afetam o desgaste e por descrever a severidade do desgaste, o modelo é muito utilizado. O modelo de Archard considera que o contato ocorre entre as asperezas das superfícies, que a área total de contato é igual à soma das áreas dos contatos individuais entre as asperezas e é diretamente proporcional à carga normal, que as asperezas sofrem deformação plástica e que cada contato individual tem área máxima circular com raio a e suporta uma carga normal [23, 27]. Além disso, Archard considerou a formação e destruição contínua de contatos individuais entre asperezas durante o deslizamento, que o volume de cada fragmento depende do tamanho do contato entre asperezas, que o desgaste é associado com a remoção de fragmentos de material dos contatos e que apenas uma fração de contatos entre asperezas produzirá partículas de desgaste. Assim sendo, Archard (1953) desenvolveu a Equação 2, a qual mostra a taxa de desgaste, ou o volume de desgaste

por unidade de distância de deslizamento, Q , depende da carga normal, W , e da dureza da superfície mais macia, H [23, 27].

$$Q = K \times \frac{W}{H} \quad \text{Equação 2}$$

onde K é o coeficiente de desgaste e indica a severidade de desgaste em diferentes tribossistemas (adimensional). Para representar o volume de material removido por distância de deslizamento, por carga normal e para comparar as taxas de desgaste de diferentes materiais, utiliza-se a Equação 3 [23, 27].

$$k = \frac{K}{H} \times \frac{Q}{W} \quad \text{Equação 3}$$

onde k é o coeficiente dimensional de desgaste ou coeficiente de desgaste específico ($\text{mm}^3 \times (\text{N} \times \text{m})^{-1}$).

O desgaste nos metais pode se manifestar em regime moderado ou em regime severo. O regime de desgaste moderado tem baixa taxa de desgaste (K próximo a 2×10^{-6}), alta resistência de contato, desgaste oxidativo, superfícies relativamente lisas, pequenas partículas de desgaste (óxidos entre 10 nm e 1 μm de diâmetro) e baixo coeficiente de atrito (próximo de 0,15). Já o regime de desgaste severo possui alta taxa de desgaste (K próximo a 2×10^{-4}), baixa resistência de contato, desgaste adesivo, superfícies rugosas, grandes partículas de desgaste (metálicas entre 10 nm e 1 μm de diâmetro) e coeficiente de atrito alto (maior que 0,25) [22, 23].

2.2.3 Atrito e desgaste para aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam baixas propriedades tribológicas, pois quando estão em contato com outros materiais ou consigo mesmo produzem fortes junções entre as superfícies em contato, além de ter material removido da superfície devido à severa deformação plástica, ocasionada pela baixa dureza do material [28, 29].

Hsu (1984) verificou que o comportamento tribológico (coeficiente de atrito e taxa de desgaste) dos aços austeníticos inoxidáveis é dependente da estabilidade do aço em não ter transformação da fase austenita para fase martensita em sua microestrutura. No caso do 316, a deformação plástica forma na superfície regiões martensíticas, as quais são removidas durante o contato por causa da forte adesão de

material nas superfícies. O material removido é muito mais duro que a matriz austenítica do 316, fazendo com que o desgaste seja severo [28].

2.2.4 Lubrificação sólida

Lubrificantes sólidos são materiais que em um tribossistema diminuem o atrito entre os contatos do corpo e contracorpo. Isso se deve a características dos materiais lubrificantes que diminuem a adesão de material nas superfícies em contato, além de diminuir as tensões de cisalhamento. Materiais que melhor desempenham lubrificação sólida possuem propriedades mecânicas anisotrópicos, como, por exemplo, materiais que possuem estruturas cristalinas lamelares, embora sejam poucos desses materiais que oferecem propriedades de lubrificação [24].

A lubrificação por sólidos lamelares exige materiais que possuem as seguintes características [24]: estrutura lamelar que se deforma aplicando tensões de cisalhamento extremamente baixas; sólido lamelar que adere fortemente a superfície deformada; sólido lamelar que tem estabilidade química quando submetidas a temperatura e pressões do sistema de aplicação.

Na literatura, é possível encontrar estudos de sólidos lamelares que comprovam suas características de lubrificantes. Sliney (1982) apresentou um *review* que apontam materiais que cumprem as exigências da lubrificação por sólidos lamelares em altas temperaturas, sendo eles o bissulfeto de molibdênio (MoS_2), bissulfeto de tungstênio (WS_2), grafite, compostos a base de fluoretos, como o fluoreto de bário (BaF_2) e o fluoreto de cálcio (CaF_2), e compostos a base de boro, como o nitreto de boro hexagonal (h-BN) e os boretos de Fe (FeB , Fe_2B e Fe_3B) [8].

2.2.4.1 Adição de boro

Em busca de materiais com baixo coeficiente de atrito e com elevada resistência ao desgaste para aplicações tribológicas em elevadas temperaturas e pressões, ligas metálicas têm sido produzidas com compostos de boro em sua composição. Na literatura, é possível encontrar estudos que utilizam a técnica de metalurgia do pó para produzir ligas metálicas que contém em suas composições boretos de ferro, nitreto de boro cúbico, carboneto de boro, nitreto de boro hexagonal, ácido bórico, óxido de boro [7, 30-33], além do elemento de boro [34, 35].

Uzunsoy (2010) preparou amostras de 316L com adição de boro (0%, 2%, 4% e 6%) através da metalurgia do pó (compactação de 600 MPa, temperatura de sinterização de 1280°C e tempo de sinterização de 30 min). Seus resultados apresentam a densidade e a microdureza Vickers dos materiais com diferentes teores de boro, onde é possível notar que o acréscimo de boro nas amostras permite um material com melhor densificação e melhores propriedades mecânicas. Além disso, a adição de boro diminui a taxa de desgaste em função da distância de deslizamento nas amostras de AISI 316L com diferentes teores de boro, onde percebe-se, inclusive, que a taxa de desgaste diminui com o acréscimo de teor de boro [35]. Molinari et al., 1994, mostra em seus estudos a microestrutura e as fases cristalinas do AISI 316L com 0,4% em massa de boro. O material apresenta duas fases distintas: a matriz austenítica, a qual é rica em Cr e Ni, e a fase eutética, a qual é rica em Cr, Ni e Mo. Molinari (1994) e Uzunsoy (2010) apontam em seus artigos, que a fase eutética é formada por um boreto composto de Fe, Cr e Mo, o qual apresenta uma alta dureza, o que dificulta a deformação plástica e, conseqüentemente, o desgaste do material. Além disso, os autores afirmam que o aumento da densificação das amostras ao adicionar teores de boro, se devem a fase eutética líquida formada durante a sinterização, a qual preenche mais facilmente os poros e, conseqüentemente, diminui a porosidade do material.

2.2.4.2 Adição de itria

A adição de itria em materiais com matriz de aço inoxidável austenítico proporciona ao material uma melhora nas propriedades mecânicas, químicas, físicas e tribológicas. Essa afirmação é embasada a partir da literatura, que demonstra melhoras significativas do material através de dados experimentais.

Lal e Upadhyaya (1987) e Annamalai, Upadhyaya e Agrawal (2015) analisaram o efeito da adição de itria no AISI 316L e perceberam que com o aumento no teor de itria, as amostras apresentam uma melhor densificação, embora não muito significativa [36, 37]. A explicação do comportamento da densificação do material, segundo os autores, é a interação entre as partículas de itria e de cromia (Cr_2O_3) com a matriz austenítica do material, a qual provoca a formação da cromita de ítrio (YCrO_3), que tem uma boa interação com a matriz austenítica e é capaz de diminuir a porosidade. Vardavoulias et al. analisaram os efeitos da adição de itria e de ativadores de sinterização (BN e B_2Cr) no

AISI 316 produzido por M/P. Os autores também apresentaram uma melhor densificação dos materiais sinterizados [38].

Ensaio de microdureza do 316L mostraram um grande aumento de dureza, a qual é proporcional ao aumento do teor de itria no compósito [36-38]. Segundo a literatura, a dureza do material se deve à alta dureza intrínseca da itria, a qual dificulta a deformação plástica do material e, conseqüentemente, resiste mais ao ensaio de dureza em comparação ao material sem adição de itria.

3 Materiais e métodos

3.1 Obtenção dos materiais por M/P

3.1.1 Pós cerâmico e metálicos

No presente trabalho, os materiais utilizados foram amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L com adição de itria e de boro, as quais foram produzidos por metalurgia do pó. Como matéria-prima de partida foram utilizados pós de aço inoxidável austenítico 316L, de boro e de itria. Os pós de 316L, cuja composição química se encontra na Tabela 2, foram fornecidos pela empresa North American Höganäs e foram produzidos por atomização em água com tamanho de partícula menor de 100 mesh. Os pós de boro, com pureza de 99,00% e tamanho de partícula menor de 100 mesh, foram fornecidos pela empresa Sigma Aldrich. Por sua vez, os pós de itria possuem pureza de 99,99%. Os pós foram caracterizados quanto a sua distribuição de tamanho de partículas (DTP) e morfologia.

Tabela 2 — Composição química do AISI 316L fornecido pela North American Höganäs.

Elementos (%)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	O	N
316L	0,025	0,81	0,13	16,8	12,8	2,2	0,01	0,21	0,04

A DTP de cada pó foi determinada por difração à laser com a utilização de um analisador de partícula LA-950, da marca Horiba, disponível no Laboratório de Tecnologias Ambientais – LATAM, da UCS. Para realizar a medida, foi preparada uma suspensão de cada pó com concentração de 0,01 g.mL⁻¹ em água deionizada e mantida sob agitação. Já a distribuição granulométrica das partículas de 316L foi determinada por peneiramento a seco, pela empresa BRATS Filtros Sinterizados e Pós Metálicos Especiais utilizando um conjunto de peneiras.

3.1.2 Processamento dos materiais

As amostras foram obtidas por M/P convencional, em que os pós foram submetidos às etapas sequenciais de mistura, compactação e sinterização. A

denominação de cada amostra e suas condições de processamento e quantidade de aditivos adicionados pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3 — Parâmetros das diferentes condições de processamento do aço inoxidável austenítico com ou sem adição de itria ou boro

Denominação da amostra	% em massa de aditivo	Pressão de compactação (MPa)	Temperatura de sinterização (°C)	Atmosfera de sinterização	Local do processamento
316L-400	0,0	400	1280	Argônio	IPT
316L-400Y ₂ O ₃	1,0% p Y ₂ O ₃	400	1280	Argônio	IPT
316L-800	0,0	800	1240	Argônio	BRATS
316L-8006B	0,6% p B	800	1240	Argônio	BRATS

Os teores de boro [34, 35] e de itria [38] adicionados nas misturas foram selecionados de acordo com a literatura. Os pós das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B foram previamente misturados utilizando um misturador tipo V, a rotação de 50 rpm. Posteriormente, os pós das amostras 316L-400 e 316L-400Y₂O₃ foram compactadas a 400 MP, enquanto os pós das amostras 316L-800 e 316L-8006B foram compactadas a 800 MP, todas em uma prensa uniaxial. A etapa de compactação dos pós produziu corpos verdes com 47 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Por fim, a etapa de sinterização foi realizada, em atmosfera de argônio, para todos os corpos verdes, os quais foram aquecidos numa taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, mantidos na temperatura de sinterização, 1280°C para as amostras 316L-400 e 316L-400Y₂O₃ e 1240°C para as amostras 316L-800 e 316L-8006B, durante 30 min e resfriados no interior do forno de sinterização. As condições de processamento foram definidas a partir de estudos reportados na literatura [34-37]. As amostras 316L-400 e 316L-400Y₂O₃ foram processadas pelo Laboratório de Metalurgia do Pó, pertencente ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) [39], São Paulo, enquanto as amostras 316L-800 e 316L-8006B foram processadas pela empresa BRATS Filtros Sinterizados e Pós Metálicos Especiais, São Paulo [40].

3.2 *Caracterização dos materiais*

3.2.1 Composição química

A composição química das amostras 316L-800 e 316L-8006B foi determinada utilizando o espectrômetro de emissão óptica, Spectro Analytical Instruments, modelo Spectrocast, do Laboratório de Ensaios Mecânicos – UCS, e o padrão BS CA 316-3 (ANEXO A). O procedimento para caracterizar a composição química das amostras se divide em duas etapas. Na primeira etapa, busca-se calibrar o equipamento utilizando o padrão. Para tal, são feitas três medidas em regiões diferentes do padrão e, posteriormente, é calculada a média aritmética das concentrações dos elementos medidos. Caso as concentrações calculadas estejam em desacordo com os valores das concentrações apresentadas na ficha técnica do padrão, é feito um ajuste manual para calibrar o equipamento. Na segunda etapa, busca-se medir a concentração dos elementos que compõem as amostras. Para tal, realiza-se medidas em três regiões distintas das amostras e calcula-se a média aritmética dos valores medidos para determinar as suas composições químicas.

O efeito dos elementos químicos da composição dos aços inoxidáveis austeníticos sobre a microestrutura desses materiais pode ser avaliado a partir da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , onde o cromo equivalente é obtido por uma expressão, a qual considera a concentração de elementos químicos ferritizantes, enquanto o níquel equivalente é obtido por uma expressão, a qual considera a concentração de elementos químicos austenitizantes presentes no material. As equações de Schaeffler (Equação 4 e Equação 5), desenvolvidas por Schaeffler, são uma das alternativas para determinar o cromo equivalente e o níquel equivalente de aços inoxidáveis austeníticos [15]. A razão Cr_{eq}/Ni_{eq} permite prever as fases que se formarão na microestrutura dos materiais após o processo de atomização dos pós de 316L e da solidificação da fase líquida proveniente da sinterização.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si \quad \text{Equação 4}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn \quad \text{Equação 5}$$

3.2.2 Microestrutura

Para avaliar a microestrutura dos materiais sinterizados foram preparadas amostras metalográficas no Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração, da seção UCS do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies – INES. A preparação metalográfica foi executada em cinco etapas: corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico.

Na etapa de corte foi utilizada uma cortadeira metalográfica de precisão ISOMET 4000 e o disco de corte de carbetto de silício, ambos da marca Buehler. Na etapa posterior, as amostras foram embutidas em baquelite utilizando uma embutidora PRE 30 Mi, ambas da marca Arotec. As etapas de lixamento e polimento foram realizadas com a utilização de uma lixadeira/politriz semiautomática Tegramin 20, da marca Struers. Para o lixamento foram utilizados uma lixa com grana #320, para lixamento grosseiro, e um pano MD-Largo, da marca Struers, para lixamento fino. Já no polimento, foram utilizados os panos e as suspensões MD-Dur (suspensão diamantada 9 μm), MD-Mol (suspensão diamantada 3 μm) e MD-Chem (suspensão de sílica coloidal 0,25 μm), da marca Struers. Ao término de cada passo das etapas de lixamento e polimento, as amostras metalográficas foram limpas em banho de ultrassom com acetona por 15 min. Por fim, a etapa do ataque químico foi realizada com a imersão da amostra metalográfica devidamente polida em um reagente químico (25 mL de HCl, 50 mL de HNO_3 e 25 mL de H_2O destilada) por alguns segundos, com a finalidade de revelar a microestrutura dos materiais.

A microestrutura das amostras metalográficas foi caracterizada por meio das técnicas de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MO foram obtidas por um microscópio ótico Axio Scope, da marca Zeiss. Detalhes das microestruturas foram obtidos por MEV utilizando o 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). A composição química dos microconstituintes estruturais identificados foi obtida por microsonda de dispersão de energia de raios X (EDS) acoplada ao MEV. Todos os equipamentos estão instalados no LCMic da UCS.

3.2.3 Dureza

O ensaio de dureza Vickers permite medir a dureza de grandes e pequenos volumes do material. No presente trabalho, a microdureza Vickers foi utilizada para determinar a dureza da matriz e dos precipitados no contorno de grão do material. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Metalografia – LACEM, da UCS, onde foi utilizado um microdurômetro HMV, da marca Shimadzu Scientific Instruments. De acordo com a norma ABNT 6507-1:2008 [41], os parâmetros utilizados foram carga de 0,01 kgf, ou 0,098 N, e tempo de aplicação de carga de 10 s. Os valores calculados da média e desvio padrão da microdureza correspondem ao resultado de cinco medições em cada amostra.

3.2.4 Densidade

O valor de densidade das amostras foi determinado experimentalmente pelo método de Arquimedes, sendo a densidade das amostras 316L-400 e 316L-400Y₂O₃ obtidas por Silva, 2013 [42], e das amostras 316L-800 e 316L-8006B obtidas por Peruzzo, 2014 [40]. A densidade relativa dos materiais foi determinada pela Equação 8.

$$\rho_r = \frac{\rho_m}{\rho_t} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde ρ_r é a densidade relativa dada em porcentagem, ρ_m é a densidade determinadas experimentalmente e ρ_t é a densidade teórica do material. A densidade teórica foi determinada pela regra das misturas, em que se utilizou a fração mássica e as densidades teóricas dos constituintes das amostras. A densidade teórica do AISI 316L é de 8,0 g.cm⁻³, da itria é de 5,0 g.cm⁻³ e do boro é de 2,6 g.cm⁻³ [43].

3.2.5 Comportamento tribológico

Para determinar o comportamento de atrito e desgaste dos materiais, as superfícies dos corpos de prova foram previamente submetidas a um processo de retifica, o qual foi realizado na empresa Menphis Usinagem Pesada Ltda. Com isso foi garantida a planicidade mínima exigida pela norma ASTM G133 [44] dos corpos de prova, ou seja, que a superfície em contato com a esfera utilizada nos ensaios tribológicos seja plana e horizontal.

Ensaio tribológicos com movimento de deslizamento alternado sem meio líquido (a seco) foram executados e em corpos de prova de aço 316L sinterizado, com adição de boro ou itria, utilizando um tribômetro CETR com geometria de contato esfera-sobre-placa (Figura 3), instalado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da UFRGS.

Antes e após os ensaios de deslizamento, as amostras foram limpas em banho de ultrassom em acetona por 20 min, secas com jato de ar quente e pesadas numa balança analítica de precisão de 0,0001 g, modelo AY220 da empresa Shimadzu Scientific Instruments, disponível no LAPEC-UFRGS.

Para o sistema tribológico experimental deste estudo, foram escolhidos como corpos (componente de estudo), as amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B, com dimensões de 44 mm de comprimento, 32 mm de largura e 4 mm de espessura, e como contracorpo, esferas de alumina com 4,76 mm de diâmetro. Os outros parâmetros do tribossistema, foram: carga normal aplicada sobre a esfera igual a 5 N (pressão máxima de contato Hertziano de 754,52 MPa [24, 45]); comprimento da trilha de desgaste de 4 mm; frequência de deslizamento de 3 Hz; velocidade de deslizamento de 24 mm.s⁻¹; tempo total de ensaio de 7.200 s; distância percorrida de 172,8 m. Esses parâmetros foram monitorados e registrados durante todo o ensaio com uma taxa de aquisição de dados de 1 Hz.

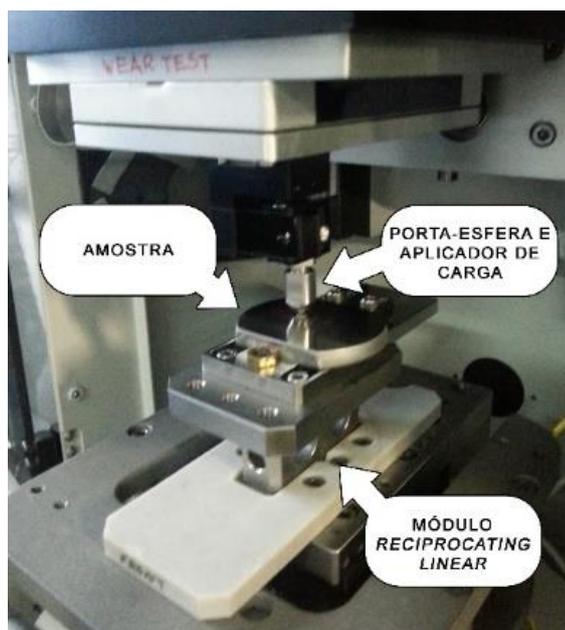


Figura 3 — Tribômetro CETR presente no LACEM da UFRGS

As respostas ao comportamento tribológico dos materiais foram o coeficiente de atrito, o coeficiente de desgaste e os mecanismos de desgaste. O coeficiente de atrito, μ , foi calculado utilizando a primeira lei do atrito (Equação 9), enquanto o coeficiente de desgaste específico, k , foi calculado utilizando o modelo de desgaste de Archad (Equação 10) [23, 27]. A perda de massa devido ao desgaste foi medida ao término de cada ensaio a partir das medidas gravimétricas.

$$\mu = \frac{W}{F} \quad \text{Equação 7}$$

onde W é a carga normal aplicada na esfera e F é a força de atrito.

$$k = \frac{m}{\rho_m \times S \times W} \quad \text{Equação 8}$$

onde m é a perda de massa do material, ρ é a densidade do material e S é a distância percorrida da esfera sobre a placa. Os ensaios foram realizados em triplicata e os valores apresentados são uma média aritmética dos dados coletados.

Além disso, utilizando o tribômetro UMT Tribolab, da Brüker, presente no Instituto de Materiais Cerâmicos – IMC, da UCS, foi realizado um ensaio de deslizamento unidirecional com um ciclo, com o objetivo de avaliar o efeito das partículas de itria e dos precipitados nos contornos de grão na matriz austenítica das amostras. Para o ensaio, foi utilizada uma esfera de carbetto de tungstênio, com 6,35 mm de diâmetro, a qual riscou a superfície das amostras previamente lixadas e polidas. A carga aplicada na esfera foi de 1 kgf, ou 9,81 N, e a velocidade de deslizamento foi de 1,6 mm.s⁻¹. Após o ensaio, a microestrutura das amostras foi revelada por um reagente químico. A preparação metalográfica das etapas para este ensaio foi idêntico à preparação metalográfica descrita no tópico de microestrutura (ver 3.2.2).

Os mecanismos de desgaste dos materiais foram determinados a partir de imagens obtidas por MEV-FEG, equipamento modelo MIRA 3 da marca Tescan, por MEV, equipamento modelo Superscan SS-550 da marca Shimadzu Scientific Instruments, ambos instalado no LCMic da UCS, e a partir da composição química elementar obtida por EDS. A partir dos dados coletados, determinou-se a morfologia das superfícies desgastadas e das tribocamadas.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos pós cerâmicos e metálicos

Os pós cerâmicos e metálicos foram caracterizados quanto sua distribuição de tamanho de partículas e sua morfologia. A Tabela 4 apresenta os valores dos diâmetros médio e os decis das partículas de itria, boro e aço 316L. Já a Figura 4 e a Figura 5 apresentam as curvas de frequência simples e de frequência acumulada dessas partículas, respectivamente.

Tabela 4 — Diâmetros médios (D_{med}) e decis (D_{10} , D_{50} , D_{90}) das partículas de itria, boro e aço 316L

Partícula	D_{med} (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Itria ^(a)	$4,93 \pm 0,64$	$0,85 \pm 0,25$	$3,08 \pm 0,55$	$11,73 \pm 2,39$
Boro ^(a)	$16,35 \pm 9,28$	$3,60 \pm 2,23$	$14,68 \pm 8,33$	$25,52 \pm 2,23$
Aço 316L ^(b)	82,02	20	60	110

^(a) medida por difração à laser | ^(b) medida por peneiramento a seco

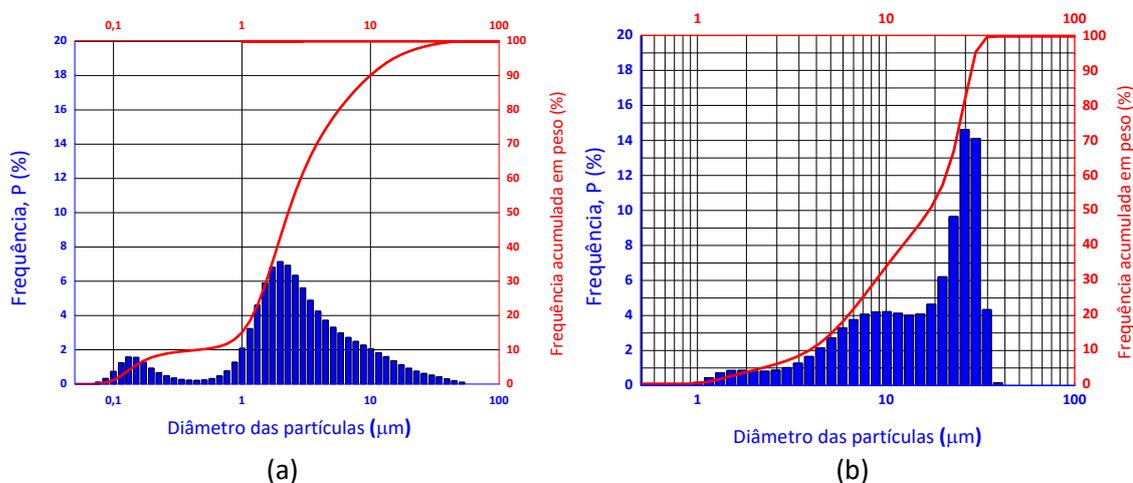


Figura 4 — Distribuição granulométrica obtida por difração de laser. Curva de distribuição de frequência P (%) e curva de frequência acumulada versus diâmetro de partícula. (a) Partículas de itria. (b) Partículas de boro

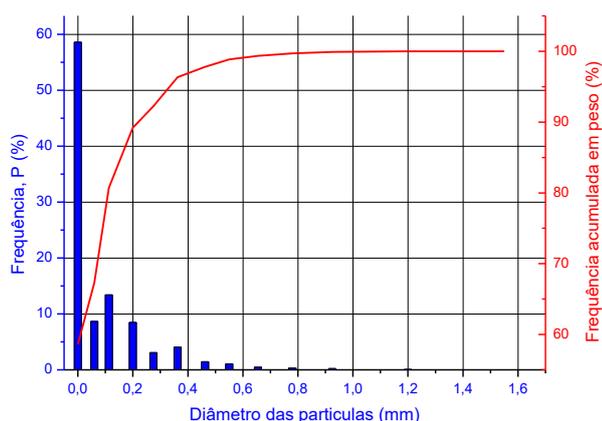


Figura 5 — Distribuição granulométrica das partículas de aço inoxidável austenítico 316L obtida por peneiramento via úmida. Curva de distribuição de frequência P (%) e curva de frequência acumulada versus diâmetro de partícula

4.2 Composição química

As composições químicas das amostras 316L-400 e 316L-400Y₂O₃ não puderam ser determinadas por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica, pois são muito porosas, o que impossibilitou a realização da análise. As amostras 316L-800 e 316L-8006B foram identificadas como sendo da classe 316, pois apresentaram um teor de carbono acima da faixa do 316L (Tabela 5). O maior teor de carbono deve ser proveniente do ligante residual do processo de compactação dos pós. Sabe-se que aços 316L, com menores teores de carbono, são menos suscetíveis à corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento em Cr das regiões vizinhas aos contornos de grão, onde ocorre a precipitação de carboneto M₂₃C₆ (onde M=Cr,Mo,Fe,) [15, 46].

Tabela 5 — Composição química dos materiais sinterizados

Elementos (% p)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cr _{eq}	Ni _{eq}	Cr _{eq} /Ni _{eq}
316L ^(a) (min)	0	0	0	16,00	10,00	2,00	18,00	1,80	10,00
316L ^(a) (max)	0,03	1,00	2,00	18,00	14,00	3,00	22,50	1,89	11,90
316L-800	0,086	0,792	0,139	16,85	13,14	2,197	20,23	15,79	1,28
316L-8006B	0,085	0,886	0,119	16,97	12,09	2,528	20,83	14,70	1,42

^(a) Composição nominal (ASM Handbook)

O cromo e o níquel equivalentes foram calculados utilizando as Equações de Schaeffler (Equação 4 e Equação 5) e podem ser observados na Tabela 5. A razão Cr_{eq}/Ni_{eq} para as amostras 316L-800 e 316-8006B são de 1,28 e 1,42, respectivamente. De acordo

com o diagrama Schaeffler, ambas as amostras se situam no campo austenítico, próximas a fronteira do campo austenítico-ferrítico, com valor máximo de ferrita de 5% (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** (b)). Assim, pode-se prever que as fases formadas durante o processo de atomização dos pós de 316L e o processo de solidificação da fase líquida proveniente da sinterização são predominantemente austenita e até 5% de ferrita.

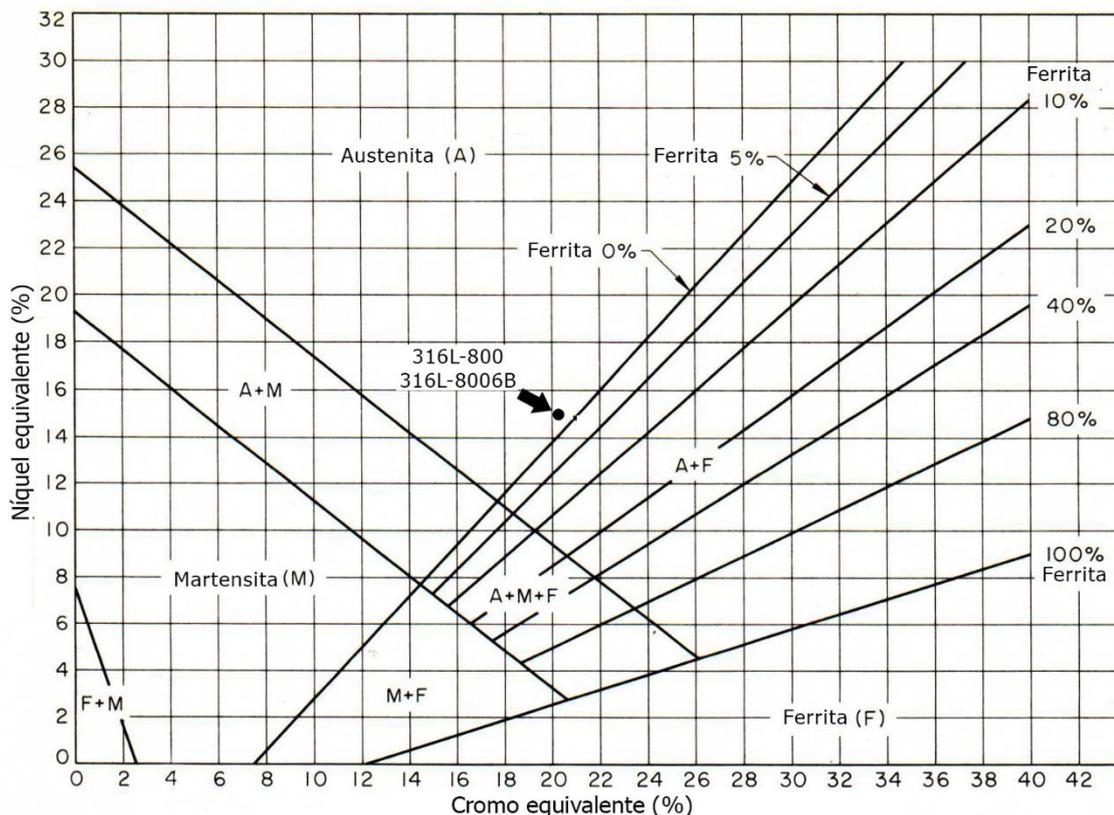
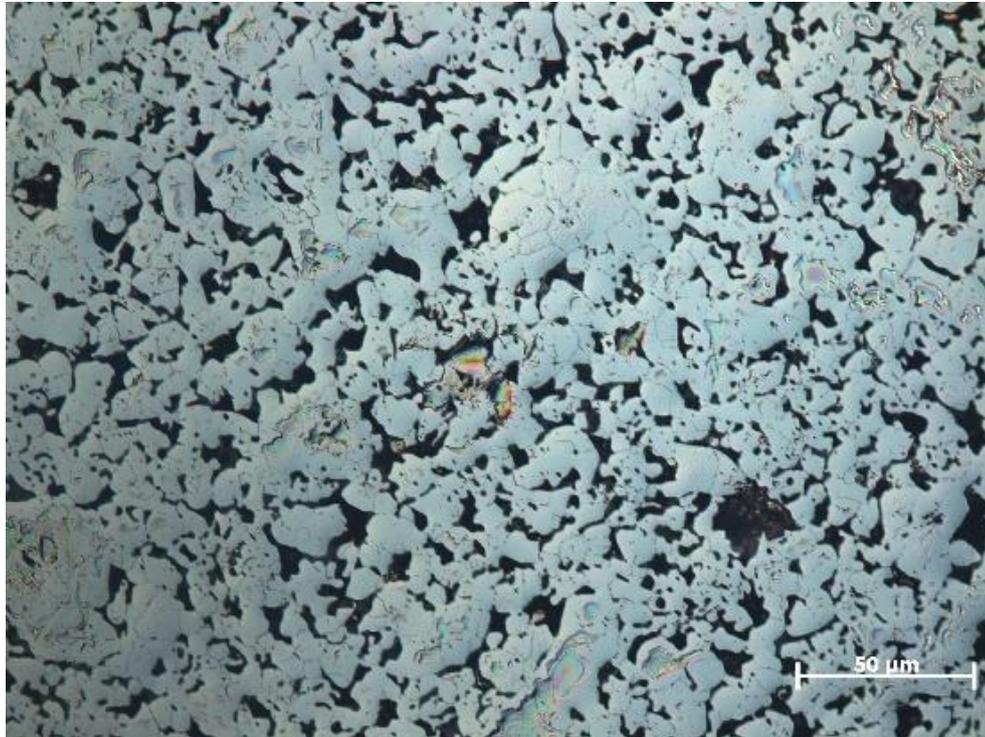


Figura 6 — Diagrama de Schaeffler, em que a seta e o ponto circular indicam a região onde se situam as ligas das amostras 316L-800 e 316L-8006B.

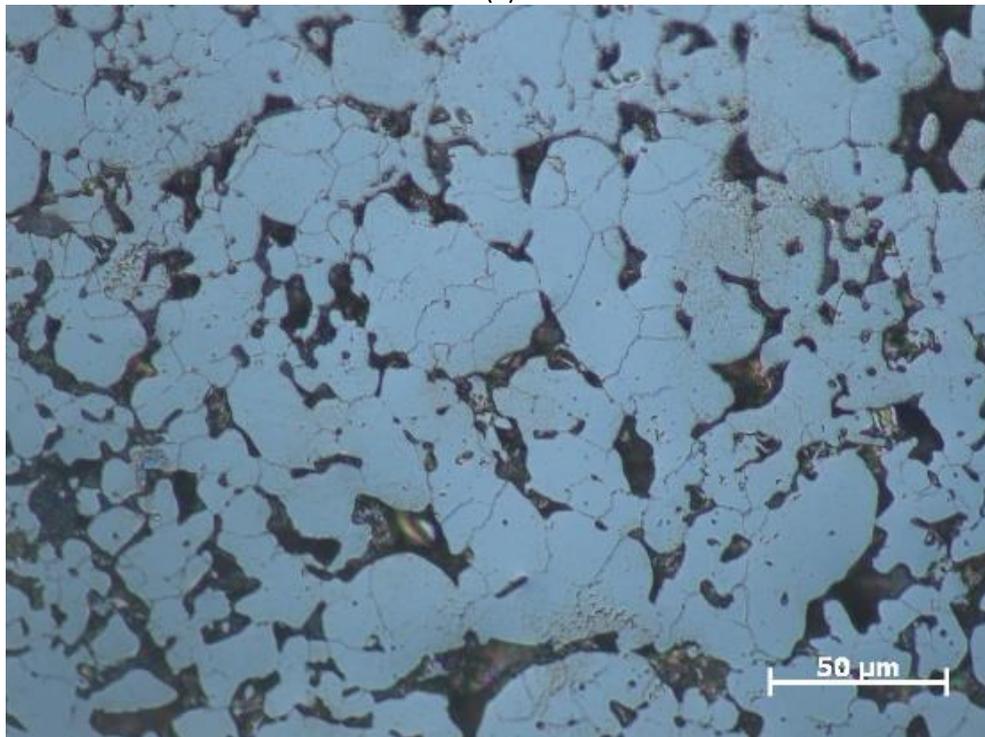
4.3 Microestrutura

A Figura 7 e a Figura 8 apresentam a microestrutura obtida por MO das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B. Observa-se uma maior quantidade de poros na amostra 316L-400 em comparação a amostra 316L-800, ambas sem aditivos, compactadas a 400 MPa e 800 MPa, respectivamente. Esse resultado já era esperado, visto que, em maiores pressões, as partículas tendem a aumentar a área de contato entre elas, o que favorece a transferência de massa e melhora a sinterização dos pós [9, 47]. Os poros das amostras são intergranulares e irregulares, típicos do processo de sinterização, salvo os poros da amostra com adição de boro (316L-8006B), que os

apresentou mais arredondados. O boro agiu como ativador de sinterização em fase líquida, fazendo que a porosidade diminuísse em razão da capacidade da fase líquida se espalhar e preencher os espaços vazios durante a sinterização [47].

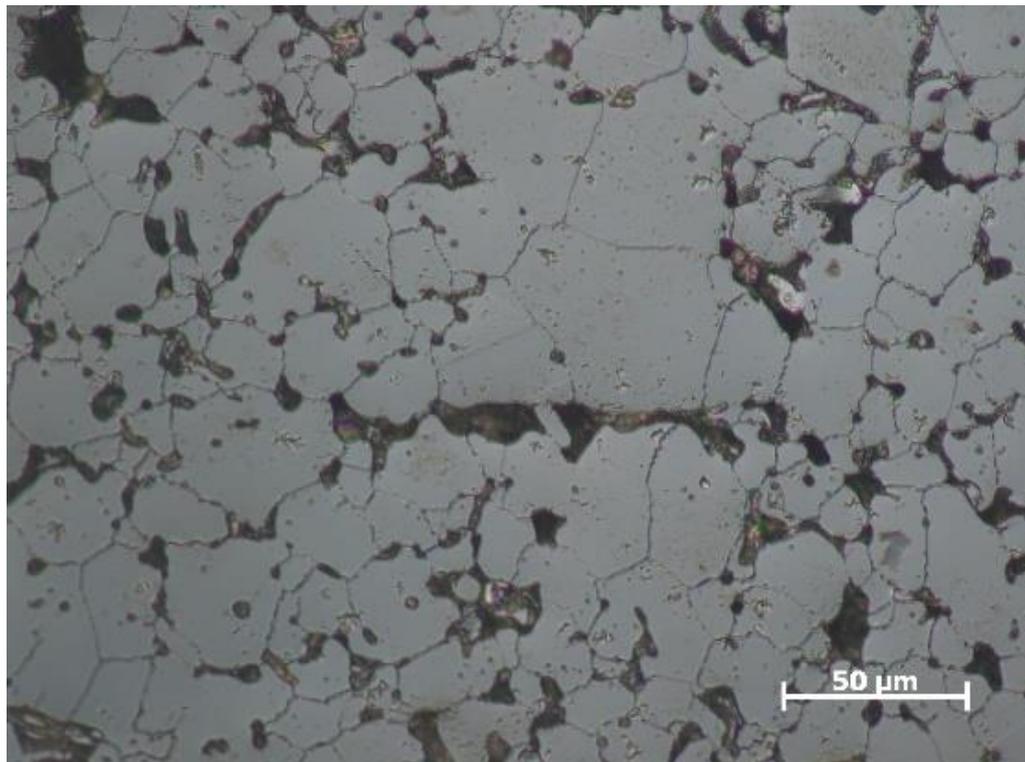


(a)

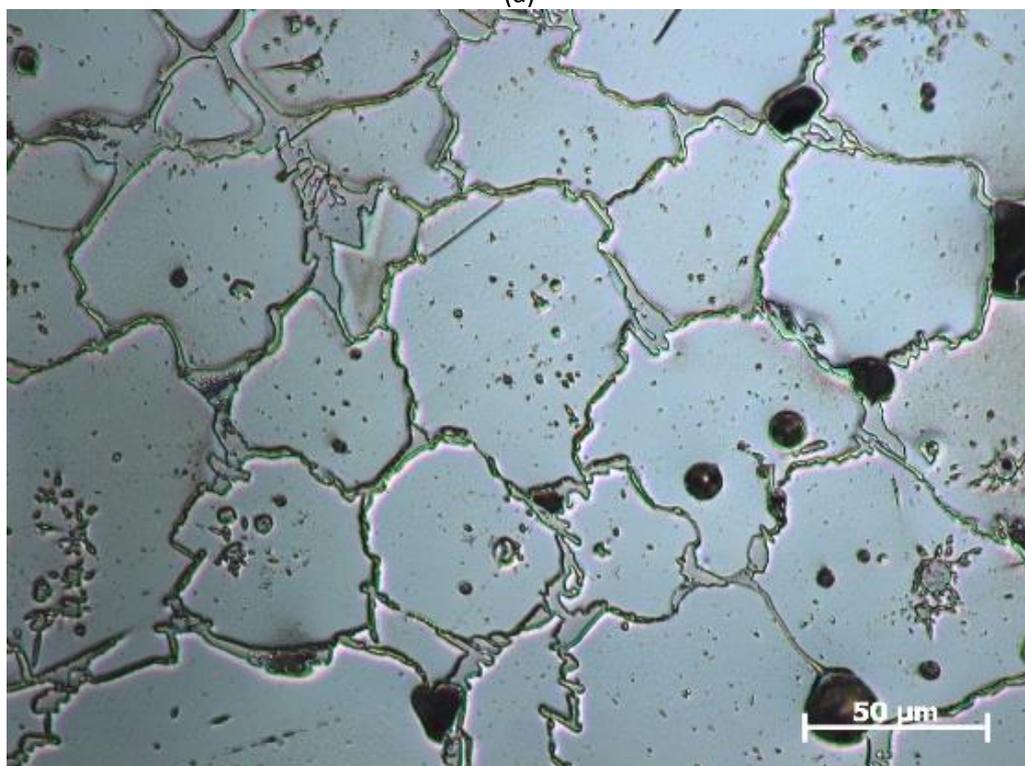


(b)

Figura 7 — Imagens de MO das microestruturas dos materiais de matriz austenítica com magnificação de 50 vezes. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃.



(a)

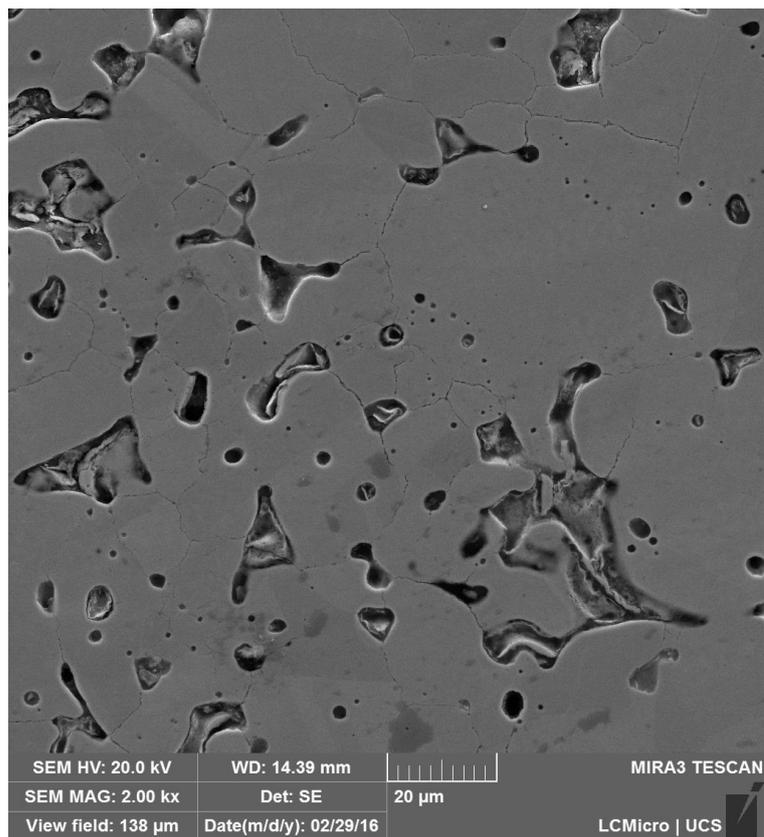


(b)

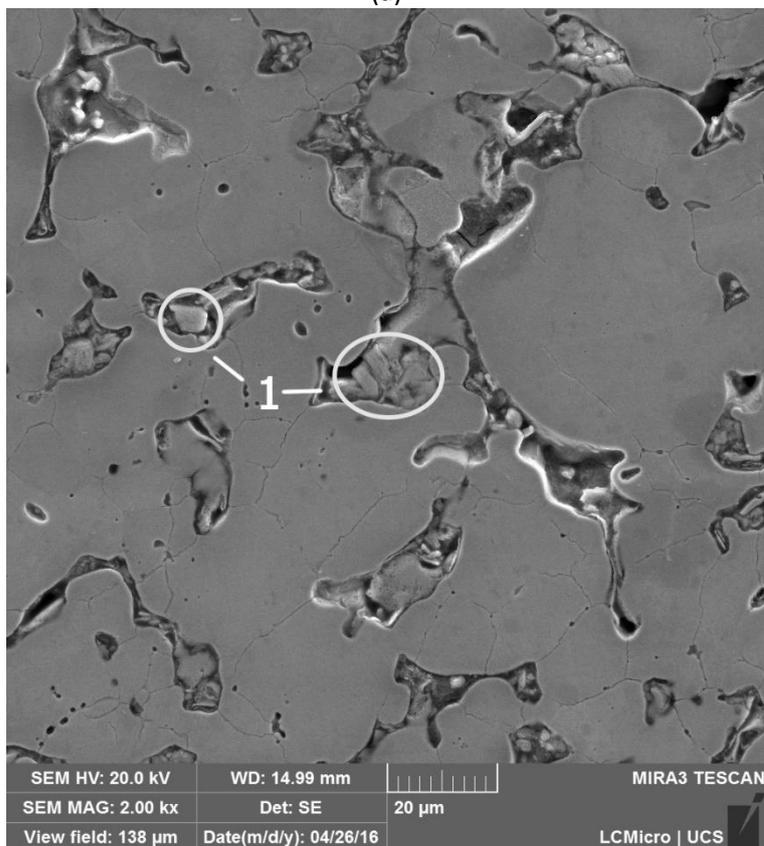
Figura 8 — Imagens de MO das microestruturas dos materiais de matriz austenítica com magnificação de 50 vezes. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B.

A análise de MEV-FEG revela outros detalhes sobre a microestrutura das amostras, os quais podem ser observados na Figura 9 e na Figura 10. A amostra 316L-400Y₂O₃ apresenta, nos contornos de grãos, partículas, indicadas por “1” na Figura 9 (b), que, aparentemente, não estão aderidas à matriz austenítica do material. Para confirmar a natureza dessas partículas, foram analisadas imagem obtidas por MEV-FEG com o uso do detector de elétrons retroespalhados e mapeamento químico por EDS (Figura 11). Na Figura 11 (a), observa-se uma diferença de contraste de cor entre as partículas (mais claras) e a matriz austenítica (mais escura) da amostra 316L-400Y₂O₃, o que indica que a partícula seja de um material que possui átomos de maior massa atômica em sua composição. A Figura 11 (f) mostra que a partícula é formada por átomos de ítrio, indicando que a itria se encontra dispersa nos contornos de grão do material 316L-400Y₂O₃, sem interação aparente com a matriz austenítica.

A Figura 10 (b) apresenta, além de poros, precipitados intergranulares na amostra 316L-8006B, que são formados por três fases distintas. A fase designada como fase 2 possui aspecto liso e escuro, a fase designada como fase 3 tem aspecto lamelar e a fase designada como fase 4, lisa e heterogênea. As duas fases são decorrentes da solidificação da fase líquida, a qual se originou durante o processo de sinterização da amostra [48, 49]. De acordo com o mapeamento químico por EDS (Figura 12), a fase 2 é rica em cromo, além de conter em sua composição química ferro e boro, o que possibilitou a formação de um boreto de ferro e cromo M_xB_y (M=Fe, Cr). Por sua vez, a fase 3 é rica em molibdênio e é constituída por lamelas alternadas de austenita e boretos. As lamelas de austenita contêm em sua composição química ferro, molibdênio e outros elementos, o que forma o complexo Fe,M- γ (M=Cr, Ni), enquanto as lamelas de boreto possuem em sua composição ferro e molibdênio, o que forma o complexo [(Fe, Mo)B] [15, 34, 35, 48, 50, 51]. Presume-se que a fase lisa e clara, ou fase 4, (Figura 12 (b)) tenha as mesmas características da fase 3, no entanto a estequiometria do boreto seja diferente. Ao relacionar os resultados experimentais da composição química e da microestrutura das amostras, principalmente da amostra 316L-8006B, pode-se dizer que o boro está relacionado a formação de austenita e boreto. Uma explicação viável é que durante a solidificação do material, todo o líquido reagiu na formação de austenita e boreto primário, em que o boreto rico em Mo nuclearia e cresceria em regiões vizinha do boreto rico em cromo [15, 46].

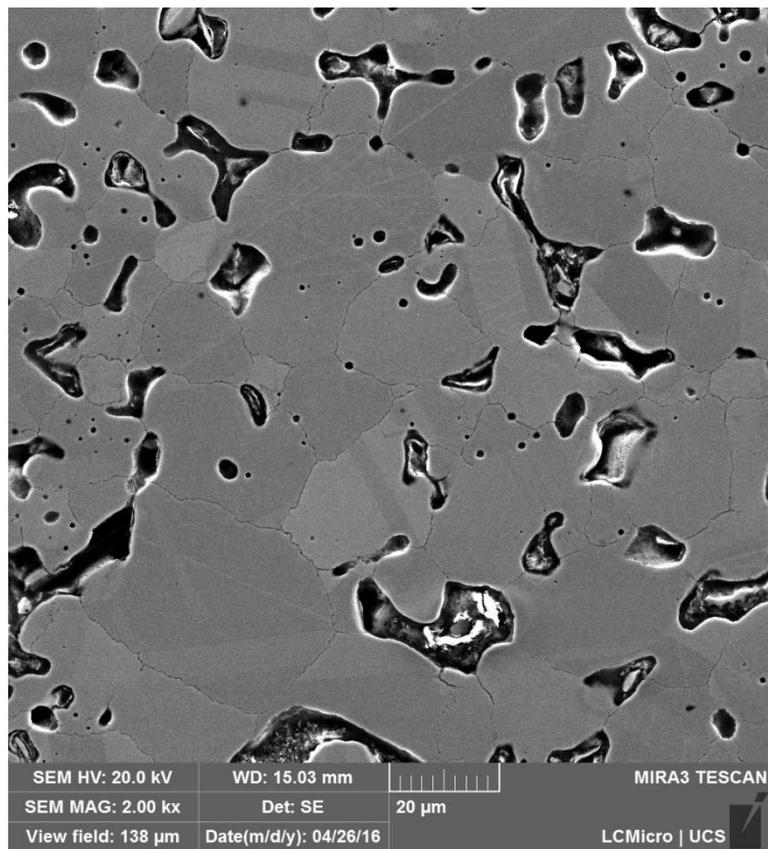


(a)

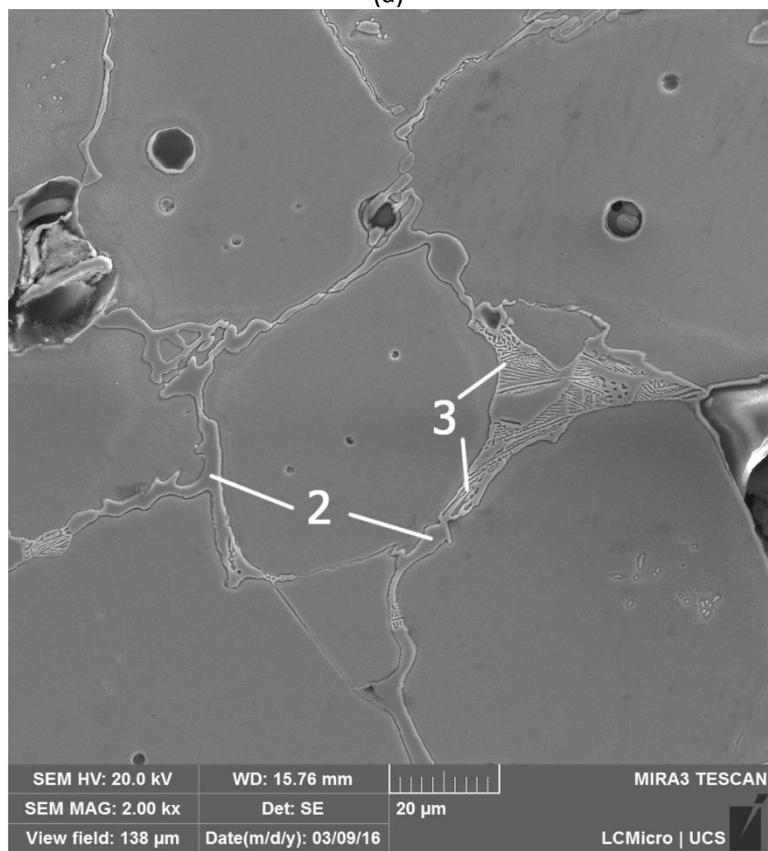


(b)

Figura 9 — Imagens de MEV-FEG das microestruturas dos materiais de matriz austenítica com magnificação de 2.000 vezes. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃.



(a)



(b)

Figura 10 — Imagens de MEV-FEG das microestruturas dos materiais de matriz austenítica com magnificação de 2.000 vezes. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B.

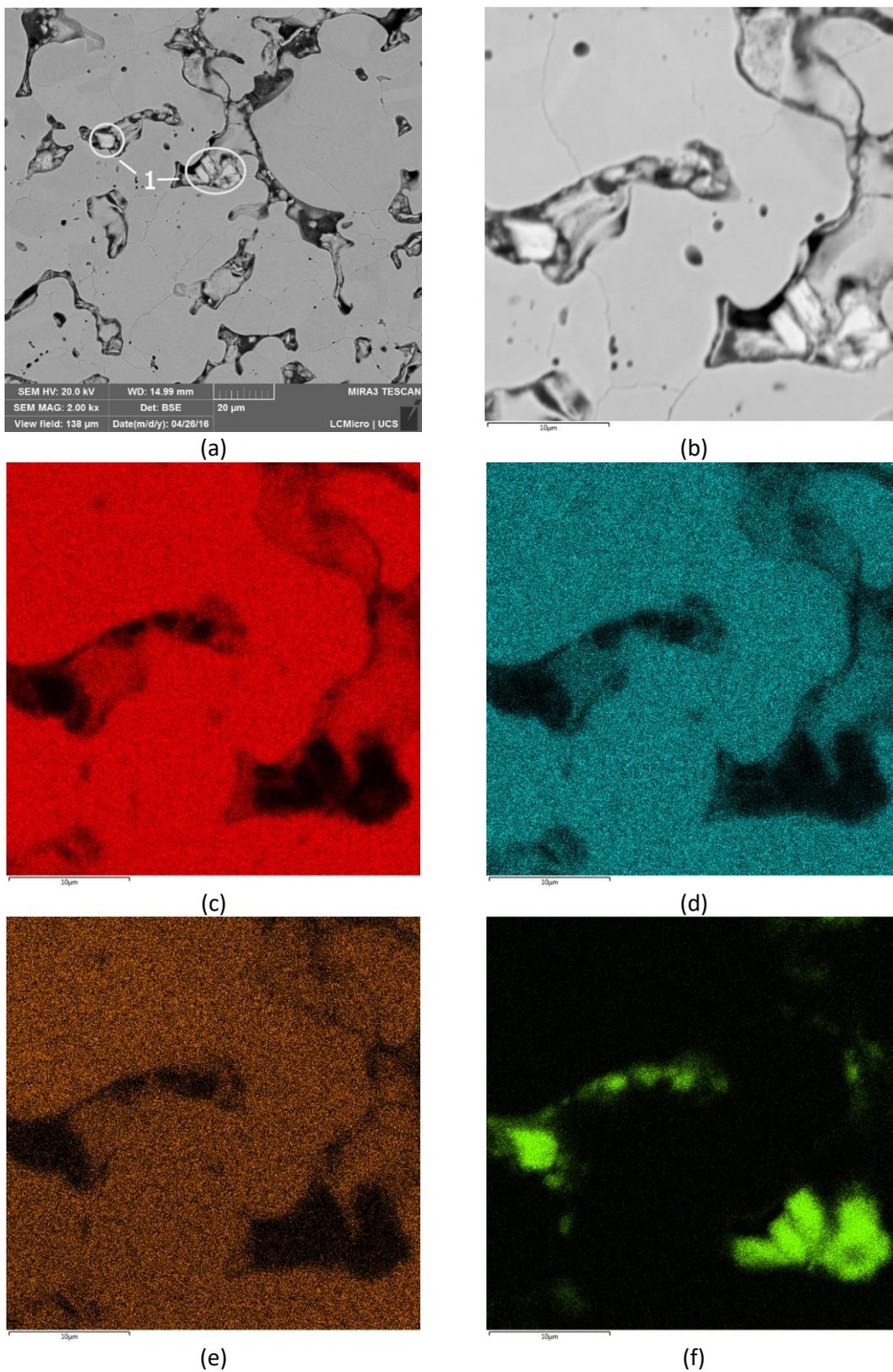


Figura 11 — (a) Imagem de MEV-FEG da microestrutura da amostra 316L-400Y₂O₃ obtidas com magnificação de 2.000 vezes e por elétrons retroespalhados. (b) Área mapeada quimicamente por EDS. (c) Fe, (d) Cr, (e) Ni e (f) Y mapeados por EDS

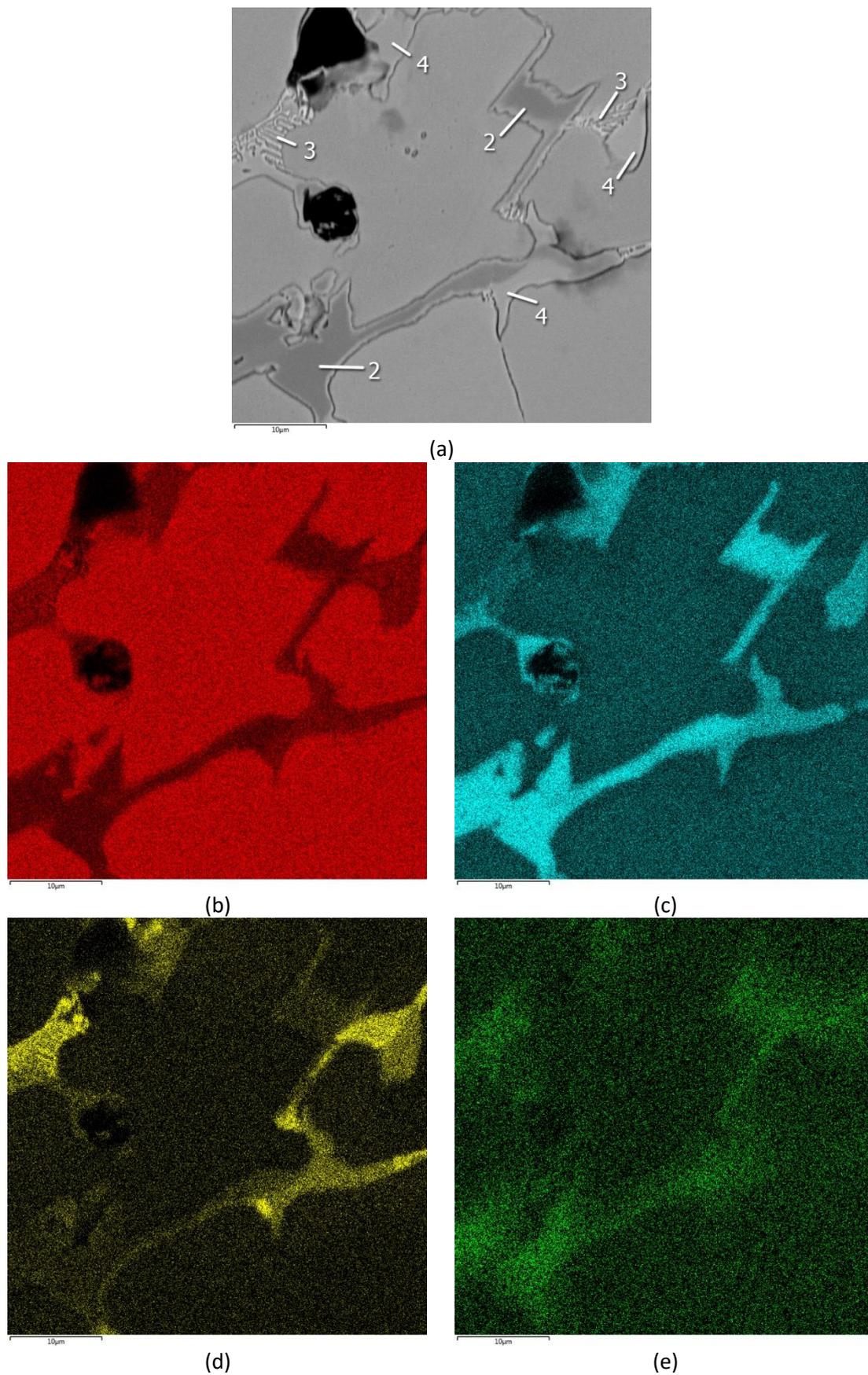


Figura 12 — Mapeamento químico por EDS da amostra 316L-8006B. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) B

A Figura 13 mostra uma fase fina (fase 5) ao longo dos contornos de grão das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B, a qual pode ser um carboneto M₂₃C₆ e/ou um boreto. Assim sendo, caso seja um carboneto, o boro da amostra 316L-8006B pode se dissolver nessa fase. Inclusive, o boro pode acentuar a precipitação intergranular e transgranular de carbonetos, pois ele diminui a solubilidade de carbono na austenita [15]. Além disso, o boro pode reagir com o carboneto e formar uma fase carbo-boreto (Cr,Fe)₂₃(C,B)₆, em aços do sistema Fe-Cr-Ni-B [52].

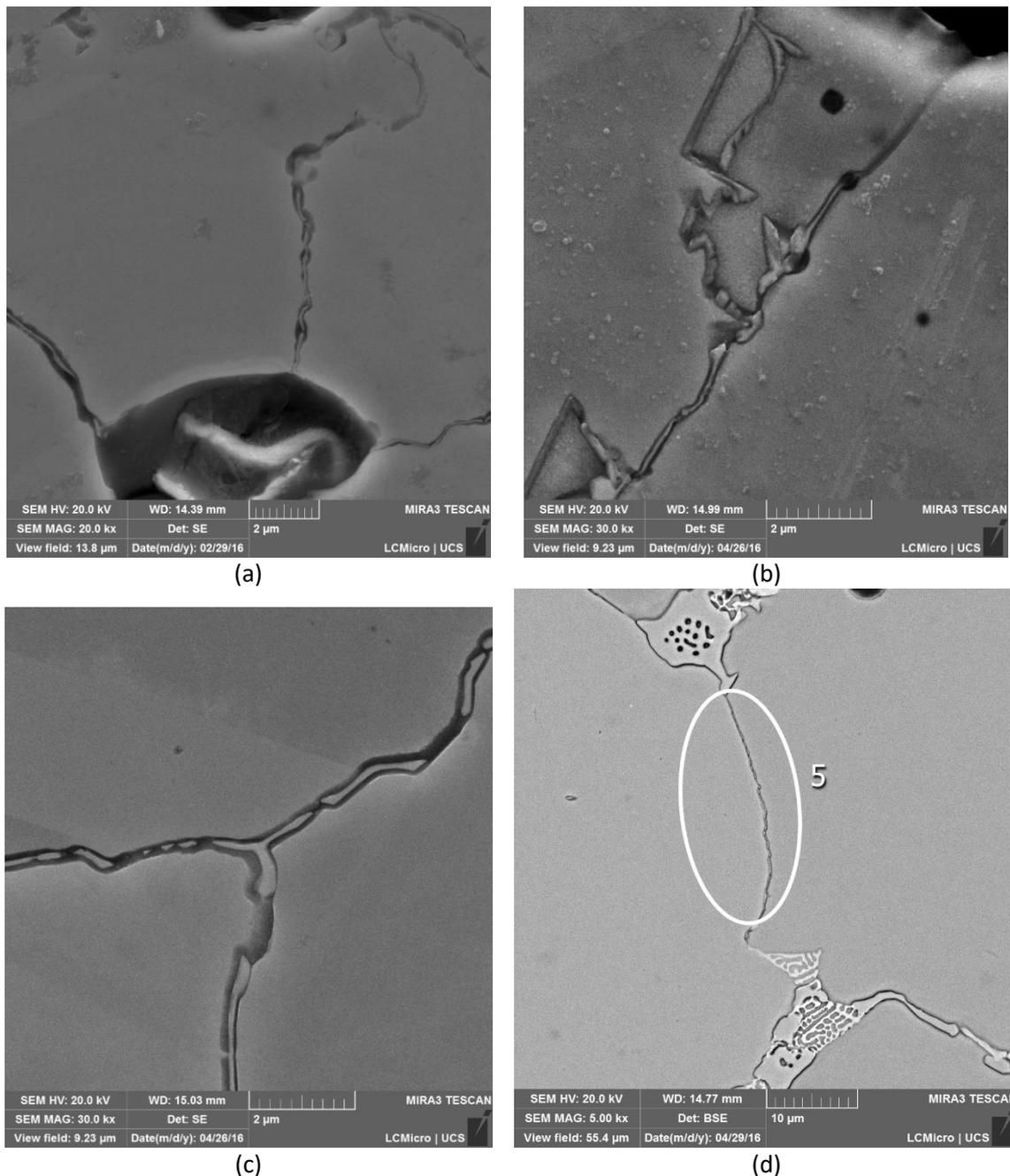


Figura 13 —Precipitado nos contornos de grão, o qual pode ser o carboneto M₂₃C₆, por MEV. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃. (c) 316L-800. (d) 316L-8006B

4.4 Fases Cristalinas

A Tabela 6 e a Figura 14 trazem os resultados da identificação das fases cristalinas formadas durante a solidificação das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B. Em todas as amostras foram identificadas a fase austenita, típica dos materiais da família das ligas Fe-Cr-Ni-Mo. A fase foi identificada ao comparar o difratograma obtido experimentalmente ao difratograma da 23-0298 da base de dados PDF e com os resultados da literatura [53]. A análise dos dados da amostra 316L-400Y₂O₃ não trouxe a identificação de nenhuma fase além da austenita e da itria, provavelmente pelo baixo teor de itria adicionada na amostra. A análise dos dados da amostra 316L-8006B permitiu identificar também o carboneto de cromo (Cr₂₃C₆), presente no contorno de grão, o qual foi mostrado na análise de microestrutura, por comparação entre a ficha 00-035-0783 da base de dados PDF e o difratograma do material. Além disso, foi possível determinar o boreto (fase 2) como sendo um boreto cristalino ortorrômbico Cr_{1,65}Fe_{0,35}B_{0,96} (ficha 00-035-1180), o qual foi também observado por Padilha e Schanz, 1980 [52]. A fase lamelar (fase 3) e a fase lisa clara (fase 4) não foram identificadas, provavelmente pela pequena quantidade que foi formada. Os dados experimentais da análise das fases cristalinas foram obtidos por difração de Raios X e discutidos por Figueiredo, 2010 [39], e Peruzzo, 2014 [40].

Shengqiang et al. (2011) investigaram a microestrutura do aço 18% p Cr-4% p Ni-1% Mo-3,5% p B-0,27% p C. Os autores analisaram imagens por TEM e confirmaram que os boretos ricos em Cr e Mo em suas amostras são Fe_(1,35-136)-Cr_(0,92-1,05)-B_{0,96} e Fe_(0,73)-Cr_(0,45)-Mo_(0,78)-B, respectivamente, os seja, do tipo M₂B [53]. Assim sendo, presume-se que a fase lamelar (fase 3) e a fase lisa clara (fase 4) sejam um boreto M₂B (M=Fe,Cr,Mo) com diferentes estequiometrias.

Tabela 6 — Fases identificadas das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B

Amostras	Fases
316L-400	γ-Fe
316L-400Y ₂ O ₃	γ-Fe
316L-800	γ-Fe; Cr ₂₃ C ₆
316L-8006B	γ-Fe; Cr ₂₃ C ₆ ; Cr _{1,65} Fe _{0,35} B _{0,96}

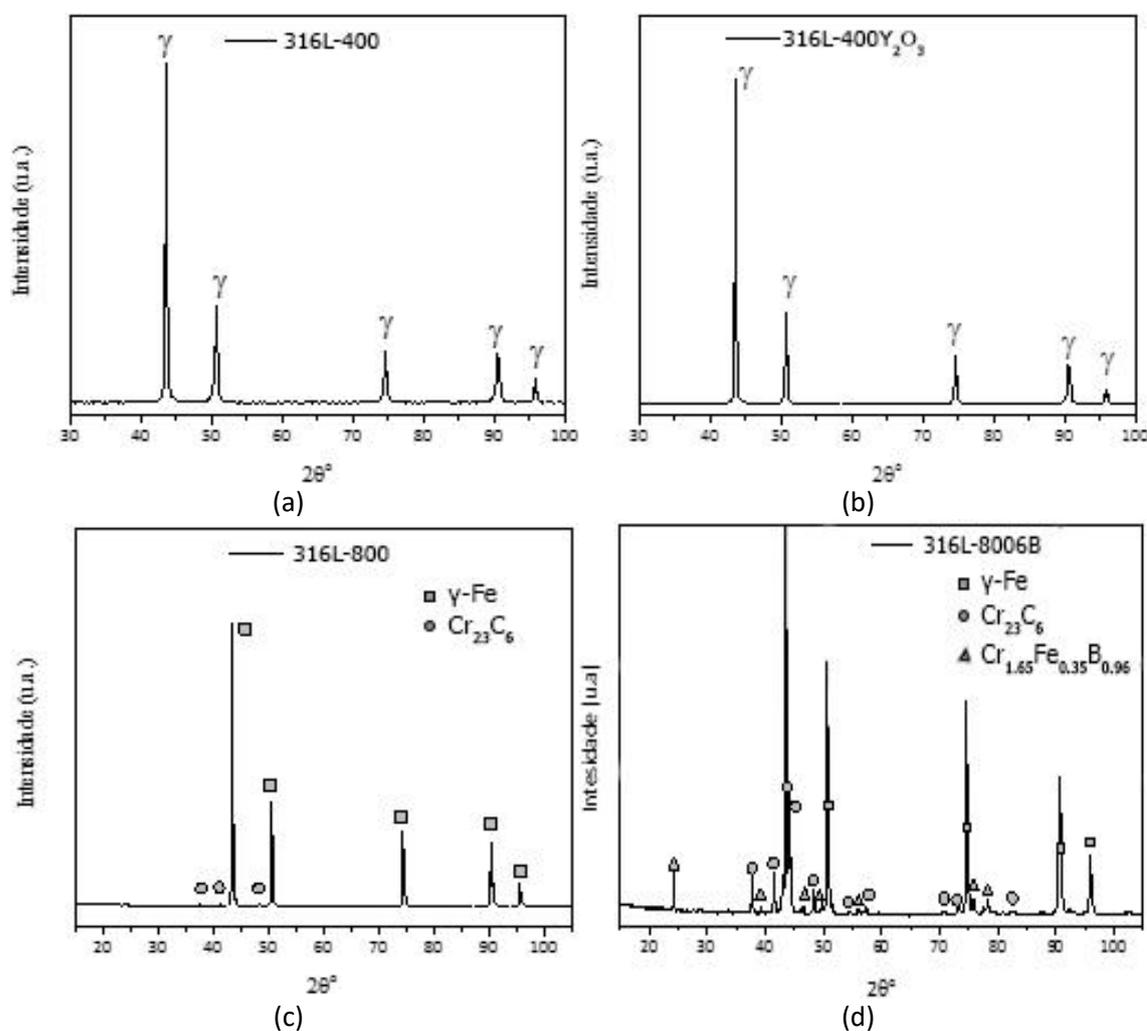


Figura 14 —Difratogramas das amostras (a) 316L-400, (b) 316L-400Y₂O₃, (c) 316L-800 e (d) 316L-8006B

4.5 Densidade e dureza

A densidade e a microdureza das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B são apresentadas na Tabela 7. A pressão de compactação mostrou-se ser um fator importante para aumentar a densificação das amostras, como mostrado pelos resultados das amostras sem aditivos (316L-400 e 316L-800). A adição de boro também mostrou mesmo efeito, como pode ser visto pelos resultados das amostras compactadas com a mesma pressão (316L-800 e 316L-8006B). As maiores forças compressivas aplicadas nos pós durante a etapa de compactação são capazes de diminuir a porosidade do material [18, 54]. Em relação à adição de boro, durante o processo de sinterização, há formação de fase líquida durante a sinterização graças ao boro, a qual faz com que os poros sejam preenchidos por material, o que resulta em menor porosidade. Perruzo, 2014, observou que maiores temperaturas de sinterização

e maiores teores de boro favorecem o aumento da densificação de ligas Fe-Cr-Ni-Mo, no entanto geram distorções, o que requer retrabalho nos produtos sinterizados [40]. A amostra com adição de itria (316L-400Y₂O₃) apresentou menor densidade que a amostra sem aditivos obtidas na mesma temperatura de sinterização (316L-400). O baixo teor de itria, a baixa temperatura de sinterização e atmosfera inerte durante a sinterização não permitem a formação de um óxido Y_xMyO (M=Fe, Cr). Chevalier, 2002, relatou a presença da fase perovskita (YCrO₃) na mistura de pós de Cr₂O₃ e de Y₂O₃, a qual foi submetida a temperaturas de 1000°C em atmosfera oxidativa por 72, 188 e 288 h [55]. A perovskita possui estrutura cristalina ortorrômbica [55] e tem uma boa interação com a matriz austenítica, o que favorece a densificação do material [36]. Sem a formação da perovskita, a itria fica isolada no material e dificulta a transferência de massa durante o processo de sinterização, o que resulta num material mais poroso. Na literatura, observa-se densidades de materiais com matriz de 316L obtidos por metalurgia do pó similares aos valores obtido nesse trabalho (densidades entre 6,6 e 7,3 g.cm⁻³, o que representa de 83 a 92% da densidade teórica) [35-37, 56].

Tabela 7 — Valores de dureza Vickers e densidade dos materiais

Amostras	Densidade (g.cm ⁻³)	Densidade (% densidade teórica)	Fase	Dureza Vickers (HV)
316L-400	6,70 ± 0,01 ¹	83,75	Austenita	185,3 ± 6,4
316L-400Y ₂ O ₃	6,49 ± 0,01 ¹	81,61	Austenita	210,1 ± 36,8
316L-800	7,15 ± 0,05 ²	88,82	Austenita	206,1 ± 17,7
			Austenita	224,4 ± 19,4
316L-8006B	7,40 ± 0,02 ²	93,15	Fase 2	1047,9 ± 331,3
			Fase 3	377,1 ± 22,6

¹ Fonte: Silva (2013) [42] | ² Fonte: Peruzzo (2014) [40]

Os valores da microdureza apontaram que a adição de aditivos resultou num material com menor dureza, no caso da amostra 316L-400, e com maior dureza, no caso da amostra 316L-8006B. A dureza da amostra 316L-400 pode ser explicada pela alta porosidade do material. Poros atuam como concentradores de tensão e, conseqüentemente, favorecem a deformação plástica do material. A itria adicionada na composição da liga, amostra 316L-400Y₂O₃, atuou como agente endurecedor, o que

aumentou a dureza da matriz do material em comparação à matriz do material da amostra sem itria. A dureza da amostra 316L-8006B pode ser explicada pela melhor densificação do material e pela presença de fases duras (boretos).

4.6 Comportamento tribológico

4.6.1 Coeficiente de atrito e coeficiente de desgaste específico

Com os ensaios de deslizamentos obteve-se a evolução do coeficiente de atrito das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B ao longo do ensaio (Figura 15). Observou-se um rápido aumento do coeficiente de atrito de todas as amostras em poucos segundos de ensaio (entre 100 e 500 s), seguido por um aumento menos intenso, até a estabilização aos 2500 s aproximadamente. O período inicial é comumente chamado de período de assentamento (*running-in*), e o subsequente de período estacionário (*steady state*).

Para calcular o valor do coeficiente de atrito médio de cada material a partir das três repetições de ensaio, apresentados na Figura 16(a), foram utilizados os valores de atrito correspondentes ao período estacionário de cada ensaio. Observa-se que, considerando o desvio padrão, as amostras sem aditivos (316L-400 e 316L-800) e com 1% p de itria (316L-400Y₂O₃) tiveram coeficiente de atrito médio iguais e superiores ao da amostra contendo 0,6% p de boro (316L-8006B), cujo coeficiente de atrito médio foi de $0,76 \pm 0,03$. A adição de boro causou uma diminuição do coeficiente de atrito da amostra 316L-8006B de 6,17% em relação à amostra 316L-800. No entanto, esse valor é muito maior que os valores típicos da condição de lubrificação sólida, que são comumente próximo a 0,2 [23, 57, 58].

Para determinar o coeficiente de desgaste específico, foi utilizada a Equação 10, a qual correlaciona o volume de material removido por unidade de distância e carga normal. Os valores calculados são mostrados na Figura 16 (b), onde observa-se que a amostra com boro (316L-8006B) teve menor coeficiente de desgaste entre todas as amostras, indicando sua maior resistência ao desgaste por deslizamento.

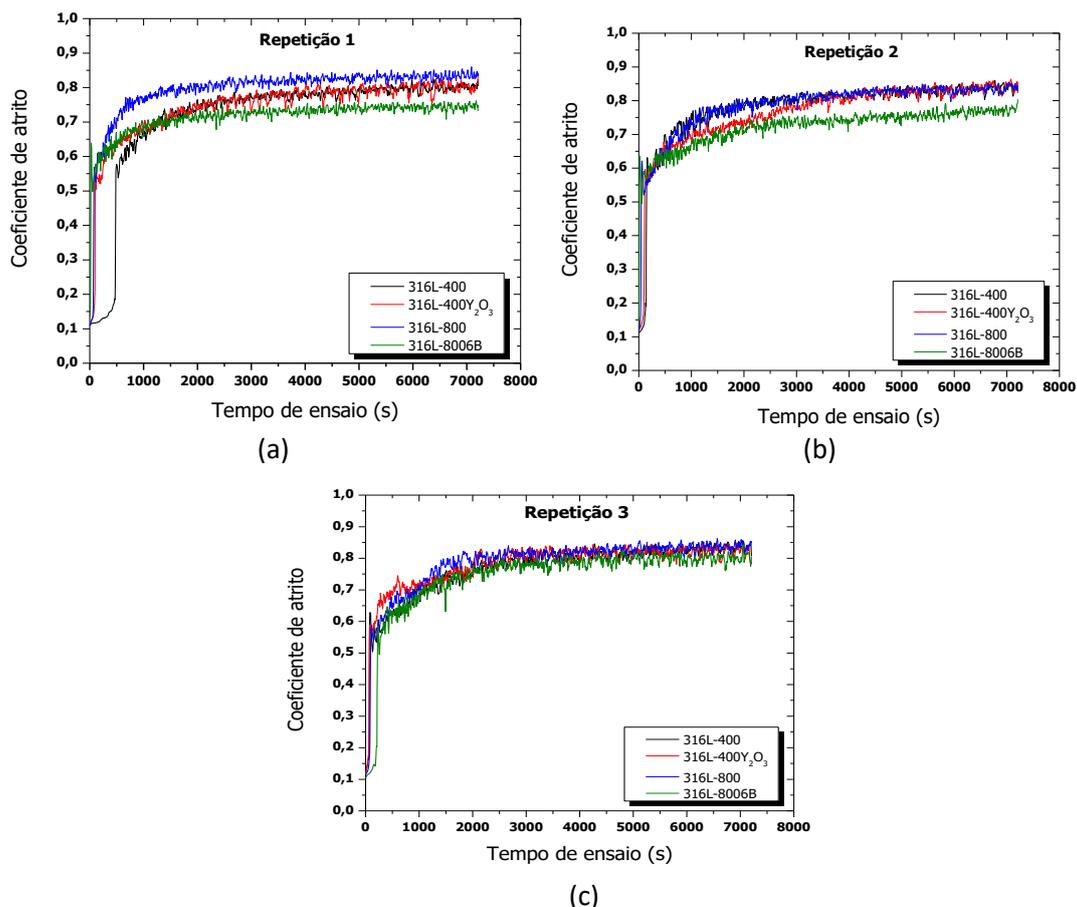
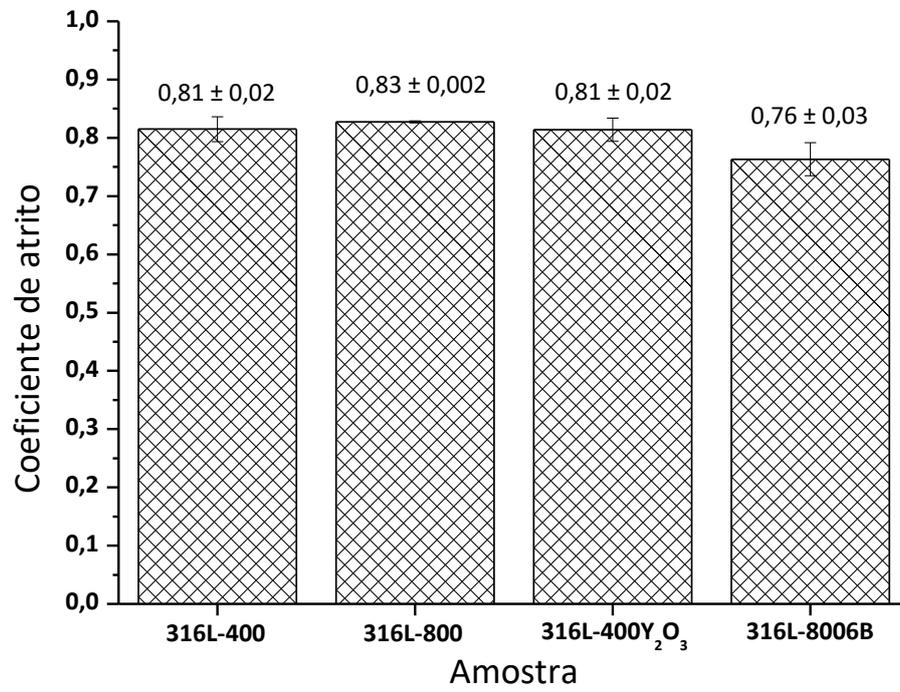


Figura 15 — Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio. (a) Repetição 1. (b) Repetição 2. (c) Repetição 3

Assim, embora não tendo ação como lubrificante sólido, o boro aumentou significativamente a resistência ao desgaste dos aços austeníticos Fe-Cr-Ni-Mo. Isso indica que os mecanismos de atrito e de desgaste atuantes no material na presença de boro foram distintos. Em relação ao atrito, o boro deve ter formado uma camada superficial (ou tribofilme) com elevada resistência ao cisalhamento, que causou um coeficiente de atrito elevado. O mesmo efeito deve ter ocorrido com as amostras com itria e sem aditivos. O comportamento favorável do desgaste das amostras contendo boro, pode ser relacionado à densificação e à microestrutura, como discutido anteriormente. Assim, a presença de boretos eutéticos na microestrutura do material da amostra 316L-8006B contribui para o endurecimento do material e conseqüentemente para melhorar a resistência ao desgaste [4].

A menor resistência ao desgaste da amostra 316L-400Y₂O₃ (Figura 16 (b)) pode ser correlacionada com sua baixa densidade, pois as partículas endurecedoras de Y₂O₃

observada nos contornos de grão e nos poros devem ter favorecido a nucleação e crescimento de trincas e, conseqüentemente, remoção de material por desgaste.



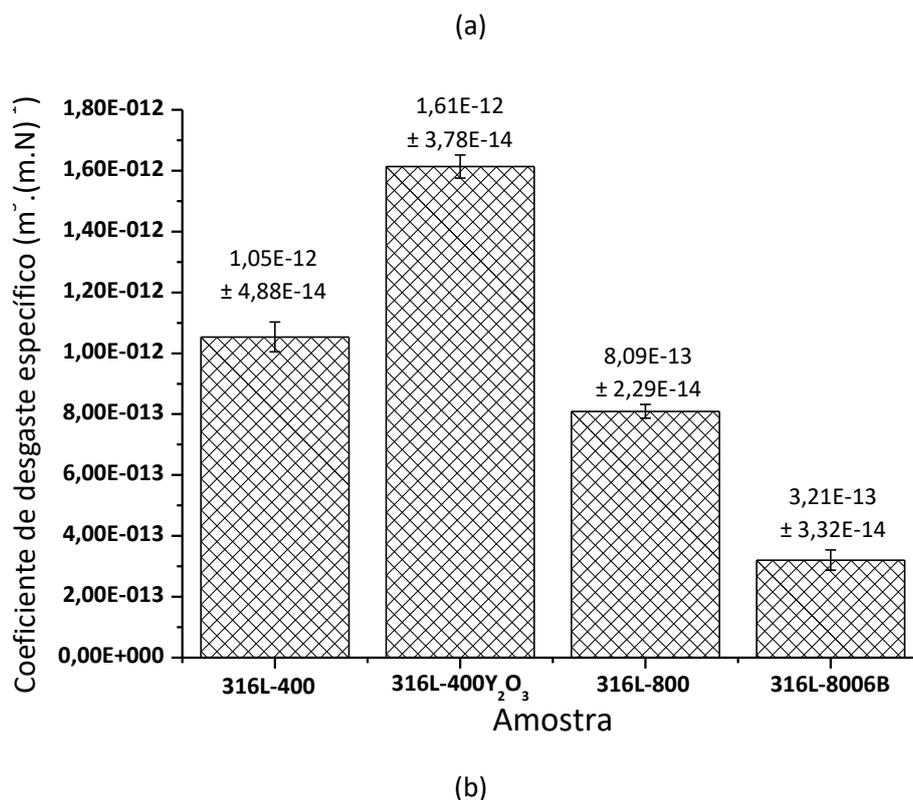


Figura 16 — Resultados dos ensaios de desgaste por deslizamento linear alternado dos materiais 316L-400, 316-800, 316L-400Y₂O₃ e 316L-8006B. (a) Coeficiente de atrito médio. (b) Coeficiente de desgaste específico

Ao analisar a Figura 16, nota-se que a composição e o processamento dos materiais com matriz de aço inoxidável austenítico não influenciam nos seus coeficientes de atrito, no entanto influenciam significativamente nos seus coeficientes de desgaste. Esse fato confirma as teorias de atrito e desgaste encontradas na literatura, as quais propõem fenômenos diferentes para atrito e para desgaste, que não são necessariamente dependentes entre si [23, 24]. Os fenômenos de atrito implicam dissipação de energia no tribossistema, através de tensão de cisalhamento presente na interface do contato. Os fenômenos de desgastes, por sua vez, são descritos pelas probabilidades de cada contato entre asperezas gerar uma partícula de desgaste num tribossistema sob níveis específicos de carga normal, velocidade tangencial, distância de deslizamento e tipo de material [23, 59]. Na literatura, é possível encontrar comportamento tribológico como o descrito acima. Archard e Hirst (1956) apontam valores para coeficiente de desgaste que variam três ordens de grandeza (de 10^{-2} a 10^{-5}) para materiais metálicos, enquanto Bowden e Tabor (1964) e Neale (1973) apontam valores para coeficiente de atrito estático que variam muito pouco (de 0,5 a 0,8) para o

mesmo grupo de materiais [60, 61]. Uma descrição detalhada dos mecanismos será abordada a seguir.

4.6.2 Mecanismos de desgaste

Pelas técnicas de MEV e de EDS analisou-se o comportamento de desgaste dos materiais submetidos aos ensaios de deslizamento alternado. As Figura 17 a Figura 19 mostram as trilhas de desgaste das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B, as quais são o corpo do sistema, enquanto a Figura 20 e a Figura 21 mostram o desgaste sofrido pelas esferas de alumina, as quais foram usadas como contracorpo no sistema. Nota-se em ambas as superfícies desgastadas, corpo e contracorpo, características típicas de desgaste adesivo, como deformação plástica e partículas aderidas. Na trilha de desgaste dos corpos, nota-se também a presença de riscos de abrasão. A deformação plástica e os riscos devem ter sido produzidos por partículas de desgaste retidas na interface e endurecidas por encruamento. O desgaste por adesão caracteriza-se pela transferência dessas partículas. Em outras palavras, as partículas de desgaste são uma mistura de fragmentos de material removido, que foram submetidas a tensões interfaciais trativas e compreensivas, as quais responsáveis pelo encruamento e, conseqüentemente, endurecimento dos agregados de partículas de desgaste [23, 24, 26]. Esse tipo de desgaste é de aços inoxidáveis austeníticos forjados, como visto no estudo de Yang (1985) [62]. Além do desgaste adesivo, as superfícies também sofreram desgaste por reação triboquímica, visto que as superfícies ficaram cobertas por um filme (ou tribocamada) [23, 24, 26]. A natureza das tribocamadas foram estudadas por análise de EDS, que apontaram a provável formação de óxidos por toda a extensão das superfícies desgastadas, tanto para os corpos (Figura 22 a Figura 25), quanto para os contracorpos. Devido aos altos valores do coeficiente de atrito obtidos para as amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B, presumiu-se que as tribocamadas eram frágeis e tinham pouca aderência as superfícies em contato, as quais são características indesejadas para uma tribocamada que atue como lubrificante sólido.

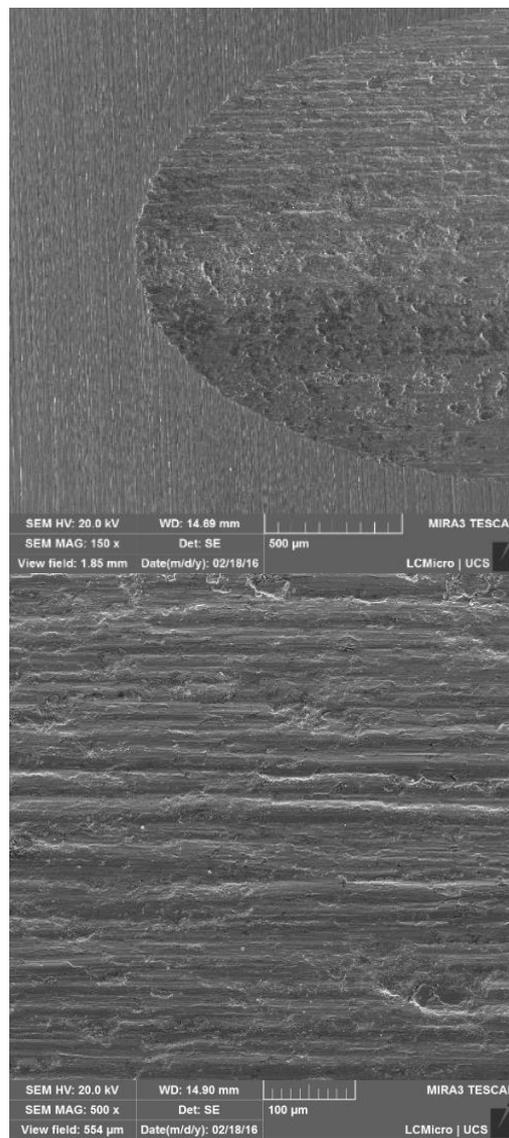
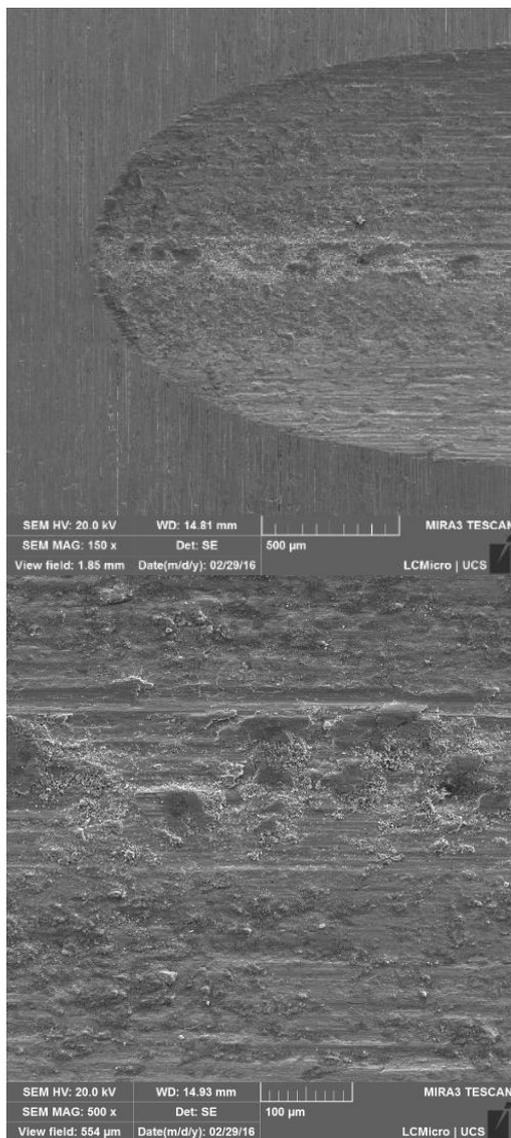
Vardavoulias et al. (1996) mostraram em seu estudo que a adição de itria na composição do aço 316L aumentou, embora com uma pequena variação, o coeficiente de atrito do material, o que indica que a itria, mesmo adicionada com um agente

endurecedor, não atua como um lubrificante sólido [38]. No entanto, o estudo dos autores aponta que a adição de itria aumentam a resistência ao desgaste do material, justamente ao contrário no que acontece neste trabalho. Os valores obtidos tanto o coeficiente de atrito, quanto para o coeficiente de desgaste específico obtidos no estudo dos autores foram menores que os obtidos nesse trabalho, devido à adição de um ativador de sinterização no material, o que favoreceu a densificação do material. Além disso, Vardavoulias et al. (1956) apresentar imagens obtidas por MEV, as quais também mostram características de desgaste adesivo nas superfícies dos materiais [38].

A seguir, apresentam-se as imagens de MEV (Figura 26 e Figura 27) das superfícies resultantes dos ensaios de deslizamento unidirecional com um ciclo, os quais foram realizados com o intuito de compreender o efeito dos microconstituintes, precipitados de itria, carbonetos de cromo e boretos, no coeficiente de desgaste dos materiais (Figura 16 (b)). É visível que a carga aplicada durante o ensaio foi o suficiente para deformar plasticamente a superfície das amostras 316L-400, 316L-400Y₂O₃, 316L-800 e 316L-8006B. Em todas as amostras a fase austenítica foi riscada, enquanto as partículas de itria, na amostra 316L-400Y₂O₃ (Figura 26 (b)), as fases 2 e 3 (boretos), na amostra 316L-8006B (Figura 27 (b)), e os carbonetos (Figura 28) não foram riscados, devido as suas altas durezas (Tabela 7). A Figura 29 exibe um poro contendo partículas de itria que foram parcialmente removidas devido a um esforço mecânico produzido durante a preparação metalográfica da amostra ou no ensaio de deslizamento unidirecional com um ciclo. As partículas de itria, por não terem uma boa adesão com a matriz austenítica, podem ser removidas dos contornos de grãos e atuar com uma partícula de desgaste. Essas evidências explicariam a menor resistência ao desgaste da amostra 316L-400Y₂O₃ e a maior resistência ao desgaste da amostra 316L-8006B (Figura 16 (b)).

A adição de boro e de itria em aços inoxidáveis austeníticos Fe-Cr-Ni-Mo alterou as propriedades tribológicas e a microestrutura dos materiais. O boro permitiu a obtenção de um material menos poroso, mais duro e com melhor resistência ao desgaste. Esses efeitos se devem a capacidade de o boro criar fase líquida durante a sinterização, a qual garante o melhor preenchimento dos poros e a precipitação de fases duras nos contornos de grão. A itria, por sua vez, permitiu a obtenção de um material com fase mais dura, mas com baixa resistência ao desgaste e densificação. Esses efeitos

se devem, provavelmente, a falta de interação das partículas de itria com a matriz, as quais podem ser removidas devido a algum esforço mecânico e atuar como partícula de desgaste. No entanto, a itria, combinada com algum ativador de sinterização, é capaz de aumentar a resistência ao desgaste e a densificação do material, como mostrado por Vardavoulis (1996).



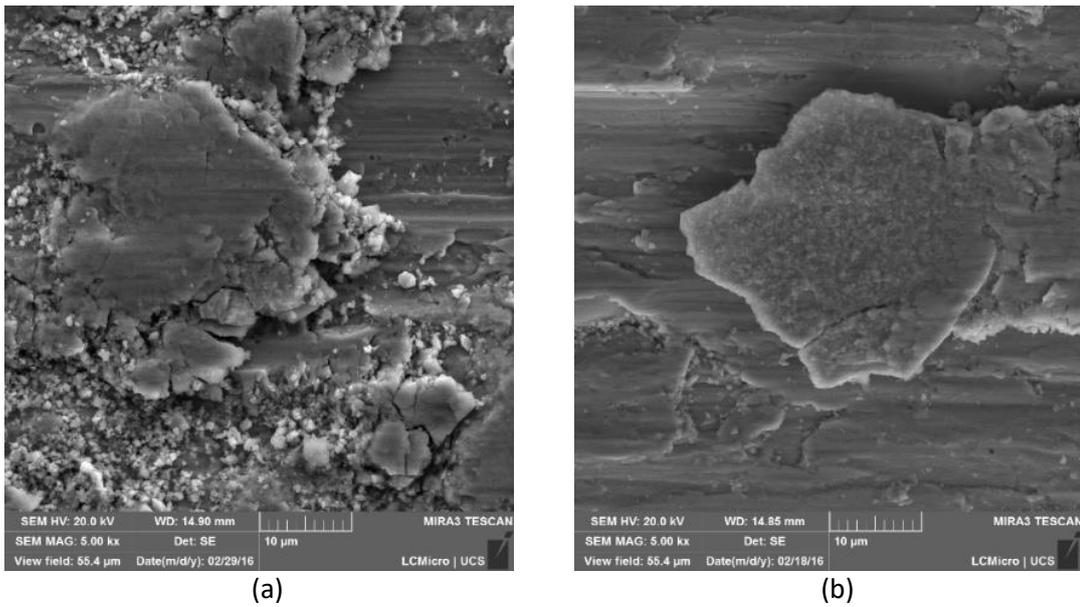
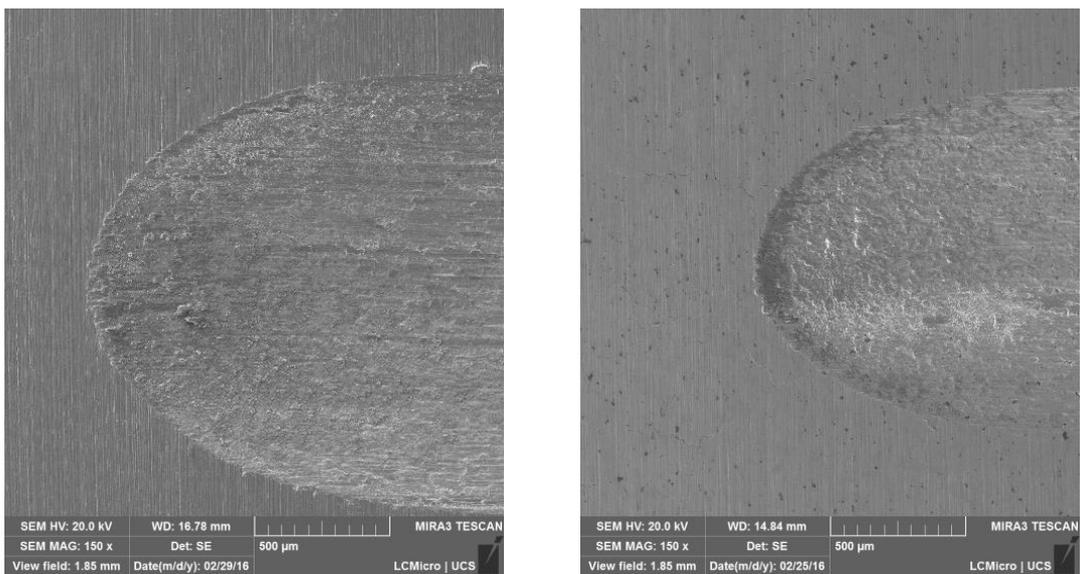
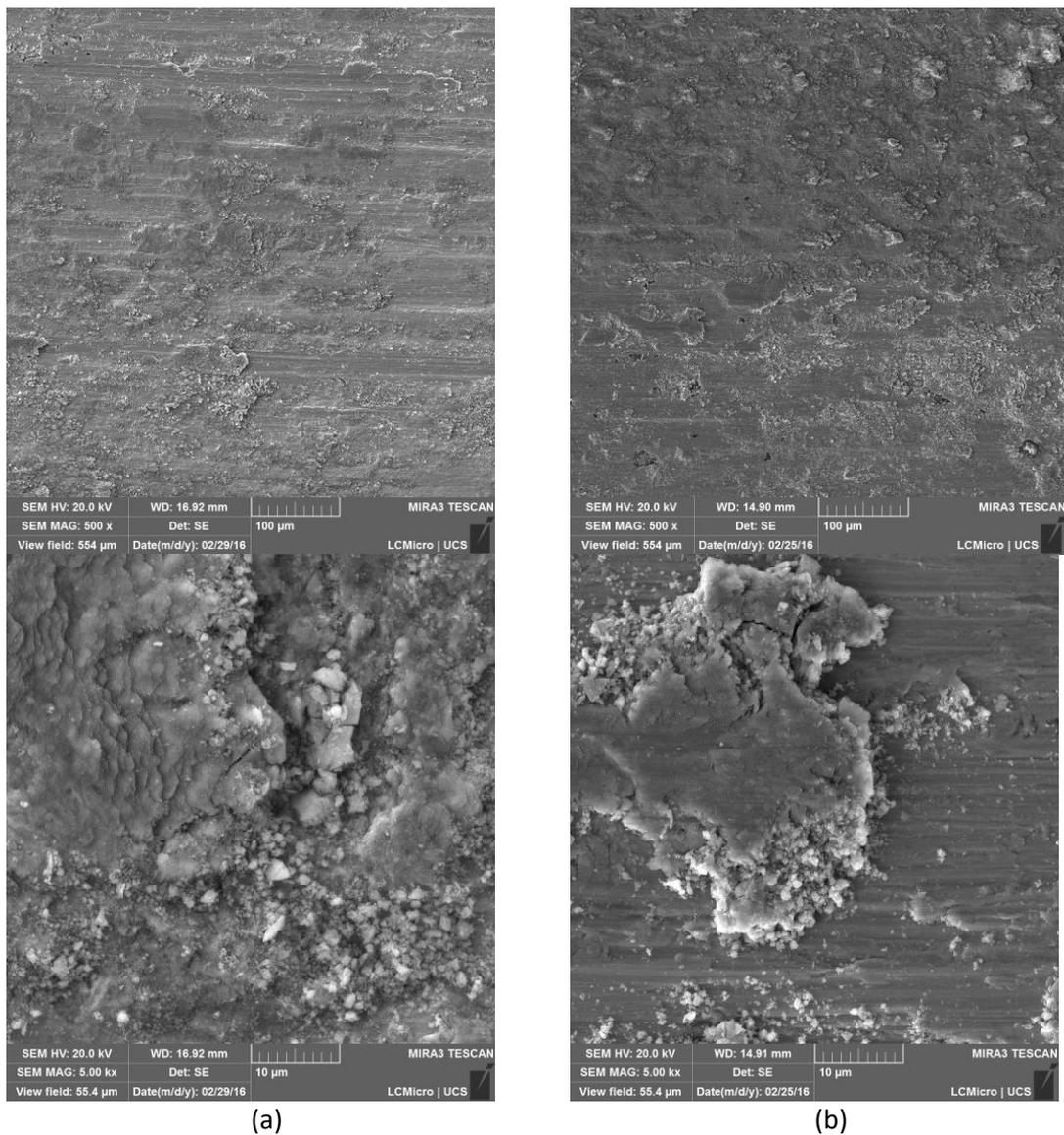


Figura 17 — Imagens de MEV em diferentes ampliações das superfícies dos discos após ensaios de desgaste por deslizamento alternado contra esferas de alumina. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃





(a)

(b)

Figura 18 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies dos discos após ensaios de desgaste por deslizamento alternativo contra esferas de alumina. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B

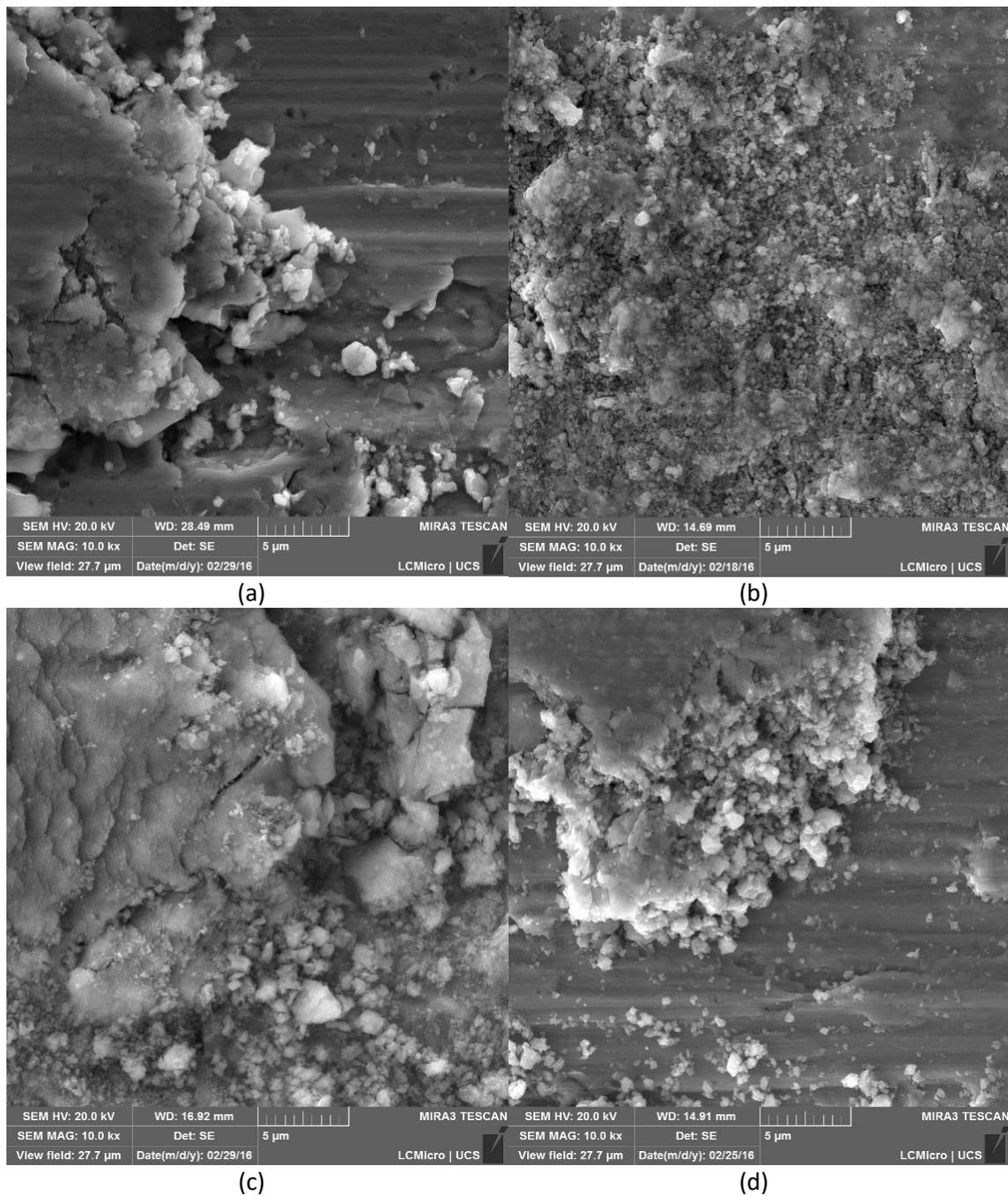


Figura 19 — Imagens de MEV mostrando detalhes característicos das trilhas de desgaste.
 (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃. (c) 316L-800. (d) 316L-8006B

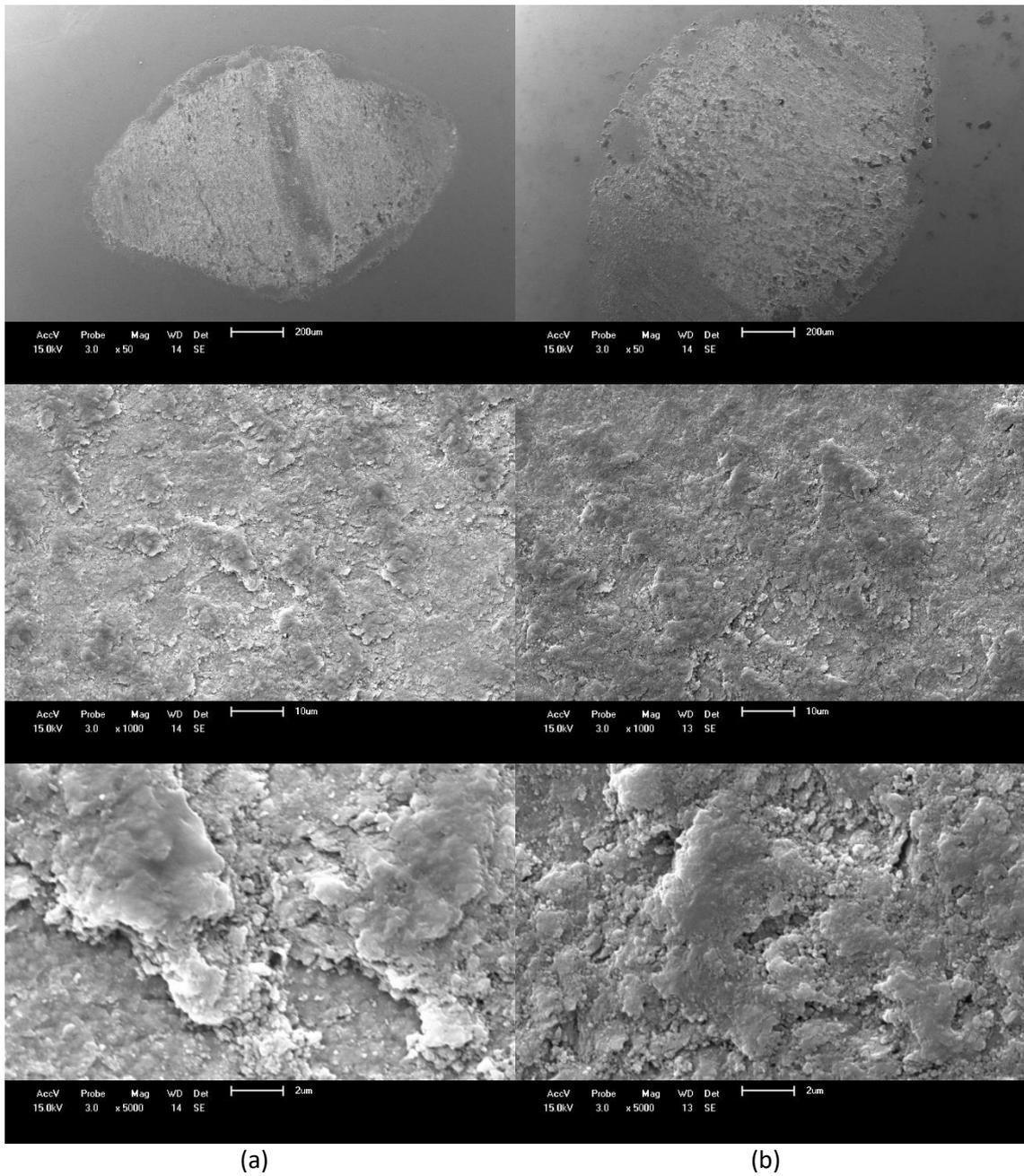


Figura 20 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies das esferas de alumina após ensaios de desgaste por deslizamento alternado. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃

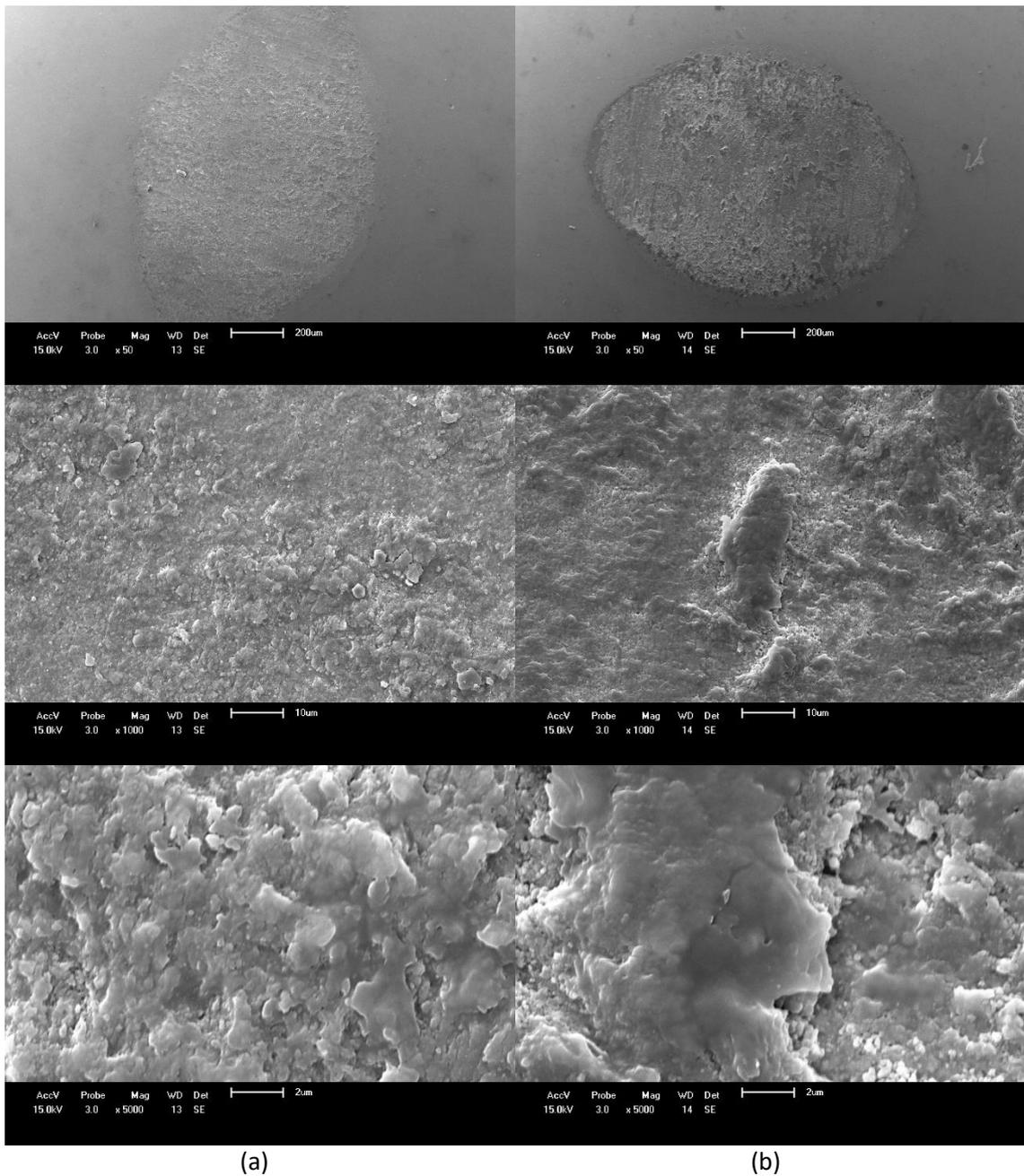


Figura 21 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies das esferas de alumina após ensaios de desgaste por deslizamento alternado. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B

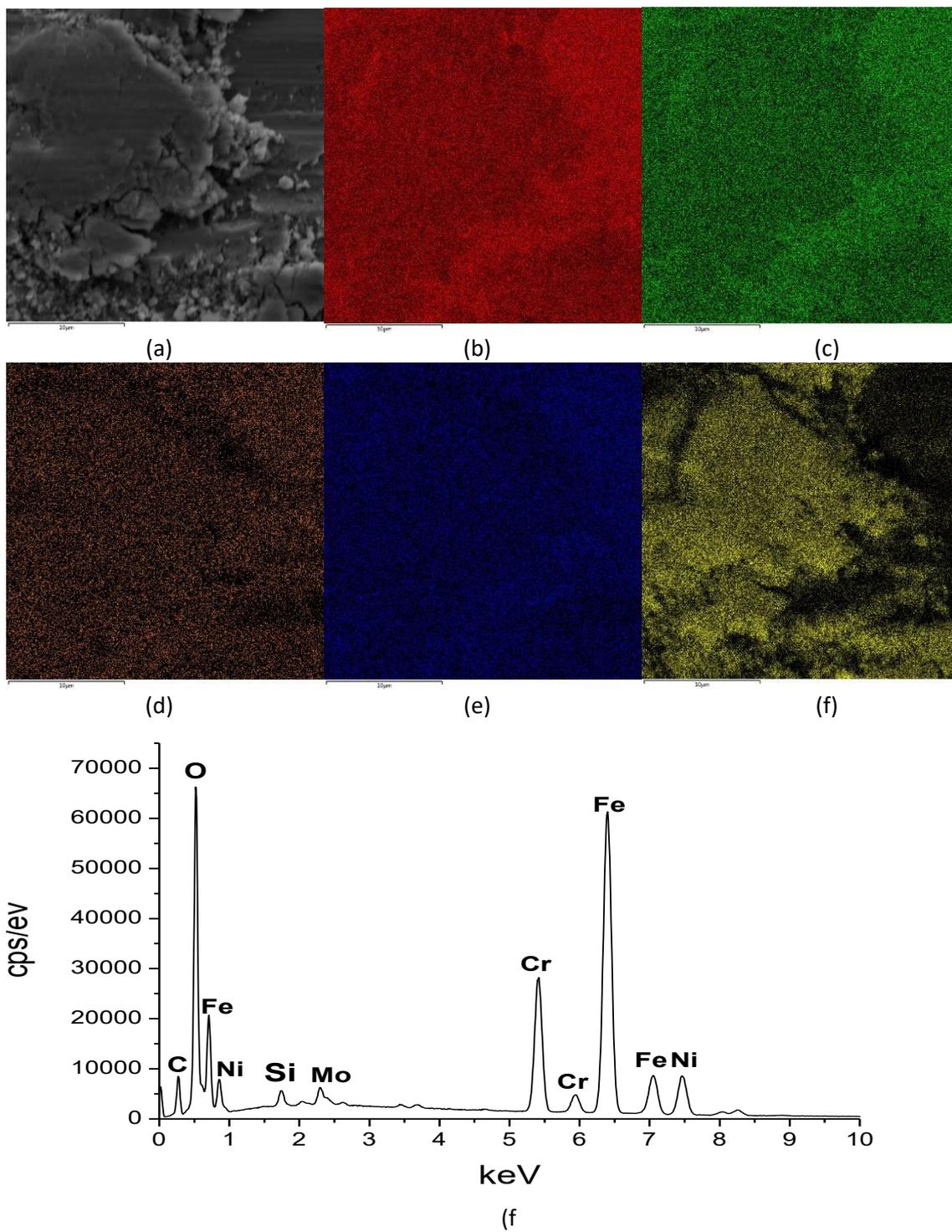


Figura 22 — Mapeamento e espectro químico por EDS da amostra 316L-400. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) Ni. (f) O

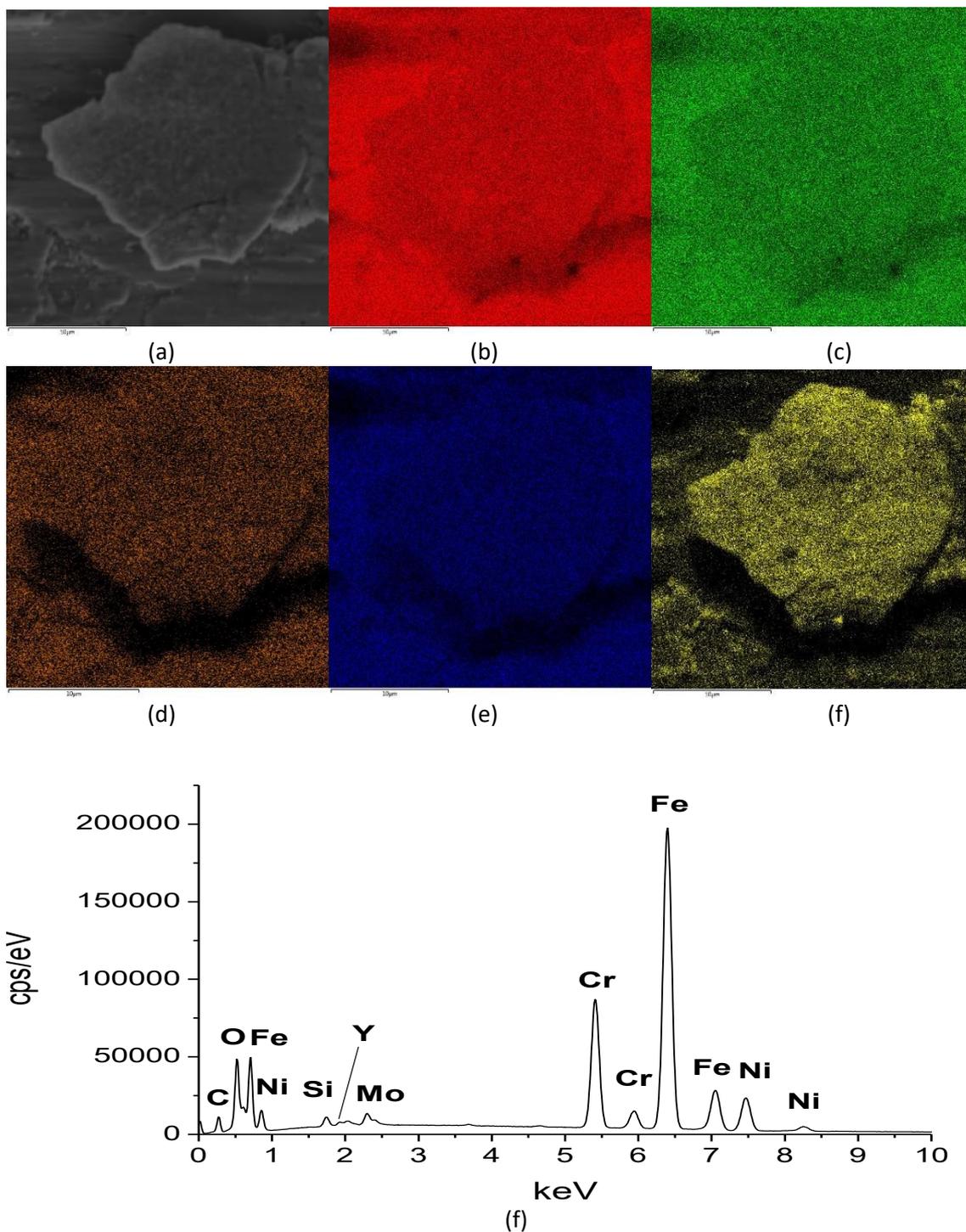


Figura 23 — Mapeamento e espectro químico por EDS da amostra 316L-400Y₂O₃. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) Ni. (f) O

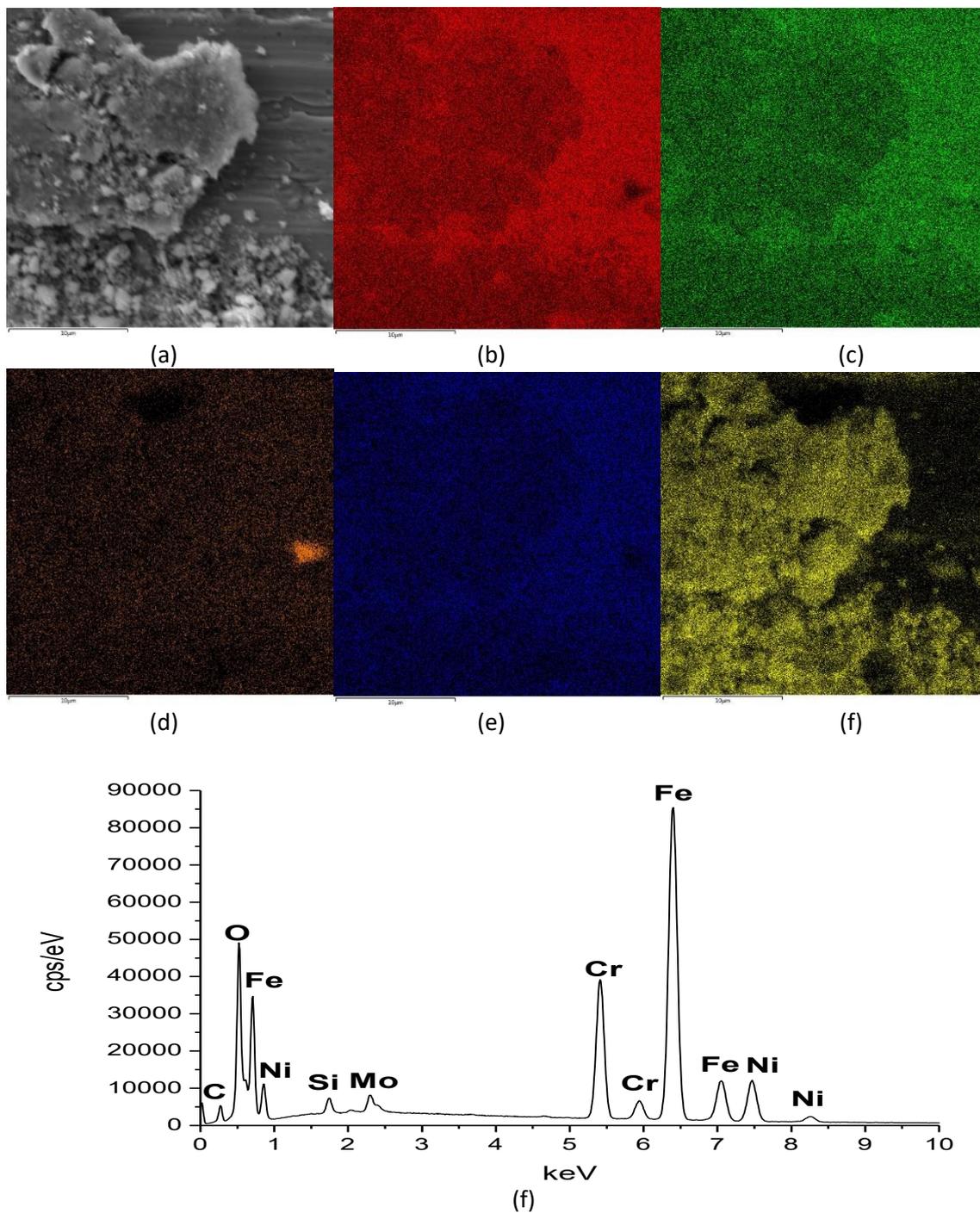


Figura 24 — Mapeamento e espectro químico por EDS da amostra 316L-800. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) Ni. (f) O

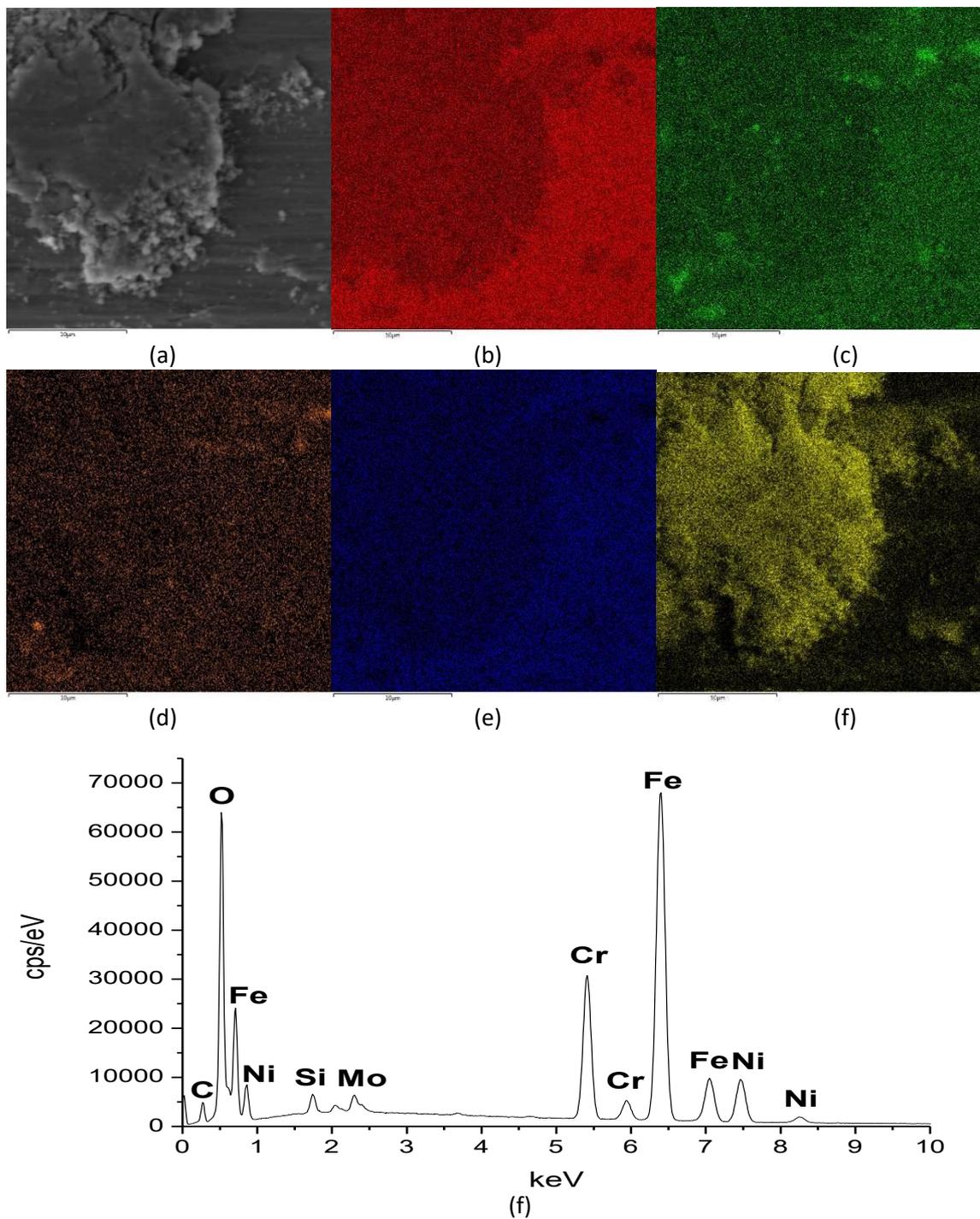


Figura 25 — Mapeamento e espectro químico por EDS da amostra 316L-8006B. (a) Área mapeada. (b) Fe. (c) Cr. (d) Mo. (e) Ni. (f) O

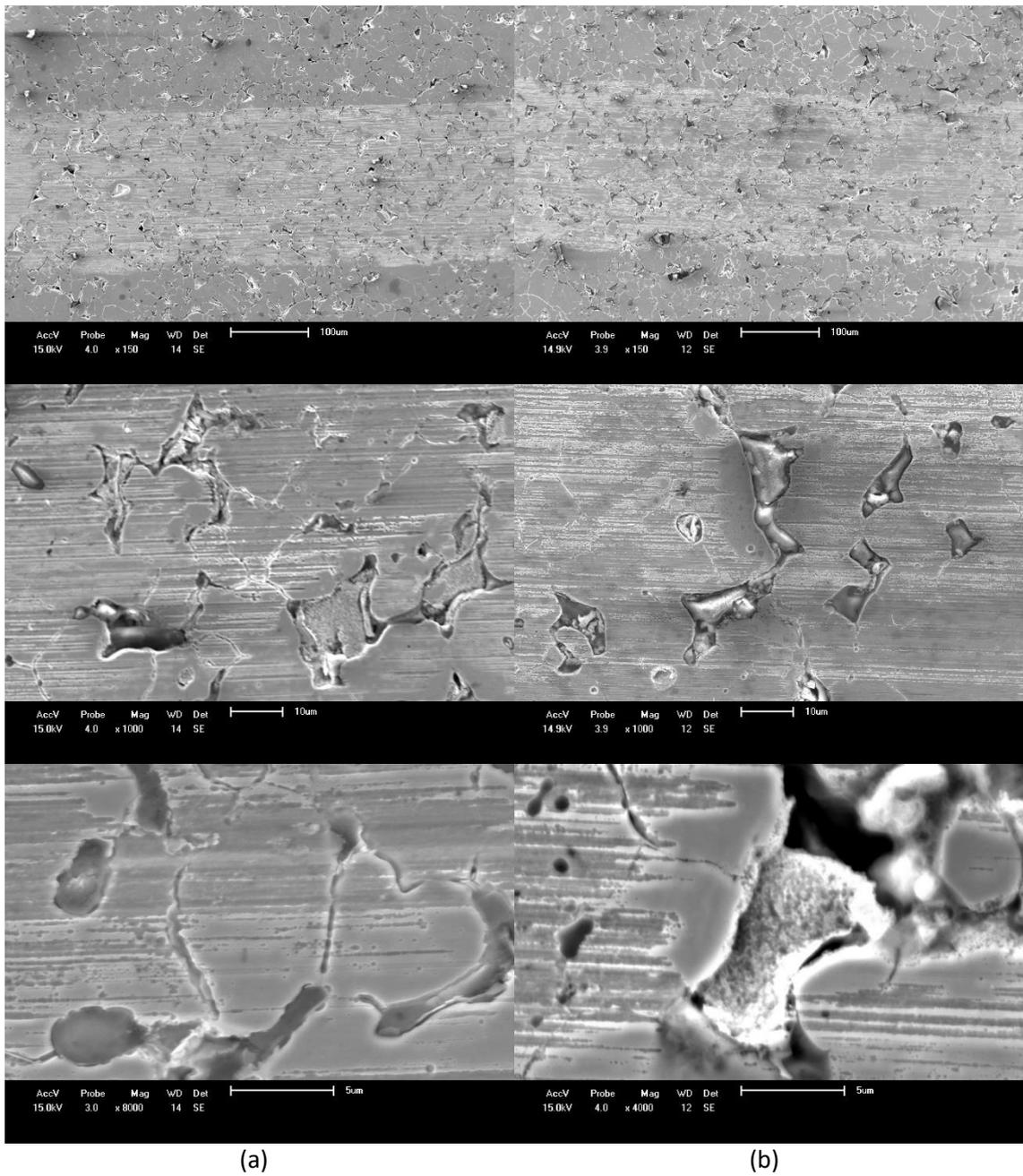


Figura 26 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies das amostras após ensaio de riscamento contra de carbeto de silício. (a) 316L-400. (b) 316L-400Y₂O₃

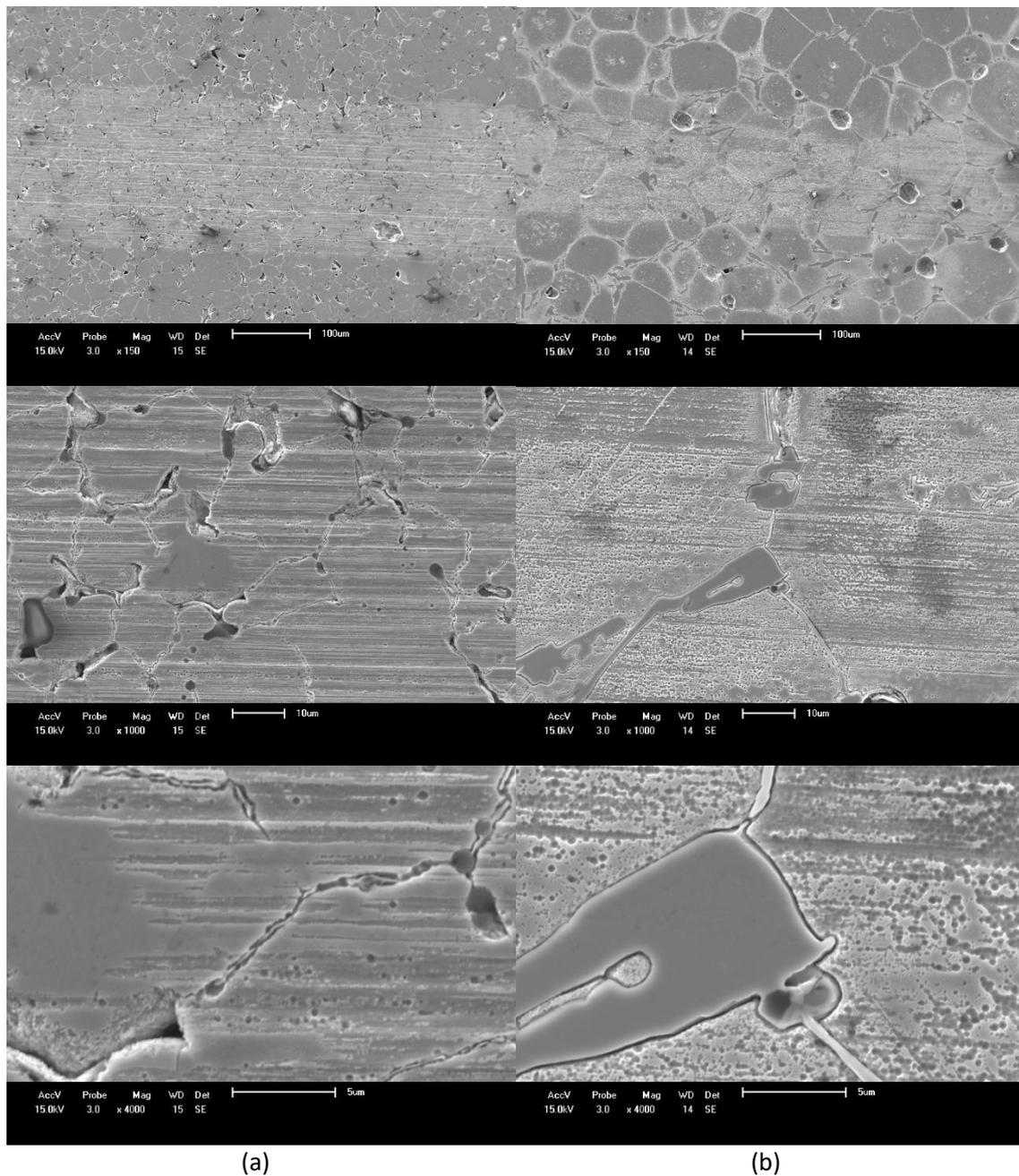


Figura 27 — Imagens de MEV em diferentes magnificações das superfícies das amostras após ensaio de riscamento contra de carbeto de silício. (a) 316L-800. (b) 316L-8006B

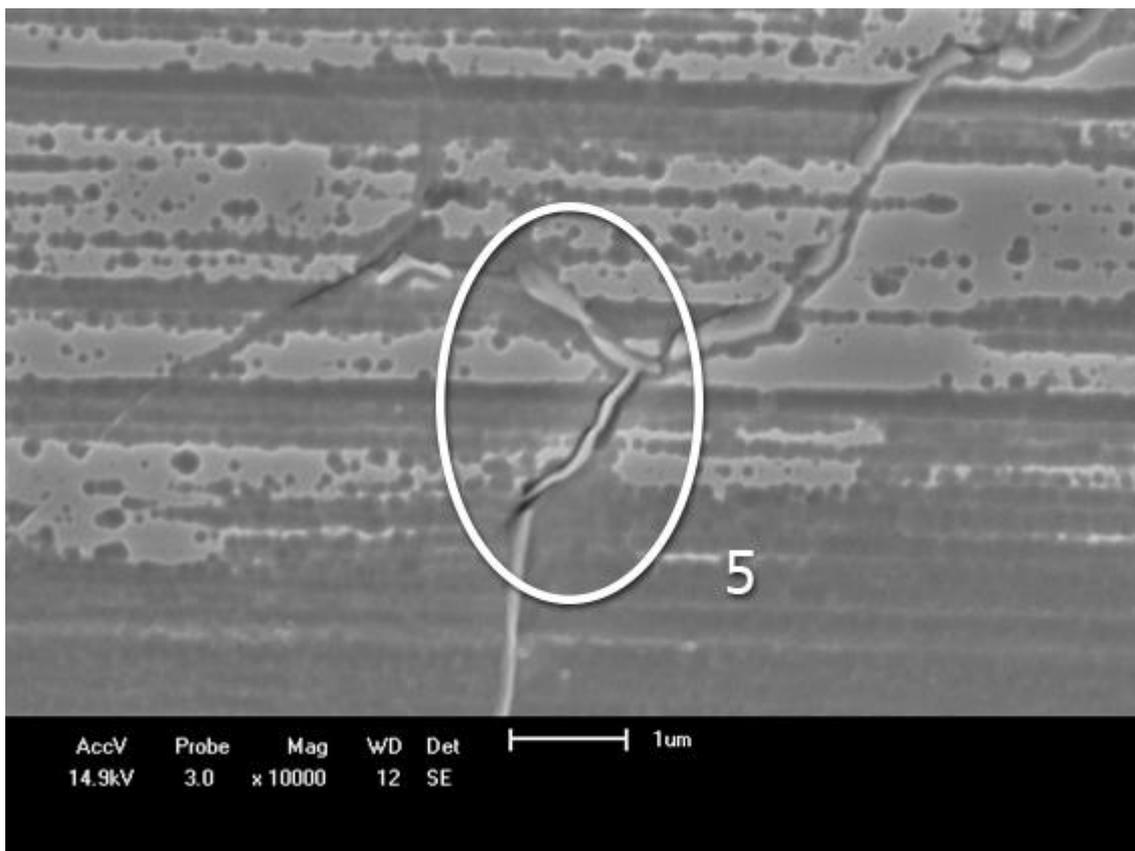


Figura 28 — Imagem de MEV que mostra carboneto no contorno de grão da amostra 316L-400Y₂O₃, o qual não foi riscado e removido durante o ensaio de riscamento.

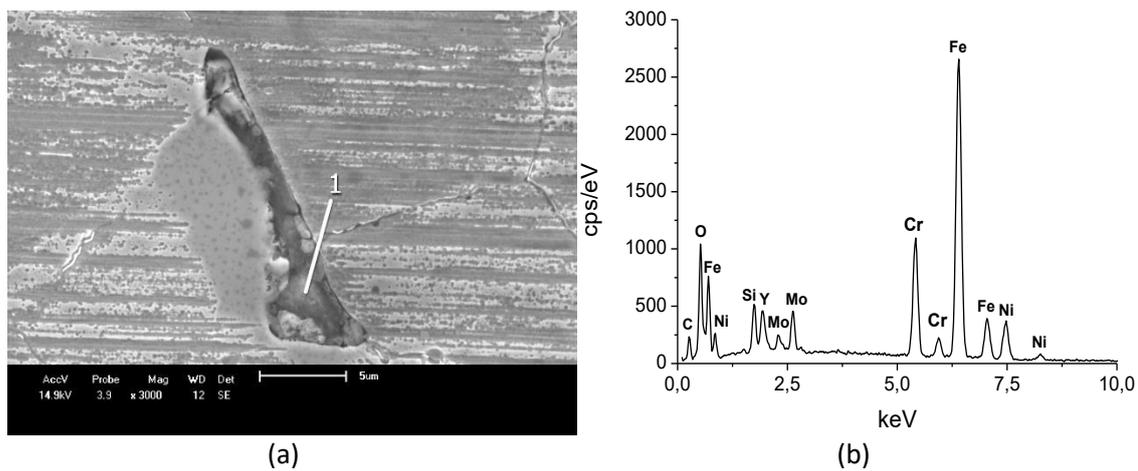


Figura 29 — (a) Imagem de MEV que mostra poro originado após partícula de itria ser parcialmente removida. (b) espectro do remanescente da partícula de itria.

5 Conclusões

A adição de boro e de itria teve influência na formação da microestrutura dos materiais durante a sua sinterização. Como efeito, a presença do boro na composição do aço inoxidável austenítico Fe-Cr-Ni-Mo favoreceu a formação de uma fase líquida durante a sinterização do material, a qual preencheu os poros e aumentou a densificação. Além disso, a fase líquida durante a solidificação transformou-se em fases duras, as quais estavam localizadas nos contornos de grão. Essas fases duras são boretos ricos em Cr ou Mo. Já as partículas de itria não aderiram à matriz austenítica do material, o que favoreceu a formação de poros.

A pressão de compactação se mostrou um fator importante para a densificação dos materiais. Os pós submetidos à maiores pressões de compactação apresentaram uma maior densidade do corpo sinterizado.

Foi possível observar que a adição de boro e de itria no aço inoxidável austenítico não contribuiu com a diminuição do coeficiente de atrito dos compósitos. No entanto, a adição desses elementos alterou os valores do coeficiente de desgaste específico, sendo que as amostras com boro apresentaram um desgaste menor e as amostras com itria apresentaram um desgaste maior se comparadas com as amostras de aço inoxidável austenítico livre desses elementos.

Os boretos possuem uma boa adesão à matriz austenítica, além de elevada dureza, o que aumenta a resistência ao desgaste do material. Além disso, esse material possui uma menor quantidade de poros, que são concentradores de tensão e, portanto, podem nuclear a formação trincas. Por sua vez, a itria não está bem aderida à matriz e pode ser removida devido a um esforço mecânico e atuar com partícula de desgaste, o que favorece o aumento do coeficiente de desgaste específico.

A adição de boro e de itria não teve efeito no coeficiente de atrito, visto que os valores obtidos após ensaio de deslizamento alternado são próximo a 0,8 para todos os materiais. Assim sendo, nem o boro, nem a itria possuem características de lubrificantes sólidos.

Os mecanismos de desgaste observados em todas as amostras, independente da microestrutura e da densificação indicam desgaste por adesão e por reação triboquímica. Esses mecanismos de desgaste são típicos para aços inoxidáveis

austeníticos. As tribocamadas formadas nas superfícies em contato durante o ensaio de deslizamento alternado possuem provavelmente sejam óxidos, devido aos altos teores de O, Cr e Fe. No entanto, esses óxidos não possuem boa adesão na superfície, o que justifica o alto coeficiente de atrito dos materiais.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Com o objetivo de melhor entender os fenômenos observados neste trabalho, sugere-se uma análise mais profunda sobre a microestrutura das amostras, sobretudo, com adição de boro. As fases lamelares e lisa clara possuem composição desconhecida, as quais podem ser investigadas por DRX em medidas a baixo ângulo.

Além disso, seria interessante verificar como as partículas de itria interagem com a matriz. O ensaio de riscamento geraria uma forte deformação plástica e poderia indicar se há arrancamento das partículas de itria durante o ensaio de deslizamento. Isso ajudaria a explicar o aumento do coeficiente de desgaste específico do material.

Análises como espectrometria Raman ou espectrometria Mössbauer permitiriam conhecer a natureza dos óxidos formados na trilha do desgaste, o que auxiliaria no entendimento do comportamento tribológico dos materiais em contato.

Realizar ensaios de deslizamento alternado com diferentes parâmetros, como velocidade de deslizamento, tempo de ensaio e carga aplicada, para verificar se existe transição de atrito e transição de desgaste.

Por fim, preparar uma amostra que contenha tanto boro, quanto itria e repetir os ensaios de caracterização. Assim, poderia ser analisado o efeito de um agente endurecedor (itria) e de um ativador de sinterização (boro) na microestrutura e nas propriedades tribológicas do material.

7 Referências Bibliográficas:

1. Bell, T., *Surface engineering of austenitic stainless steel*. Surface Engineering, 2002. **18**(6): p. 415-422.
2. Binder, C., et al., '*Fine tuned*' steels point the way to a focused future. Metal Powder Report, 2010. **65**(4): p. 29-37.
3. Ferrarese, A., Marques, G., Tomanik, E., Bruno, R. et al., *Piston ring tribological challenges on the next*. SAE International Journal of Engines, 2010. **3**: p. 85-91.
4. Uzunsoy, D., *The characterisation of PM 304 stainless steel sintered in the presence of a copper based additive*. Materials Letters, 2007. **61**(1): p. 10-15.
5. Bouaeshi, W.B. and D.Y. Li, *Effects of Y2O3 addition on microstructure, mechanical properties, electrochemical behavior, and resistance to corrosive wear of aluminum*. Tribology International, 2007. **40**(2): p. 188-199.
6. Fontalvo, G.A. and C. Mitterer, *The effect of oxide-forming alloying elements on the high temperature wear of a hot work steel*. Wear, 2005. **258**(10): p. 1491-1499.
7. Shah, F.U., S. Glavatskih, and O.N. Antzutkin, *Boron in Tribology: From Borates to Ionic Liquids*. Tribology Letters, 2013. **51**(3): p. 281-301.
8. Sliney, H.E., *Solid lubricant materials for high temperatures—a review*. Tribology International, 1982. **15**(5): p. 303-315.
9. German, R.M., *Sintering From Empirical Observations to Scientific Principles*2014, Waltham, EUA: Butterworth-Heinemann 2014. 536.
10. Iervolino, F., in *A Metalurgia do Pó – alternativa econômica com menor impacto ambiental*2009, Grupo Setorial de Metalurgia do Pó: São Paulo, Brasil. p. 37-95.
11. Enomoto, Y. and T. Yamamoto, *New materials in automotive tribology*. Tribology Letters, 1998. **5**(1): p. 13-24.
12. Tung, S.C. and M.L. McMillan, *Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future*. Tribology International, 2004. **37**(7): p. 517-536.
13. Neville, A., et al., *Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies*. Tribology International, 2007. **40**(10–12): p. 1680-1695.
14. Scopus. *Analyze Search Results*. 2016 [cited 29/05/2016].
15. Padilha, A.F. and L.C. Guedes, *Aços Inoxidáveis Austeníticos - Microestrutura e propriedades*1994, São Paulo: Hemus.
16. KOCH, S., et al., *Mechanical, chemical and tribological properties of nickel-free high nitrogen steel X13CrMnMoN18-14-3*. Materialwissenschaft und werkstofftec, 2002. **33**: p. 705-715.
17. Souza, S.A.D., *Composição Química dos Aços*1989, São Paulo. 134.
18. Davis, J.R., *ASM Specialty Handbook Stainless Steels*1994: ASM International.

19. APERAM, *Catálogo técnico aço inoxidável austenítico 316L*, 2015, APERAM.
20. Kurgan, N. and R. Varol, *Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials*. Powder Technology, 2010. **201**(3): p. 242-247.
21. Bautista, A., F. Velasco, and J. Abenojar, *Oxidation resistance of sintered stainless steels: effect of yttria additions*. Corrosion Science, 2003. **45**(6): p. 1343-1354.
22. Bushan, B., *Introduction to Tribology* 2013, New York, EUA: Wiley. 711.
23. Hutchings, I.M., *Tribology: friction and wear of engineering materials*. Vol. viii. 1992, Oxford, Inglaterra: Butterworth-Heinemann. 273.
24. Stachowiak, G.w. and A.W. Batchelor, *Engineering Tribology*. 2 ed. 2, ed. 2. Vol. 2. 2001, Boston, EUA: Butterworth-Heinemann. 744.
25. Bayer, R., *Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Revised and Expanded* 2004: Mechanical Engineering. CRC Press.
26. Gahr, K.-H.Z., *Microstructure and Wear of Materials*. 1 ed 1987: North Holland.
27. Archard, J.F., *Contact and Rubbing of Flat Surfaces*. Journal of Applied Physics, 1953. **24**(8): p. 981 - 988.
28. Hsu, K.L., T.M. Ahn, and D.A. Rigney, *Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels*. Wear, 1980. **60**(1): p. 13-37.
29. Whittle, R.D.T. and V.D. Scott, *Sliding-wear evaluation of nitrided austenitic alloys*. Metals Technology, 1984. **11**(1): p. 231-241.
30. Dokumaci, E., I. Özkan, and B. Önay, *Effect of boronizing on the cyclic oxidation of stainless steel*. Surface and Coatings Technology, 2013. **232**: p. 22-25.
31. Erdemir, A., et al., *Tribology of naturally occurring boric acid films on boron carbide*. Surface and Coatings Technology, 1996. **86–87, Part 2**: p. 507-510.
32. Hu, Z.-b., et al., *Fabrication and tribological properties of B₂O₃ as friction reducing coatings for carbon-carbon composites*. New Carbon Materials, 2007. **22**(2): p. 131-134.
33. Lavrenko, V.A. and A.F. Alexeev, *High-temperature oxidation of boron nitride*. Ceramics International, 1986. **12**(1): p. 25-31.
34. Molinari, A., et al., *Sintering Mechanisms of Boron Alloyed AISI 316L Stainless Steel*. Powder Metallurgy, 1994. **37**(2): p. 115-122.
35. Uzunsoy, D., *Investigation of dry sliding wear properties of boron doped powder metallurgy 316L stainless steel*. Materials & Design, 2010. **31**(8): p. 3896-3900.
36. Lal, S. and G.S. Upadhyaya, *Effect of Y₂O₃ addition and sintering period on the properties of P/M 316L austenitic stainless steel*. Journal of Materials Science Letters, 1987. **6**(7): p. 761-764.
37. Raja Annamalai, A., A. Upadhyaya, and D.K. Agrawal, *Effect of heating mode and Y₂O₃ addition on electrochemical response on austenitic and ferritic stainless steels*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2015. **50**(2): p. 91-102.

38. Vardavoulias, M., et al., *Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing Al₂O₃ and Y₂O₃ particles*. Tribology International, 1996. **29**(6): p. 499-506.
39. Figueiredo, L., *Influência Da Adição De Y₂O₃ Na Resistência À Oxidação Do Aço Inoxidável AISI 316L*, in *Departamento de Engenharia Mecânica*2009, Universidade De São Paulo Escola Politécnica: São Paulo, Brasil.
40. Peruzzo, M., *Influência da adição do boro na microestrutura, resistência ao desgaste e à oxidação do aço inoxidável austenítico 316L sinterizado*, in *Engenharia de Materiais*2014, Universidade de Caxias do Sul. p. 113.
41. ABNT, in *Materiais metálicos - Ensaio de dureza Vicker. Parte 1: Método de de ensaio*2008, Associação Brasileira de Normas Técnicas. p. 22.
42. Silva, D.C.d., *Caracterização microestrutural e mecânica do aço austenítico 316L sinterizado com adição de ítria e nitretado a plasma*, in *Engenharia de Materiais*2013, Univesidade de Caxias do Sul. p. 77.
43. Dayah, M. *Dynamic Periodic Table*. 1997 [cited 2016 10 de maio]; Available from: <http://www.ptable.com>.
44. ASTM, *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*, 2010, ASTM International.
45. Johnson, K.L., *Contact Mechanics*. 1 ed1985, Cambridge University, U.K: Cambridge University Press.
46. PADILHA, A.F. and P.R. RIOS, *Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels*. ISIJ International, 2002. **42**: p. 325-337.
47. German, R.M., *Sintering Theory and Practice*1996, New York, EUA: Wiley. 550.
48. Sarasola, M., T. Gómez-Acebo, and F. Castro, *Microstructural development during liquid phase sintering of Fe and Fe–Mo alloys containing elemental boron additions*. Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): p. 59-67.
49. Sarasola, M., T. Gómez-Acebo, and F. Castro, *Liquid generation during sintering of Fe–3.5%Mo powder compacts with elemental boron additions*. Acta Materialia, 2004. **52**(15): p. 4615-4622.
50. Bollina, R., *In situ evaluation of supersolidus liquid phase sintering phenomena of stainless steel 316L: densification and distortion*, 2005, The Pennsylvania State University The Graduate School: Pennsylvania.
51. Molinari, A., J. Kazior, and G. Straffelini, *Investigation of liquid-phase sintering by image analysis*. Materials Characterization, 1995. **34**(4): p. 271-276.
52. Padilha, A.F. and G. Schanz, *Precipitation of a boride phase in 15% Cr–15% Ni–Mo–Ti–B austenitic stainless steel (DIN 1.4970)*. Journal of Nuclear Materials, 1980. **95**(3): p. 229-238.
53. Ma, S., et al., *Microstructure and crystallography of borides and secondary precipitation in 18 wt.% Cr–4 wt.% Ni–1 wt.% Mo–3.5 wt.% B–0.27 wt.% C steel*. Acta Materialia, 2012. **60**(3): p. 831-843.
54. Orlandi, J., M. Carvalho, and R. Pegorer, in *A Metalurgia do Pó – alternativa econômica com menor impacto ambiental*2009, Grupo Setorial de Metalurgia do Pó: São Paulo Brasil. p. 143-207.

55. Chevalier, S. and J.P. Larpin, *Formation of perovskite type phases during the high temperature oxidation of stainless steels coated with reactive element oxides*. Acta Materialia, 2002. **50**(12): p. 3107-3116.
56. Klar, E., P.K. Samal, and A.S.M. International, *Powder metallurgy stainless steels processing, microstructures, and properties* 2007, Materials Park, Ohio: ASM International.
57. Liu, F., et al., *Improved frictional behavior of SiC derived carbon coating using MoS₃ as a solid lubricant*. Tribology International, 2016. **94**: p. 61-66.
58. Mirabal-Rojas, R., et al., *Reduction of the coefficient of friction of niobium nitride coatings by the addition of bismuth*. Vacuum, 2016. **125**: p. 146-153.
59. Archard, J.F., *Friction between metal surfaces*. Wear, 1986. **113**(1): p. 3-16.
60. Bowden, F.P. and D. Tabor, *The friction and lubrication of solids Part II* 1964, Oxford: Clarendon Press.
61. Neale, M.J., *Tribology Handbook* 1973, Londres, Inglaterra: Butterworths.
62. Yang, Z.Y., M.G.S. Naylor, and D.A. Rigney, *Sliding wear of 304 and 310 stainless steels*. Wear, 1985. **105**(1): p. 73-86.

ANEXOS

Anexo A

Brammer Standard Company, Inc.

Certificate of Analysis

B.S. CA 316-3

AISI Stainless Steel Grade 316L Calcium Treated Reference Material

	Certified Value ¹	Estimate of Uncertainty ²		Certified Value ¹	Estimate of Uncertainty ²
Analysis listed as percent by weight					
C	0.018	0.003	Co	0.22	0.02
Mn	1.60	0.03	N	0.058	0.002
P	0.027	0.002	Nb	0.031	0.004
S	0.024	0.002	O	0.0026	0.0005
Si	0.49	0.03	Sn	0.010	0.002
Cu	0.43	0.01	Ti	0.033	0.003
Ni	11.26	0.05	V	0.063	0.004
Cr	17.49	0.08	W	0.050	0.005
Mo	2.04	0.04	Informational values		
Al	0.004	0.002	As	(0.006)	
B	0.0005	0.00015	Sb	(0.0018)	
Ca	0.0030	0.0003			

¹ The certified value listed is the present best estimate of the true value based on the results of an interlaboratory testing program.

² The uncertainties listed are based on value judgments of the material inhomogeneity and possible bias in the determined analytical values. No attempt is made to derive exact statistical measurements of imprecision because several methods were used in the determination of most constituents.

Data in parentheses are not certified and are provided for information only.

The requirements of ISO Guide 31 and ISO Guide 35 were generally followed for the preparation of this reference material and certificate of analysis. This is a reference material as defined by ISO Guide 30.

See reverse side for more information.

Certificate Number REV-CA316-3-010594

Brammer Standard Company, Inc., 14603 Benfer Road, Houston, TX 77069-2895
Telephone (281) 440-9396 Fax (281) 440-4432