

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

ESTUDO DA SINTERABILIDADE DE MATERIAIS FERROSOS
CONTENDO ELEVADOS TEORES DE SULFETOS COMO ADITIVOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA

Alexandre Galiotto

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**ESTUDO DA SINTERABILIDADE DE MATERIAIS FERROSOS
CONTENDO ELEVADOS TEORES DE SULFETOS COMO ADITIVOS**

ALEXANDRE GALIOTTO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de:

MESTRE EM ENGENHARIA

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein - Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Wido H. Schreiner

Prof. Dr. Ing. Hazim Al-Qureshi

Prof. Dr. Ing José Daniel Biasoli de Mello

M.Sc. Roberto Binder

Aos meus pais, Inácio e Ana Maria

Minha esposa, Priscila

e ao meu filho Guilherme

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein, pela oportunidade oferecida, sua orientação e apoio na execução dessa dissertação. Ao Prof. José Daniel Biasoli de Mello e ao eng. Roberto Binder pelas sugestões e incentivos em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Hazim Al-Qureshi que além do apoio técnico contribuiu muito também com incentivos na minha vida pessoal.

Agradeço, igualmente, aos alunos de pós-graduação Cynthia Gomes Moraes e Fábio José Pinheiro, Davi Fusão, Cristiano Binder e Gisele Hammes, Roberto Marchiori, Henrique César Pavanati, Suzi Pascoali que durante nossa convivência tornaram-se “super-amigos”.

Aos alunos de iniciação científica Alice Osório, Matheus Mantovani, Vagner Demétrio e Nabil Hussein pelo auxílio na realização dos ensaios.

À GKN pelo fornecimento dos pós e a Embraco pelo apoio técnico e financeiro.

À CAPES e ao CNPq pela bolsa de estudos.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, tornaram este trabalho possível.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2	REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1	METALURGIA DO PÓ E MATERIAIS SINTERIZADOS.	6
2.1.1	<i>O processo básico</i>	7
2.1.2	<i>Conformação do pó</i>	8
2.1.3	<i>A sinterização</i>	10
2.1.4	<i>Operações complementares</i>	14
2.2	SULFETOS.....	15
2.2.1	<i>Sulfeto de manganês</i>	16
2.2.2	<i>Bissulfeto de molibdênio</i>	21
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS	25
3.2	MISTURA DOS PÓS	26
3.3	COMPACTAÇÃO DOS PÓS	27
3.3.1	<i>Compressibilidade e sinterização em dilatômetro</i>	28
3.3.2	<i>Propriedades mecânicas</i>	28
3.4	SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
3.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE FASES	30
3.6	AValiação DO COMPORTAMENTO MECÂNICO EM ENSAIOS DE TRAÇÃO	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	31
4.1.1	<i>Pó de ferro</i>	31
4.1.2	<i>Pós de sulfetos</i>	32
4.2	MISTURA DOS PÓS.....	35
4.3	ESCOABILIDADE E DENSIDADE APARENTE DAS MISTURAS	36
4.4	COMPRESSIBILIDADE DAS MISTURAS	37
4.5	ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO.....	39
4.5.1	<i>Sulfeto de Manganês</i>	39
4.5.2	<i>Bissulfeto de Molibdênio</i>	41
4.6	ENSAIOS DE TERMO-GRAVIMETRIA (TG).....	42
4.7	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	44
4.8	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	45
4.9	PROPRIEDADES MECÂNICAS	51
5	CONCLUSÕES	54
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
8	ANEXOS	61

8.1	CARTÕES JCPDS UTILIZADOS	61
8.2	DIAGRAMA DE FASES Fe-S	64
8.3	DIAGRAMA DE FASES Fe-Mn	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma das principais etapas do processo da metalurgia do pó e suas interdependências.	7
Figura 2 – Comparação entre compressibilidade de pós dúteis (metais) e pós duros (sem plasticidade).....	9
Figura 3 – Multiplicação dos pontos de formação de contatos com a redução do tamanho de partícula do pó.	12
Figura 4 – Estrutura cristalina do sulfeto de manganês (α -MnS).	16
Figura 5 – Estrutura cristalina do sulfeto de manganês (β -MnS).	17
Figura 6 – Estrutura cristalina do sulfeto de manganês (β -MnS).	17
Figura 7 – Energia livre standard de formação de compostos em função da temperatura (Diagrama de Ellingham - Richardson). Adaptado de dados da literatura	20
Figura 8 – Estrutura cristalina do bissulfeto de molibdênio (MoS ₂).	22
Figura 9 – Representação esquemática da variação dimensional na sinterização.....	29
Figura 10 – Partículas de MnS	32
Figura 11 – Partículas de MnS alterada.....	33
Figura 12 – Morfologia das partículas de MoS ₂	34
Figura 13 – Partícula de MoS ₂	34
Figura 14 – Pó de ferro misturado ao pó de MnS.....	35
Figura 15 – Detalhe de partículas de MnS aderidas ao ferro.....	35
Figura 16 – Curva de compressibilidade das misturas de MnS.....	37
Figura 17 – Curva de compressibilidade das misturas de MoS ₂	38
Figura 18 – Variação dimensional de compactados de ferro puro e do compósito Mn9 durante a sinterização no dilatômetro.....	39
Figura 19 – Variação dimensional de compactados de ferro puro e do compósito Mo9 durante a sinterização em dilatômetro.	41
Figura 20 – Curva de TG para os três compactados.....	43
Figura 21 – Análise térmica diferencial de compactados de Fe, Mn9 e Mo9.	44
Figura 22 – Micrografia do compósito 9Mn.	46
Figura 23 – Difratogramas de Raios-X de pó de MnS e corpo sinterizado (Mn9) a 1120°C/30 min.....	46
Figura 24 – Difratogramas de Raios-X de amostras Mo9 aquecidas a 550°C e 820°C	47

Figura 25 – Amostra aquecida a 900°C.....	48
Figura 26 – Amostra aquecida a 900°C e atacada.....	48
Figura 27 – Amostra aquecida a 1000°C.....	48
Figura 28 – Amostra aquecida a 1000°C e atacada.....	48
Figura 29 – Amostra aquecida a 1100°C.....	49
Figura 30 – Amostra aquecida a 1100°C e atacada.....	49
Figura 31 – Amostra aquecida a 1120°C por 30min.....	50
Figura 32 – A mostra aquecida a 1120°C por 30min e atacada.....	50
Figura 33 – Limite de escoamento em tração ($LE_{0,2}$), para os diversos teores de aditivos.....	51
Figura 34 – Limite de resistência em tração (LR).....	52
Figura 35 – Comparativo entre os módulos de elasticidade (E) dos compósitos.....	52
Figura 36 – Cartão JCPDS 06-0696 (Ferro).....	61
Figura 37 – Cartão JCPDS 06-0518 (Sulfeto de Manganês).....	61
Figura 38 - Cartão JCPDS 07-0230 (Óxido de Manganês).....	62
Figura 39 - Cartão JCPDS 37-1492 (Bissulfeto de Molibdênio).....	62
Figura 40 - Cartão JCPDS 24-0080 (Sulfeto de Ferro).....	63
Figura 41 – Diagrama de fases Fe – S.....	64
Figura 42 – Diagrama de fases Fe – Mn.....	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Utilização de matéria-prima e energia de vários processos de fabricação.	1
Tabela 2 – Principais propriedades físicas do sulfeto de manganês.....	18
Tabela 3 - Principais propriedades do MoS ₂ . [28].....	21
Tabela 4 – Composição típica do pó de ferro utilizado (% em peso).....	26
Tabela 5 – Percentuais volumétricos e mássicos das misturas.....	27
Tabela 6 - Distribuição Granulométrica do Tamanho de Partícula do Pó de Ferro	31
Tabela 7 – Resultados de escoabilidade e densidade aparente.....	31
Tabela 8 – Composição química de pós de sulfeto de manganês realizada em EDX	32
Tabela 9 – Composição química aprox. do pós de MnS alterado (determinada via EDX). ..	33
Tabela 10 – Resultados de escoabilidade e densidade aparente.....	36
Tabela 11 – Perda de massa por intervalos de temperatura.....	43

RESUMO

No presente trabalho estudou-se a sinterização de misturas de pó de ferro com pó de sulfetos como aditivos visando a obtenção de material compósito contendo lubrificante sólido na forma de partículas de segunda fase em seu volume. Foram misturados ao pó de ferro os seguintes sulfetos isoladamente: sulfeto de manganês (MnS) e bissulfeto de molibdênio (MoS_2). Estudou-se a influência dos sulfetos, para diversos teores, sobre a evolução microestrutural e a variação dimensional durante a sinterização, bem como, sobre algumas propriedades mecânicas (tensão de escoamento em tração, resistência a tração e módulo de Young) após sinterização. O pó de ferro utilizado foi o Ancorsteel 1000B produzido pela Höganäs. O pó de ferro foi misturado com o sulfeto de manganês ou o sulfeto de molibdênio em frações volumétricas de 3, 6, 9, 12 e 15%, sendo avaliadas as propriedades tecnológicas dessas misturas (escoabilidade, densidade aparente, compressibilidade). Para a análise da sinterização e da evolução microestrutural foram preparados corpos de prova, utilizando as frações intermediárias de cada mistura ($\text{Fe} + 9\%\text{MnS}$ e $\text{Fe} + 9\%\text{MoS}_2$), na forma de cilindros de com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 10 mm de altura. Essas amostras foram sinterizadas em dilatômetro possibilitando verificar a variação dimensional ocorrida durante o aquecimento e sinterização isotérmica. Ensaio de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) contribuíram na identificação de possíveis reações entre os componentes da mistura durante a fase de aquecimento e sinterização. A evolução microestrutural das amostras foi analisada por microscopia ótica e eletrônica, análise química pontual por raios-x de energia dispersiva (EDX) e difração de raios-x.

Como referencial de propriedades e para a análise de resultados utilizou-se sempre as propriedades e o desempenho do ferro puro sinterizado. Os resultados mostraram que sulfeto de manganês não reage com o ferro, mantendo-se na forma de partículas de segunda fase dispersas na matriz. No entanto, ocorre perda parcial de enxofre e uma pequena parcela do sulfeto é convertido em óxido de manganês (MnO). O bissulfeto de molibdênio reage integralmente com a matriz ferro do compósito durante a fase de aquecimento formando sulfeto de ferro (FeS). O Molibdênio, após a perda do enxofre, se dissolve na matriz ferrosa, provocando endurecimento por solução sólida.

ABSTRACT

In the present work the sintering of iron powder was studied considering sulfide powders as additives, in order to attain composites with solid lubricity by second phase particles in the material bulk. The following sulfides were mixed with the iron powder, considering only one at each time: manganese sulfide (MnS) and molybdenum sulfide (MoS_2). During the sintering the influence of sulfides contends over the microstructure evolution and the linear shrinkage was investigated for several compositions. Changes on the yield stress, the ultimate strength, young modulus and hardness after sintering were analyzed as well. An iron powder produced by Höganäs as Ancorsteel 1000B was adopted. This powder was mixed with either manganese sulfide or molybdenum sulfide considering the ratios of 3, 6, 9, 12 and 15 % in volume, for which the technological properties were measured, i.e., free flowing, apparent density and compressibility. Cylindrical samples with 10 mm of diameter were prepared for the sintering analyses, using only an intermediary contend for each mixture ($\text{Fe} + 9\% \text{MnS}$ and $\text{Fe} + 9\% \text{MoS}_2$). These samples were sintered inside a dilatometer so that the linear variation during heating could be continuously acquired. Accomplishment of thermo-gravimetric and thermo-differential analysis had aided in checking the occurrence of possible reactions between the mixture compounds during the heating and sintering steps. The microstructure evolution of the samples was analyzed by both optical and scanning electronic microscopy, and also by chemical punctual analysis by X-ray dispersive energy and X-ray diffraction. Pure sintered iron was always adopted as reference material for evaluating the samples performance. The results attained firstly shown that the manganese sulfide does not react with iron powders, instead it remains as a secondary phase. Nevertheless, a partial loss of sulfur does occur since a small amount of the sulfide is converted in manganese oxide. On the other hand the molybdenum sulfide totally reacts with the iron matrix during the heating step, thus forming the iron sulfide (FeS). The molybdenum left by sulfur gets dissolved in the iron matrix, leading in turn to a hardening by solid solution.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O mercado de componentes produzidos pela metalurgia do pó tem crescido continuamente nos últimos anos. Essa constante expansão pode ser atribuída a alguns fatores, tais como: a criação de novas aplicações através de sua “popularização” entre os projetistas, além da melhoria da matéria-prima e das técnicas de processamento resultando em componentes com propriedades mecânicas finais superiores [1]. Tem-se observado também, que além do crescimento da quantidade de peças produzidas, houve um aumento no valor agregado e na qualidade; isto se explica, sobretudo, pelo aumento de requisitos de geometria, tolerâncias dimensionais e propriedades mecânicas exigidas pela alta competitividade do mercado consumidor.

Entretanto, em relação ao custo do produto final, o processo de metalurgia do pó frente a outros processos metalúrgicos, continua sendo mais econômico tanto energeticamente como em relação à utilização da matéria-prima. A tabela 1 apresenta uma comparação da metalurgia do pó com outros processos metalúrgicos de fabricação [2].

Tabela 1 – Utilização de matéria-prima e energia de vários processos de fabricação.

Processo de fabricação	Utilização de matéria-prima, %	Energia necessária, MJ (por Kg de peça acabada)
Fundição	90	30 - 38
Metalurgia do pó	95	29
Extrusão a frio ou a morno	85	41
Forjamento a quente em matriz fechada	75 - 80	46 - 49
Processos de usinagem	40 - 50	66 - 82

Atualmente, o maior campo de aplicação para os componentes fabricados via metalurgia do pó é a indústria automobilística, que no caso dos materiais sinterizados ferrosos absorve cerca de 60 a 70 % das peças fabricadas. Os dados de 2002 mostram que os veículos produzidos na Europa (8,3 kg) e Japão (7,3 kg) possuem uma quantidade menor de peças sinterizadas que os veículos produzidos nos EUA (17,7 kg). De acordo com a “*American Metal Market*” em 2003, um veículo montado nos Estados Unidos, a quantidade de peças utilizadas produzidas por metalurgia do pó, aumentou em 2,5% (18,1 kg) e a projeção para os veículos modelo 2004 é um aumento de 3,7% (18,8 kg). [3]

Enquanto a indústria automobilística continua sendo o maior consumidor de produtos da metalurgia do pó, outras indústrias tais como eletrodomésticos, telefones celulares, instrumentos cirúrgicos, relógios de pulso, armamentos, artigos esportivos, ferramentas e peças para computador vêm aumentando sua participação no mercado da metalurgia do pó. Como exemplo, pode-se citar os compressores herméticos usados em refrigeradores, onde aproximadamente 2,5% de seu peso total é formado por componentes sinterizados. Mesmo sendo essa massa pequena em relação à indústria automobilística, o volume de unidades produzidas é elevado (no Brasil, por exemplo, representa 12% do consumo de ferro e aço sinterizados).

A maioria dos componentes estruturais produzidos por metalurgia do pó possui forma final próxima a desejada, sendo esta uma das maiores vantagens do processo da metalurgia do pó. Alguns detalhes como ressalto, rebaixas ou furos perpendiculares à direção de compactação não podem ser realizados pela prensagem e devem ser feitos por processo de remoção de material (usinagem) após a sinterização. Além disso, a competitividade e a crescente exigência do mercado de sinterizados com relação às estreitas tolerâncias dimensionais, bem como o aumento na complexidade das peças produzidas, passaram a exigir processos complementares após a sinterização. Processos como calibração e usinagem têm se tornado passos essenciais na produção de uma grande variedade de peças. Estima-se que cerca de 30% de todas as peças automotivas sinterizadas atualmente necessitam alguma operação de usinagem [4].

A usinabilidade de peças estruturais sinterizadas é inerentemente inferior a de materiais fundidos. Nas peças sinterizadas os poros resultam em contatos não contínuos entre a peça e o gume da ferramenta, causando corte interrompido e,

conseqüentemente, desgaste da ferramenta. Os poros também reduzem a condutividade térmica, resultando em dissipação térmica lenta. Isto pode permitir a elevação excessiva da temperatura na interface da ferramenta-peça e causar a rápida falha da ferramenta na usinagem de materiais porosos [4].

Os fatores que afetam a usinabilidade de materiais sinterizados incluem: porosidade do material, processo de fabricação, composição química da liga, variáveis da máquina (parâmetros de usinagem) e microestrutura da liga. Além das características do pó e dos parâmetros de compactação, o tempo, a temperatura e a atmosfera de sinterização influenciam determinantemente nas características do material sinterizado, como na sua porosidade residual, na química da superfície, na microestrutura da liga e, conseqüentemente, na usinabilidade [5]. É possível melhorar a usinabilidade de peças sinterizadas pela modificação de sua microestrutura; a técnica mais usada e conveniente é a adição de partículas insolúveis de segunda fase.

A influência da adição de elementos de liga e da incorporação de fases não solúveis sobre a usinabilidade dos materiais sinterizados tem sido amplamente estudada na literatura. Aditivos pesquisados incluem pós de sulfeto de manganês (MnS), chumbo (Pb), bismuto (Bi), telúrio (Te), selênio (Se) e bissulfeto de molibdênio (MoS₂). Os aditivos podem ser incorporados ao material na etapa de produção dos pós (por exemplo, na atomização de pós metálicos, pode-se misturar os elementos ou fases ao metal fundido antes da atomização propriamente dita) ou adicionados durante a etapa de mistura, produzindo um compósito [6]. O pó de sulfeto de manganês é o mais usado e provavelmente o aditivo mais efetivo para melhorar a usinabilidade de ligas ferrosas devido a sua estabilidade dimensional e eficiência em melhorar a usinagem [7].

Esses aditivos além de ajudar na usinabilidade dos aços sinterizados, podem atuar como lubrificante sólido, diminuindo o atrito e dependendo do par tribológico específico, aumentar a resistência ao desgaste e prolongar a vida útil da peça.

Convém ressaltar que na prática a formulação, bem como o projeto microestrutural dos compósitos, é significativamente distinta quando o objetivo é somente melhorar na usinabilidade do que quando se pretende obter um material de baixo coeficiente de atrito (compósito autolubrificante) [8].

O termo material compósito refere-se ao material que possui pelo menos duas fases quimicamente distintas e insolúveis (ou pelo menos apresentam solubilidade

muito baixa entre si), combinadas tridimensionalmente, com uma interface claramente definida. [9]

A prática da incorporação de uma fase de lubrificante sólido dispersa em uma matriz metálica não é nova na área de materiais; buchas autolubrificantes a base de bronze contendo fase lubrificante sólida vem sendo produzidas e utilizadas há décadas em diversas aplicações da engenharia.

Além das buchas autolubrificantes contendo fases de lubrificante sólido no seu volume, existem buchas autolubrificantes porosas em cujos poros é estocado óleo lubrificante. Um material poroso impregnado com óleo é projetado para fornecer lubrificante ao sistema de mancal, enquanto compósitos com lubrificantes sólidos reduzem o atrito e auxiliam na lubrificação líquida (quando esta falha) ou atuam a seco, em ausência completa de líquidos lubrificantes. Ambos os materiais pertencem ao grupo denominado “materiais de baixo coeficiente de atrito”

Os dois propósitos, fornecer lubrificante ou reduzir atrito, com certeza não são completamente distintos, visto que para manter o baixo atrito deve-se fornecer continuamente lubrificante. A diferença está no fato que a quantidade de lubrificante requerida para manter o baixo atrito do compósito é relativamente pequena, provavelmente restrita a um filme que deva ter a espessura somente de algumas moléculas. A lubrificação mais geral, do sistema de mancal, irá requerer um fornecimento adicional de lubrificante que deve ser suficiente para suprir um filme equivalente em todas as superfícies envolvidas no mancal. Com o inevitável desperdício de lubrificante inerente ao movimento do mesmo para outras superfícies, a demanda de lubrificante sólido deverá ser muito maior quando atuar somente lubrificação a seco.

Quando a fase dispersa na matriz do compósito atuar como lubrificante sólido, esse é disponibilizado a partir do desgaste do material e a elevada quantidade requerida para suprir um sistema de mancal deve então ser fornecida pela alta taxa de desgaste ou pela alta concentração de lubrificante no compósito, ou ambos. [8]

O presente trabalho tem como objetivo geral verificar a viabilidade da produção, por metalurgia do pó, de componentes ferrosos contendo sulfetos (MnS , MoS_2) como aditivos, dispersos na forma de partículas de segunda fase na matriz ferrosa.

O trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliar o efeito da adição dos sulfetos nas propriedades tecnológicas do pó (escoabilidade, densidade aparente e compactabilidade);
- b) Verificar a estabilidade das fases/ reatividade entre os componentes da mistura durante a sinterização (solubilidade dos componentes, interface e formação de novas fases);
- c) Estudar a evolução microestrutural durante a sinterização (fases presentes, porosidade, variação dimensional em função de reações e sinterização);
- d) Avaliar a influência da adição dos sulfetos nas propriedades mecânicas (resistência à tração, dureza) do compósito.

Além dos objetivos supra citados, a presente dissertação de mestrado pretende dar subsídios para as pesquisas em andamento no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC e no Laboratório de Tribologia e Materiais da UFU, que visam o desenvolvimento de materiais para lubrificação sólida.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metalurgia do pó e materiais sinterizados.

O avançado estágio do desenvolvimento tecnológico alcançado nas últimas décadas nos diversos ramos da engenharia requer desempenho cada vez melhor dos materiais, exigindo o desenvolvimento de materiais com características específicas para cada aplicação particular. Em decorrência, impulsiona o desenvolvimento das técnicas de fabricação dos materiais e componentes. Por outro lado, o mercado exige uma elevada competitividade, produtividade, qualidade e economia destas técnicas de fabricação.

Neste contexto, as técnicas da metalurgia do pó vêm tendo crescimento contínuo, pois conseguem associar elevada produtividade a baixo custo, atendendo as estreitas tolerâncias dimensionais necessárias em componentes de aplicações mecânicas.

Historicamente, a metalurgia do pó teve o seu uso consolidado em função de:

- ser um processo alternativo mais econômico quando da fabricação de grandes lotes de peças de alta precisão em série;
- ser, para muitos materiais, o único processo de fabricação tecnologicamente viável em função da microestrutura exigida ou das propriedades físicas e mecânicas do próprio material.

A metalurgia do pó faz parte da área de processamento de materiais a partir de pós ou materiais particulados, sendo um ramo da indústria metalúrgica que se dedica à produção de peças a partir de pós-metálicos e não metálicos. Essa tecnologia oferece aos projetistas e usuários a versatilidade de um método eficiente de produção de peças a custos competitivos. O processo é versátil porque é aplicável tanto às formas simples quanto às complexas, além de permitir alcançar uma grande faixa de propriedades químicas, físicas e mecânicas. Mesmo detalhes geométricos que não podem ser alcançadas com o processo básico (na compactação uniaxial em matriz) podem, muitas vezes, serem introduzidos com uma operação secundária de usinagem. No caso específico da metalurgia do pó ferrosa (ferro puro e aço sinterizados) trata-se de uma técnica alternativa que torna possível

a fabricação de componentes de alta qualidade com geometria complexa e estreitas tolerâncias dimensionais a um baixo custo [10].

Nos últimos trinta anos a metalurgia do pó ferrosa evolui muito em consequência, basicamente, de três fatores preponderantes [12]:

- Melhor conhecimento tecnológico do processo como um todo, o que proporciona um maior controle dos parâmetros do processo e de sua automação;
- Gradativo aumento na densidade das peças obtidas, melhorando consideravelmente as propriedades mecânicas das peças resultantes;
- Possibilidade do uso de ligas, tratamentos térmicos e termoquímicos, gerando materiais com um grau de homogeneidade, propriedades e repetibilidade comparáveis e/ou superiores aqueles apresentados pelos materiais fundidos, a um custo inferior.

2.1.1 O processo básico

A ilustração apresentada na figura 1 mostra, de forma compacta, o processo da metalurgia do pó, as etapas básicas, os parâmetros e suas interdependências.

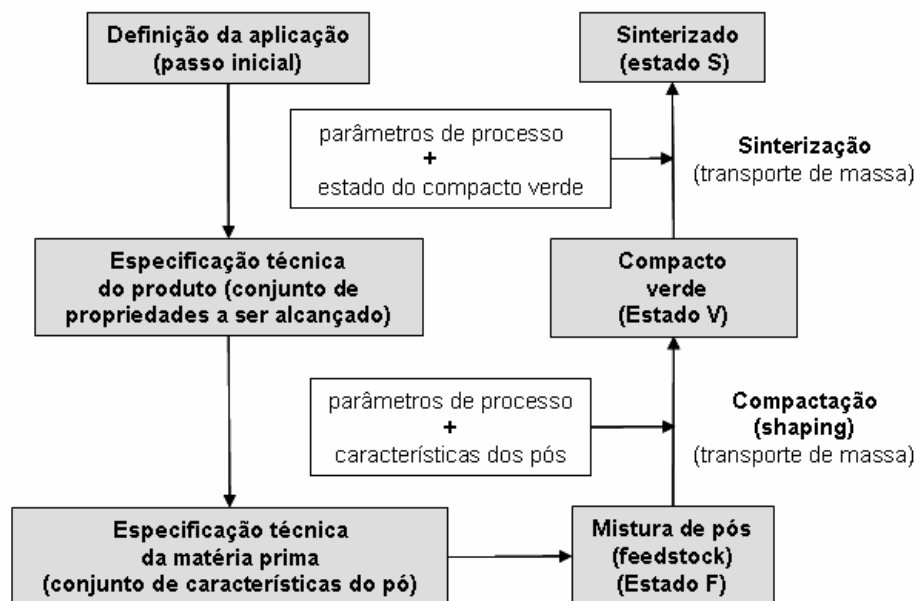


Figura 1 – Fluxograma das principais etapas do processo da metalurgia do pó e suas interdependências. [11]

A etapa inicial é conhecer minuciosamente a aplicação pretendida (função, tipo de solicitações mecânicas, térmicas, tribológicas, químicas, etc.). Isto permite a especificação técnica clara do produto que se necessita produzir. A especificação técnica do produto (conjunto de propriedades – quais e o valor de cada) é determinante na escolha da matéria prima, isto é, a escolha dos pós que possuam as características e as propriedades tecnológicas adequadas. Estas (tamanho e distribuição de tamanho de partícula, superfície livre específica, propriedades mecânicas, químicas e termodinâmicas), juntamente com os parâmetros de compactação e de sinterização, são decisivas na definição da microestrutura e das propriedades da peça sinterizada. No processamento, as diversas etapas podem ser consideradas como sendo transformações de estado termodinâmico. O estado a verde (V) alcançado pela etapa de compactação (caracterizável com uma série de análises e ensaios) não depende só dos parâmetros de compactação, mas também do estado inicial (o estado P), ou seja, das características da matéria-prima (os pós). Assim, se após a compactação não atingirmos os valores programados (densidade a verde, resistência a verde, etc.) para o estado verde, podemos tanto pensar em alterar favoravelmente as condições iniciais (características do pó) quanto alterar os parâmetros do processo de compactação. [11]

2.1.2 Conformação do pó

Na etapa de compactação de pós metálicos (dúteis) além da definição da forma, ocorre grande densificação em função da deformação plástica (plasticidade), diferentemente da compactação de pós cerâmicos ou pós duros em que só há rearranjo de partículas. Isto introduz diferenças drásticas entre materiais metálicos e materiais cerâmicos no “design” do processamento e na forma de buscar soluções. A figura 2 mostra, esquematicamente, a diferença de comportamento, entre pós dúteis e duros, durante a compactação.

Enquanto nos metais (pós dúteis) a principal etapa de densificação é a compactação, nos materiais duros (cerâmica, W e ligas, compósitos particulados) a principal etapa de densificação é a sinterização. Assim, exige-se necessariamente maior sinterabilidade dos “pós duros”, devendo-se adaptar com as elevadas variações dimensionais que ocorrem na sinterização destes.

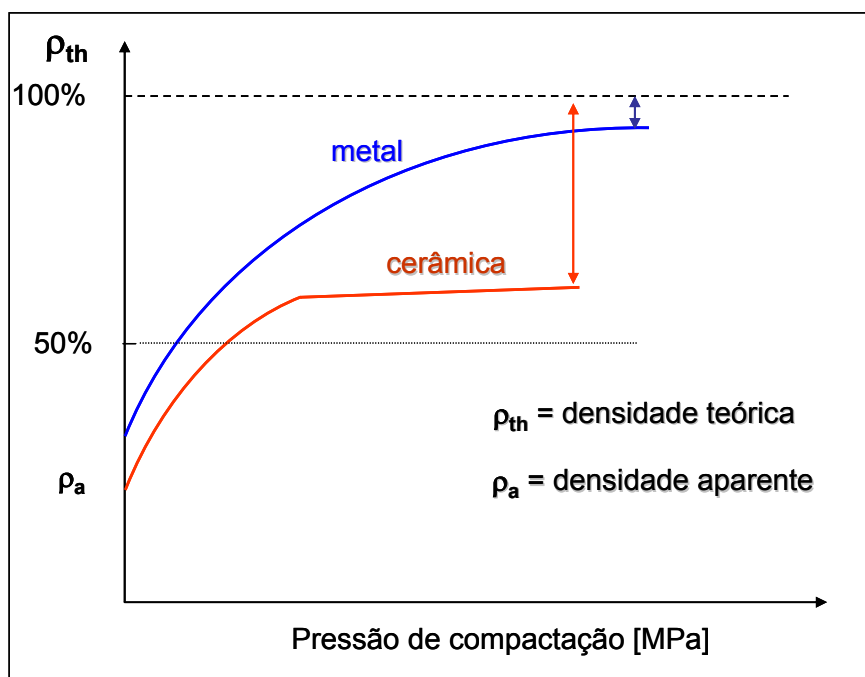


Figura 2 – Comparação entre compressibilidade de pós dúteis (metais) e pós duros (sem plasticidade)

Por outro lado, na produção seriada de peças metálicas (ferro e aço sinterizado, níquel e suas ligas, alumínio e ligas, etc.) deseja-se que a variação dimensional na sinterização seja a menor possível, pois se tem estreitas tolerâncias dimensionais na especificação técnica a cumprir, cuja obtenção, à custa de operações complementares (usinagem, retífica, calibração), reduz a natural economicidade da metalurgia do pó, comprometendo neste caso a competitividade.

Na compactação de metais a pressão de compactação utilizada é alta (tipicamente 450 a 600N/mm²). Defeitos resultantes de enchimento desuniforme da cavidade da matriz de compactação não são corrigíveis nas etapas posteriores. Em resumo, nos metais, como se deseja obter elevada densidade a verde, necessita-se de elevado transporte de massa por rearranjo de partículas e por deformação plástica na etapa da conformação do pó, mas necessita-se menos transporte de massa na sinterização se comparado com a cerâmica; apenas sendo necessário promover continuidade de matéria entre as já grandes superfícies de contato entre partículas, geradas na compactação. [13],[14]

Conforme mostrado esquematicamente na figura 2, pode-se alcançar elevada densidade a verde na compactação de metais dúcteis. No entanto, há dificuldades associadas a obtenção de densidade uniforme ao longo do volume das peças em

função da perda de carga por atrito entre as partículas de pó, bem como, atrito entre o pó e o ferramental de compactação. Como consequência, a tensão real que atua durante a compactação varia de ponto a ponto ao longo do volume. Os gradientes de densidade podem ter consequências drásticas sobre o controle dimensional na sinterização.

Adiciona-se lubrificante sólido orgânico ao pó metálico, com o objetivo de diminuir o atrito entre as partículas de pó, bem como, entre o pó e o ferramental. Desta maneira, pretende-se:

- reduzir gradientes de densidade no compactado;
- diminuir o desgaste do ferramental de compactação e,
- minimizar carga de extração da peça, evitando ocorrência de falhas como trincas.

Porém, os lubrificantes orgânicos adicionados à mistura dos pós devem ser completamente removidos após a compactação, pois seus resíduos podem afetar negativamente as propriedades físicas, mecânicas ou magnéticas do material sinterizado [15].

2.1.3 A sinterização

A sinterização é um tratamento térmico no qual, através de transporte de matéria ativado termicamente (difusão e outros mecanismos de transporte) é estabelecida a continuidade de matéria entre as partículas do pó, gerando um corpo sólido, mas em geral com poros residuais. O percentual, o tamanho e o formato (geometria) dos poros dependem de todos os parâmetros do processo, inclusive das características e propriedades dos pós utilizados (matéria prima) na produção dos componentes [18].

Sob o ponto de vista da termodinâmica o processo de sinterização é um fenômeno espontâneo e natural que possui como força motriz a diminuição da energia livre do compactado verde, ou seja, se chamarmos de G_V a energia livre do compactado verde e G_S a energia livre do corpo após sinterizado, a variação da energia livre ocorrida na sinterização é $\Delta G_{Sint} = G_V - G_S$. Basicamente, na metalurgia do pó (sinterização de compactados verdes metálicos), a diminuição da energia livre

do sistema (compactado verde metálico) decorre de vários fenômenos que ocorrem ao mesmo tempo podendo-se escrever:

$$\Delta G_{\text{Sint}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \dots, \text{ onde:}$$

$\Delta G_1 \rightarrow$ diminuição da superfície livre específica (crescimento de contatos entre as partículas gerando continuidade de matéria, diminuição do volume poroso e arredondamento dos poros);

$\Delta G_2 \rightarrow$ eliminação dos defeitos de rede fora do equilíbrio termodinâmico (discordâncias, defeitos de ponto, ...);

$\Delta G_3 \rightarrow$ eliminação de heterogeneidades em sistemas multicomponentes (homogeneização química em sistemas multicomponentes, ou seja, eliminação de gradientes de potencial químico).

O excesso de energia livre em pós pode ser maior que 30 kJ/mol (pós com elevada superfície livre são muito ativos). Para a termodinâmica, o estado estável para $T < T_m$ (T_m = temperatura de fusão), é o cristal homogêneo com seus defeitos em equilíbrio (átomos estranhos intersticiais e substitucionais, vacâncias, limites de grão, falhas de empilhamento, discordâncias, etc.).

Embora o excesso de energia livre do compactado verde seja a força motriz da sinterização, o valor desta não governa a cinética do processo de transporte de matéria e, conseqüentemente, a cinética de densificação da peça na sinterização. A cinética é controlada pelos mecanismos de transporte de matéria e pela distância que a matéria em média necessita ser transportada para alcançar a densificação desejada no material.

Esta é, na realidade, a grande razão da forte influência do tamanho de partícula na cinética de densificação e não a maior quantidade de energia livre acumulada na maior superfície livre dos pós mais finos. A figura 3 pretende ilustrar o efeito da menor distância envolvida para o transporte de matéria em função do menor tamanho de partícula. Percebe-se que o número de contatos de sinterização se multiplica à medida que se diminui o tamanho de partícula do pó. É razoável pensar que num processo difusivo, como é o caso da sinterização no estado sólido, para mesmos tempos e temperaturas o diâmetro de cada contato individual de sinterização cresce igualmente independente do tamanho das partículas que estão se contatando, conforme se pretende mostrar na figura 3.

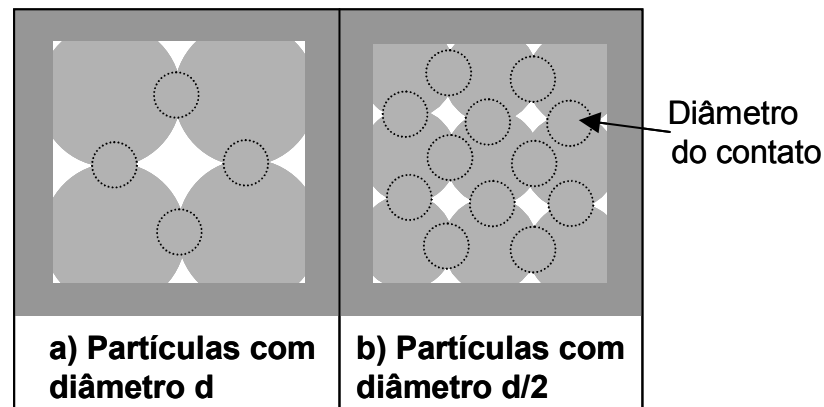


Figura 3 – Multiplicação dos pontos de formação de contatos com a redução do tamanho de partícula do pó. [11]

Na prática, a sinterização consiste no aquecimento das peças compactadas (peças a verde) a temperaturas específicas, sempre abaixo do ponto de fusão do metal-base da mistura, mas, eventualmente, acima do ponto de fusão do metal secundário da mistura, em condições controladas de velocidade de aquecimento e resfriamento, tempo, temperatura e atmosfera do forno.

A atmosfera deve ser tal que permita não só reduzir películas de óxidos indesejáveis, muitas vezes presentes na superfície das partículas de pó metálico, mas evite qualquer reação indesejável entre espécies químicas presentes na atmosfera e o material que está sendo sinterizado. Desta forma, genericamente, controlar a atmosfera de sinterização significa evitar que haja gradientes de potencial químico (aqueles que promoveriam reações indesejáveis) entre a fase gasosa e o material (peça). No caso da metalurgia do pó, que trabalha com metais, a oxidação das peças, a decarbonetação e a perda não controlável de elementos de liga em função da pressão de vapor são os fenômenos que mais cuidados inspiram. [11]

Para isso, deve se prever o equilíbrio sólido – gás, através da equação geral do equilíbrio $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$, onde:

ΔG^0 é dado pela Energia livre de formação dos produtos menos a dos reagentes na temperatura **T**; **K** é a constante de equilíbrio da reação na mesma temperatura.

ΔG é a variação da energia livre da reação de interesse na temperatura do tratamento de sinterização. Em consequência do conceito de equilíbrio termodinâmico $\Delta G = 0$ quando a reação está em equilíbrio.

Assim, no equilíbrio temos: $\Delta G^0 + RT \ln K = 0$, ou seja, $RT \ln K = -\Delta G^0$

Supor a reação genérica $\alpha A + \beta B = mC + nD$. Para esta reação a constante de equilíbrio K é dada por:

$$K = aC^m \cdot aD^n / aA^\alpha \cdot aB^\beta$$

onde a representa a atividade de cada componente da reação.

A atividade de uma substância pura ou de um composto puro é sempre igual a 1 e a atividade de um componente ou elemento químico dentro de solução (sólida ou líquida) é dada por $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ (sempre menor do que 1), onde x_i é a fração molar do componente i, e γ_i é o coeficiente de atividade do componente i. A atividade de fases gasosas é representada pela sua pressão parcial, p. Assim, se na reação genérica acima, por exemplo, B e D forem gases, a constante de equilíbrio K será dada por:

$$K = aC^m \cdot pD^n / aA^\alpha \cdot pB^n$$

onde pD^n , representa a pressão parcial do componente gasoso D e pB^n a pressão parcial do componente B.

A energia livre de uma substância/composto, em função da temperatura, pode ser calculada pela seguinte equação: $\Delta G^0 = A + B \log T + CT$

As constantes A, B e C encontram-se tabeladas em livros de dados termodinâmicos.

Durante a sinterização também é retirado o lubrificante que foi adicionado na mistura para facilitar a compactação dos componentes; uma extração incompleta resulta em contaminações indesejáveis que prejudicam a sinterização e as propriedades da peça resultante [15].

Pode, também, concomitantemente a sinterização, ocorrer fenômenos de recristalização e crescimento de grão, em função da temperatura e do tempo de sinterização.

Após a sinterização as peças podem passar por operações complementares a fim de melhorar ou alterar suas características ou propriedades mecânicas.

2.1.4 Operações complementares

O acabamento das peças de ferro ou aço sinterizado compreende, principalmente, operações de usinagem, tratamentos térmicos e tratamentos superficiais.

- Usinagem: operação que vem se tornando mais comum em peças sinterizadas que são produzidas, algumas vezes, semi-acabadas, por razões econômicas, ou devido à complexidade de forma, exigindo acabamento final por usinagem ou retificação. De um modo geral, a usinagem de peças de ferro ou aço sinterizado não oferecem dificuldades especiais, sobretudo quando sua densidade for suficientemente alta;
- Calibração: operação de conformação a frio com deformação plástica limitada por norma a 2%. É freqüentemente levada a efeito após a sinterização, geralmente em matrizes diferente das que foram usadas na compactação. Tem como objetivo alcançar tolerâncias dimensionais definitivas, além de melhorar o acabamento superficial. Esta operação é necessária sempre que as tolerâncias dimensionais forem muito estreitas, difíceis de serem controladas durante a sinterização. As pressões para calibração são normalmente inferiores às de compactação.
- Tratamentos térmicos: as exigências crescentes de peças sinterizadas com maiores durezas, resistência ao desgaste, resistência à tração e resistência a fadiga tornaram o tratamento térmico desses materiais uma prática muito usual, principalmente quando a densidade é elevada.
- Tratamento superficial: tratamentos de revestimento superficial de zinco, níquel, cromo e fosfatização podem ser aplicados em peças sinterizadas de ferro, desde que elas sejam suficientemente densas, com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão e, às vezes, a resistência ao desgaste. Muitas vezes os tratamentos superficiais são usados para melhorar a resistência ao desgaste, e alguns deles diminuem o coeficiente de atrito no material.

2.2 Sulfetos

A tribologia passou a ser de grande interesse em modernos campos de pesquisas na engenharia mecânica. No sentido de obter um baixo coeficiente de atrito e um eficiente comportamento autolubrificante tanto em condições de alta quanto baixa temperatura, assim como sob vácuo (impraticável quando está sendo utilizado óleo lubrificante convencional), diversas ligas com lubrificantes sólidos têm sido produzidas e investigadas com respeito as suas propriedades estruturais e tribológicas, principalmente na área de buchas autolubrificantes.[16],[17]

Alguns materiais apresentam comportamento lubrificante devido a sua estrutura cristalina. Neste tipo de estrutura, os átomos em um mesmo plano, estão fortemente ligados uns aos outros formando uma camada rígida (ligações covalentes ou iônicas), mas essas camadas estão fracamente ligadas entre si (forças de Van der Waals). Dessa maneira, quando esse material está presente em uma superfície deslizante, as camadas cristalinas se alinham paralelamente na direção do movimento relativo e movem-se umas sobre as outras com relativa facilidade, promovendo o efeito lubrificante. Podem apresentar excelente adesão a superfícies metálicas, como no caso do bissulfeto de molibdênio e grafite. Satisfazendo a essas propriedades pode-se observar, após um curto período de tempo, a formação de uma camada lubrificante nas superfícies, reduzindo as asperezas, diminuindo o coeficiente de atrito entre as faces e, conseqüentemente, o desgaste.

Cada material para lubrificante a seco tem propriedades diferentes. As cadeias longas de moléculas tendem a ter ângulo de molhabilidade que promovem liberação (preclude) e evitam a aderência (sticking). Esses são geralmente os filmes de flúor carbono.

Pós lubrificantes lamelares tem baixo cisalhamento entre os planos basais. Essas estruturas atômicas lamelares são análogas a pilhas de placas não aderentes que, com ligeiro carregamento tangencial sofrem cisalhamento. Esses materiais lamelares têm boa capacidade de carga em mancais tanto de deslizamento como de rolamento.

2.2.1 Sulfeto de manganês

O sulfeto de manganês (MnS) existe em três formas polimórficas. As figuras 4 a 6 mostram essas estruturas, em diferentes vistas (frontal, superior e lateral).

Há duas modificações cúbicas de face centrada, $\alpha\text{-MnS}$ tendo a estrutura do cloreto de sódio (NaCl) – figura 4 e $\beta\text{-MnS}$ com a estrutura do sulfeto de zinco (blenda) – figura 5. A terceira forma é hexagonal $\beta\text{-MnS}$ com a estrutura da wurtzita – figura 6.

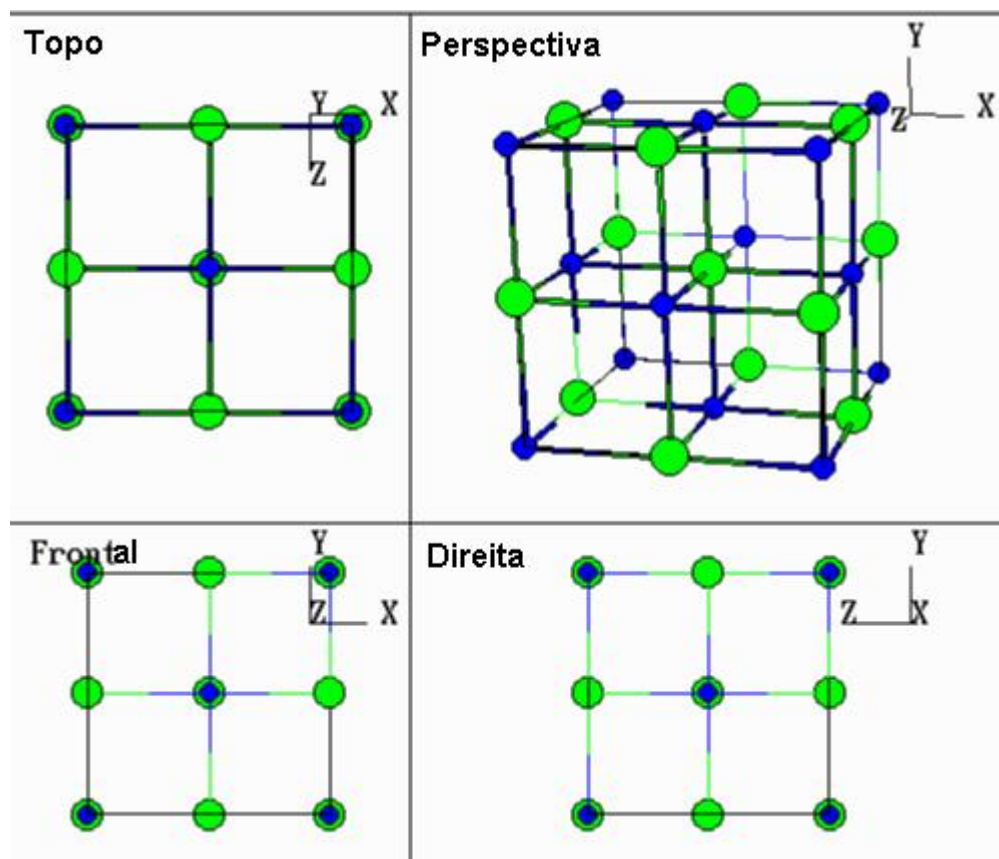


Figura 4 – Estrutura cristalina do sulfeto de manganês ($\alpha\text{-MnS}$). [19]

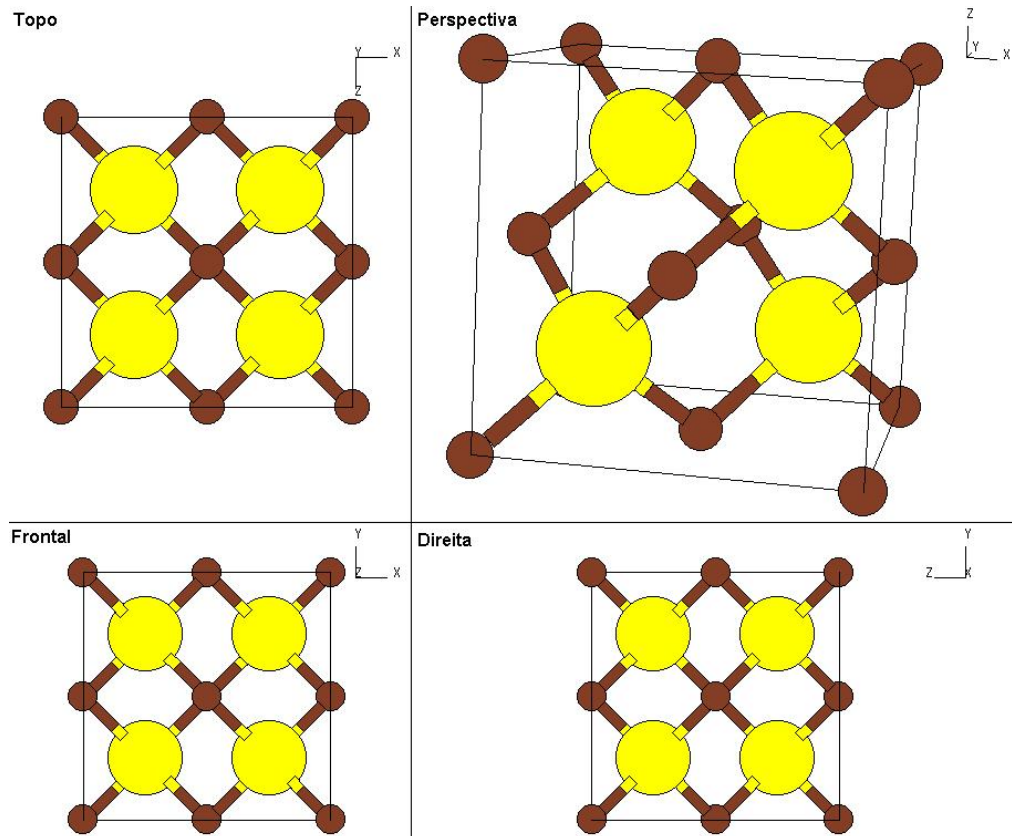


Figura 5 – Estrutura cristalina do sulfeto de manganês (β -MnS). [20]

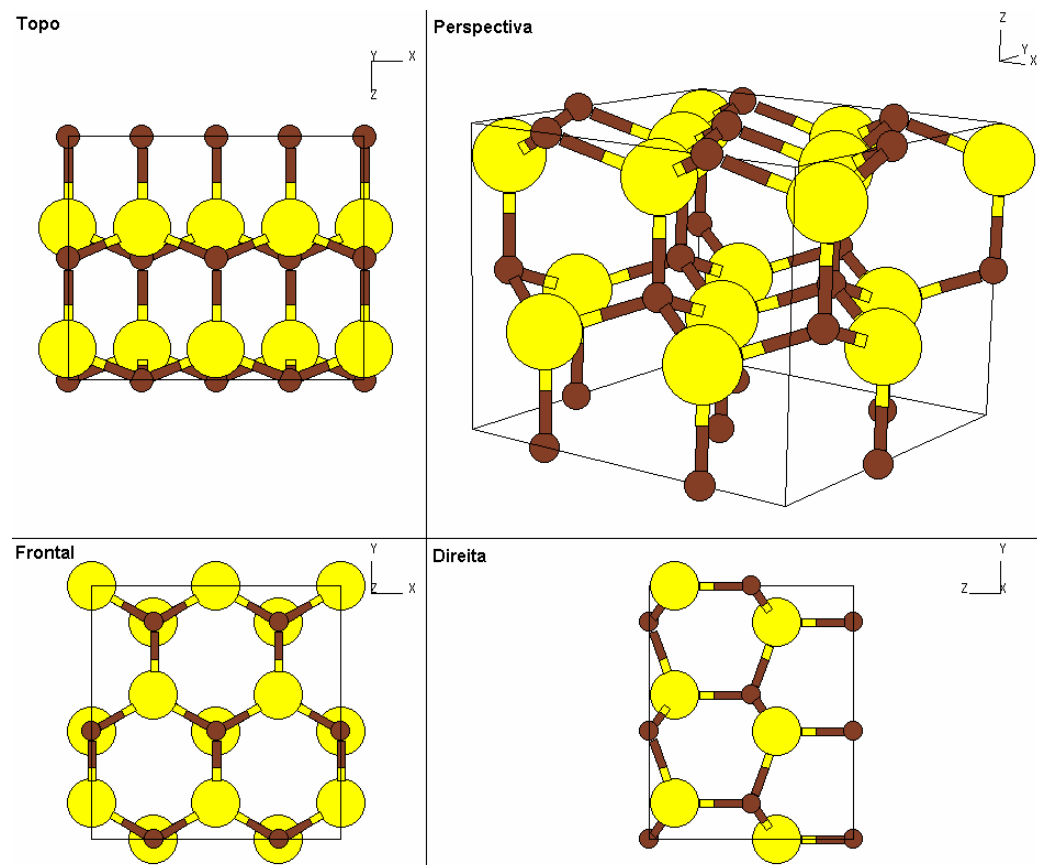


Figura 6 – Estrutura cristalina do sulfeto de manganês (β -MnS). [21]

Todas as três formas podem ser consideradas como derivadas a partir de uma forma de empacotamento compacto dos íons Mn^{+2} , com os íons S^{-2} colocados também nos sítios octoedrais (estrutura NaCl) ou sítios tetraedrais (estruturas da blenda e wurtzita). Desse modo cada íon Mn^{+2} tem doze Mn^{+2} em sua vizinhança em todas as três formas, mas diferentes números de S^{-2} como vizinhos, seis íons S^{-2} na estrutura NaCl e 4 íons S^{-2} nas estruturas de blenda e wurtzita.

O arranjo do enxofre no $\alpha\text{-MnS}$ é que cada manganês está ligado através do átomo de enxofre aos seus 12 vizinhos próximos por ligações a 90° Mn-S-Mn e aos seus seis vizinhos de manganês seguintes, por ligações a 180° Mn-S-Mn, todas de mesmo comprimento. Nas formas β cada manganês somente é ligado de forma tetraedral através dos átomos de enxofre aos seus 12 vizinhos próximos. [22]

Algumas propriedades físicas são listadas na tabela 2.

Tabela 2 – Principais propriedades físicas do sulfeto de manganês.

Propriedade	Valor
Temperatura de fusão	1610° C
Peso molecular	87,004 g/mol Manganês – 63,14 % Enxofre – 36,86 %
Densidade	4000 kg.m ⁻³
Forma cristalina	Cúbica de face centrada e hexagonal.
Dureza	3,5 a 4 Escala Mohs
Coloração	Verde (alfa) ou vermelha (beta)

As inclusões de sulfeto são conhecidas, na usinagem, por proteger a ferramenta através da fragmentação do cavaco e criar uma camada aderente de MnS no gume de corte. Durante a usinagem as partículas maleáveis de MnS deformam-se facilmente e revestem a superfície da ferramenta. Desta forma, a presença do MnS na superfície da ferramenta ajuda a reduzir o atrito entre esta e a superfície da peça, resultando em reduzido desgaste da ferramenta, menor temperatura de usinagem e maior vida da ferramenta. Além disso, foi demonstrado

que a adição de pequenas quantidades de MnS tem um efeito mínimo nas propriedades físicas e mecânicas dessas ligas [4].

Estudos mostram que no fresamento há uma melhora, em termos de vida da ferramenta para uma determinada taxa de desgaste, entre um aço normal e um sulfetado [23]. Mas esse aumento desaparece em altas velocidades de corte, o que induz a pensar que a ação dos sulfetos depende da velocidade de corte. Poulachon [24] mostra que, no fresamento, o avanço por dente é muito mais significativo para o desgaste que a velocidade de corte.

As inclusões de sulfeto também são usadas para capturar inclusões de óxidos, que são abrasivas para a ferramenta; capturam revestindo-as com uma camada dútil. As inclusões de sulfeto são mais dúteis que a matriz ferrosa. Esta propriedade permite ao material ser mais deformado que a matriz na zona de corte do cavaco e a interface da ferramenta-cavaco. Isso permite o fenômeno de micro-trincas entre a inclusão e a matriz que ajuda na quebra do cavaco [23],[24].

Estudos mostram que materiais contendo MnS sinterizados em atmosferas contendo hidrogênio podem reagir com esta formando H_2S . Kuen [7] comprovou que elementos como o ferro, o níquel e o molibdênio têm efeito catalítico na reação de dessulfetação do MnS e conseqüente formação do H_2S .

Analizando termodinamicamente o sistema pode-se verificar qual é a pressão parcial na atmosfera do forno a fim de manter a estabilidade do sulfeto de manganês.

Como a energia livre de formação varia com a temperatura, os valores desta em função da temperatura podem ser expressos em gráficos (diagramas) que possuem como ordenada o ΔG_T^0 (energia livre de formação em função da temperatura) e como abscissa a temperatura. Tais diagramas são conhecidos por Diagramas de Ellingham.

Richardson e outros pesquisadores adaptaram escalas para as razões CO/CO_2 , H_2/H_2O , H_2S/S_2 e para pO_2 , na lateral do diagrama de Ellingham que permitem ler diretamente a constante de equilíbrio para aquelas reações de oxidação – redução em hidrogênio e de dissociação de sulfetos e óxidos quando estas existem no diagrama. Além das escalas, que se encontram a direita no diagrama, podemos encontrar no lado esquerdo pontos com os elementos de reação (**C** – para reações com constante de equilíbrio em termos de CO/CO_2 ; **H** – para

reações que envolvem a constante de equilíbrio H_2/H_2O ; **S** – para reações de sulfetação – dissociação do sulfeto; **O** – para o caso de reações de oxidação-dissociação do óxido envolvendo como constante equilíbrio a pO_2).

A figura 7 apresenta o diagrama de Ellingham- Richardson para os principais sulfetos, carbetos, nitretos e óxidos envolvendo manganês e molibdênio.

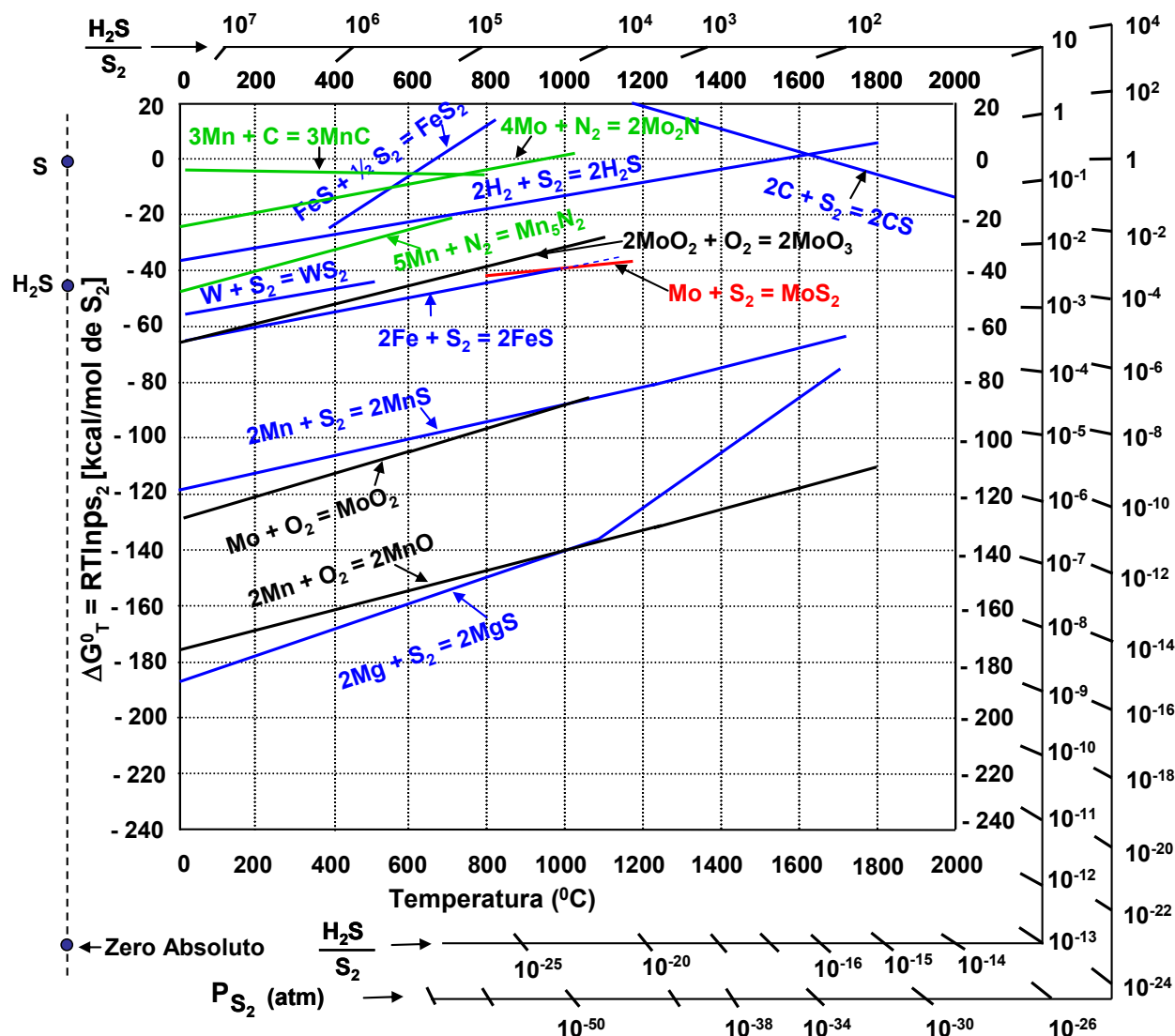


Figura 7 – Energia livre standard de formação de compostos em função da temperatura (Diagrama de Ellingham - Richardson). Adaptado de dados da literatura [26]

Nos diagramas de Ellingham pode-se verificar a estabilidade relativa dos compostos ou fases. Como os valores de ΔG^0_T são negativos, quanto maior o módulo de ΔG^0_T mais estável é o composto na temperatura T. Analisando a figura 7 observa-se, por exemplo, que o óxido de manganês (MnO) é mais estável que o sulfeto de manganês (MnS) em qualquer temperatura.

2.2.2 Bissulfeto de molibdênio

O bissulfeto de molibdênio ocorre espontaneamente na natureza, é relativamente inerte, quimicamente estável, praticamente não corrosivo e não tóxico, sendo extraído em minas no Colorado (EUA) e América do Sul. Após ser extraído das minas é separado de outros materiais, limpo, purificado, moído e separado em partículas de diferentes tamanhos por peneiramento. Embora esta tecnologia de obtenção de pó de MoS_2 surgiu apenas nos anos 1920, o uso do bissulfeto de molibdênio data de centenas de anos. A tabela 3 apresenta as principais propriedades físicas do MoS_2 .

Tabela 3 - Principais propriedades do MoS_2 . [28]

Propriedade	Valor
Temperatura de fusão	1700° C (sob pressão)
Peso molecular	160,08 g/mol Molibdênio 59,94 % Enxofre – 40,06 %
Densidade	4800 kg.m ⁻³
Forma cristalina	Hexagonal.
Dureza (planos basais)	1 a 1,5 Escala Mohs
Dureza (crystal edges)	7 a 8 Escala Mohs
Coloração	Cinza-azulado ao preto
Temperatura de sublimação	1050° C em alto vácuo
Temperatura de dissociação	Acima de 1370°C

A estrutura cristalina da molibdenita, conforme mostrada na figura 8, é hexagonal e laminar (arranjo atômico em camadas), com seis planos de simetria e duas moléculas por célula unitária. Cada átomo de enxofre está eqüidistante de três átomos de molibdênio, e cada átomo de molibdênio está eqüidistante de seis átomos de enxofre, tendo espaçamento inter-atômico de $2,41 \pm 0,06\text{\AA}$.

Cada átomo de molibdênio está no centro de um prisma reto triangular de altura $3,17 \pm 0,1\text{\AA}$ e aresta do triângulo $3,15 \pm 0,02\text{\AA}$, em cujos vértices estão seis átomos de enxofre. A célula unitária contém duas moléculas e os parâmetros de rede são $a = 3,15\text{\AA}$ e $b = 12,39\text{\AA}$. A distância entre as camadas adjacentes de enxofre é $3,49\text{\AA}$, que é maior que a espessura total de uma camada de bissulfeto de molibdênio, alguns autores inferem que a excelente clivagem basal da molibdenita é causada por esta grande distância entre os átomos de enxofre.

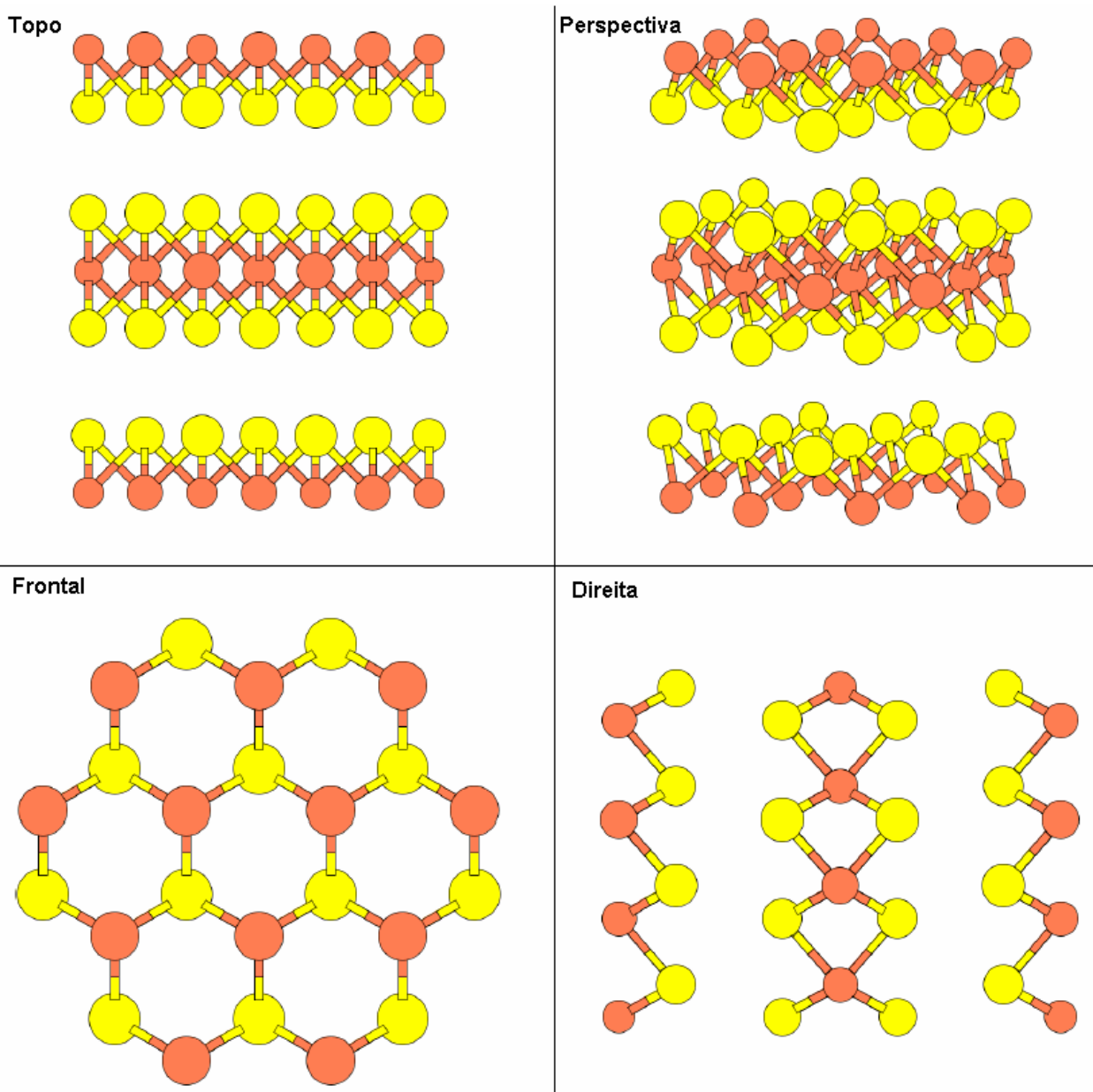


Figura 8 – Estrutura cristalina do bissulfeto de molibdênio (MoS₂). [29]

A estrutura lamelar algumas vezes é comparada com a da grafite, mas tem algumas diferenças relevantes. Na grafite todos os átomos são idênticos, e além da força de van der Waals entre camadas há uma contribuição resultante da interação entre os orbitais causada pelos pares de elétrons π dos átomos de carbono. No bissulfeto de molibdênio há duas espécies atômicas diferentes e a atração entre o molibdênio e o enxofre é a ligação covalente, mas entre as camadas há somente as forças de van der Waals. [28] Por esta razão o MoS_2 tem uma afinidade particular em aderir a quase todas as superfícies sólidas através de uma ligação químico-mecânica e é considerado intrinsecamente um lubrificante sólido.

Em geral o bissulfeto de molibdênio é quimicamente inerte, resiste ao ataque da maioria dos ácidos, exceto água régia e ataque à quente de ácidos sulfúrico e nítrico, produzindo normalmente trióxido de molibdênio (MoO_3). Em ambientes inertes não há mudanças (estabilidade térmica e química) até 1100°C , mas a oxidação no ar começa a ser significativa por volta de 350 a 400°C . O estado normal do produto da oxidação é o MoO_3 e este óxido não é abrasivo podendo-se obter uma lubrificação satisfatória mesmo após considerável oxidação. Porém, MoS_3 é higroscópico e causa muitos problemas de atrito em atmosferas padrão, pois atrai contaminações misturadas ao vapor.

A presença de vapor é desnecessária para lubrificação quando ocorre o escorregamento nos átomos de enxofre. Testes em vácuo mostram que o atrito diminui quando o vácuo aumenta. “Vapores absorvidos geralmente aumentam o atrito, mas os efeitos são comparativamente pequenos.” [27]

“A temperaturas acima de 300°C , Holinski descobriu que o bissulfeto de molibdênio causa fragilização do aço inoxidável. Ele sugere que o enxofre liberado nessas temperaturas reage com o níquel em ligas austeníticas para depositar sulfeto de níquel preferencialmente nos contornos de grão, com isso iniciando uma forma de corrosão sob tensão. Knappowost reportou que o bissulfeto de molibdênio reage com o ferro a 700°C para produzir sulfeto férrico e molibdênio livre, e Tsuya et al mostraram que ele reage mais rapidamente com o ferro e o níquel que com a prata e cobre em vácuo de 10^{-5} Torr acima de 500°C . A reação com o cobre foi de fato lenta acima de 500°C , mas muito rápida em 700°C ” [28].

Conforme mostra a figura 7, para temperaturas inferiores a aproximadamente 1000°C , o sulfeto de ferro (FeS) é mais estável que o bissulfeto de molibdênio

(MoS_2). Desta maneira, durante a fase de aquecimento o bissulfeto de molibdênio tenderá a reagir com a matriz ferrítica produzindo sulfeto de ferro (FeS).

A experiência automotiva tem confirmado os efeitos benéficos da adição de bissulfeto de molibdênio em reduzir desgaste e consumo de combustível (atrito). Duas observações de advertência devem ser feitas. Primeiro, os aditivos detergentes nos óleos automotivos podem inibir a capacidade de redução de desgaste do MoS_2 e da grafite, e alguns aditivos anti-desgaste podem até aumentar ligeiramente as taxas de desgaste. Segundo, a adição de lubrificantes sólidos pode afetar a estabilidade de oxidação de óleos e graxas, e isto pode influenciar na concentração de inibidores de oxidação requerida; partículas pequenas têm maior efeito na estabilidade a oxidação que as grandes. [27]

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como o presente trabalho tem como objetivo geral verificar a viabilidade da produção, por metalurgia do pó, de materiais ferrosos contendo sulfetos (MnS , MoS_2) dispersos na forma de partículas de segunda fase na matriz ferrosa, os estudos iniciaram pela análise da sinterização e evolução microestrutural de amostras obtidas pela mistura de pó de ferro com pó de sulfetos.

Para tanto, amostras foram sinterizadas em dilatômetro, permitindo o acompanhamento da variação dimensional durante a fase de aquecimento e sinterização isotérmica; Parte das amostras foram sinterizadas apenas parcialmente (no dilatômetro) e tiveram sua sinterização interrompida em diversos pontos da fase de aquecimento (aquecidas até temperaturas sucessivamente maiores e resfriadas), bem como, em tempos distintos da fase de sinterização isotérmica, visando estudar a evolução da microestrutura e identificar as possíveis reações entre os componentes da mistura do compactado em sinterização. As diversas amostras produzidas foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica, análise química pontual por energia dispersiva de raios-x (EDX) e difração de raios-x.

Após a determinação de temperaturas e tempos considerados adequados para a obtenção da microestrutura desejada, foram produzidos lotes de amostras e realizadas ensaios de tração para a avaliação do comportamento mecânico.

Como referência de propriedades e análise de resultados utilizou-se sempre as propriedades e o desempenho do ferro puro sinterizado.

As etapas e procedimentos específicos utilizados para o desenvolvimento do trabalho são descritos a seguir.

3.1 Matérias-Primas

Foi utilizado pó de ferro elementar atomizado produzido pela Hoeganaes, com designação comercial Ancorsteel 1000B e tem, segundo o fabricante, densidade aparente de $2,92 \text{ g/cm}^3$, escoabilidade de 26 s/50g e sua composição química é mostrada na tabela 4.

Tabela 4 – Composição típica do pó de ferro utilizado (% em peso).

C	O	N	S	P	Si	Mn	Cr	Cu	Ni
< 0,01	0,09	0,001	0,009	0,005	<0,01	0,10	0,03	0,05	0,05

Este pó foi doado por um parceiro industrial sendo fornecido pré-misturado (0,75% em massa) com uma cera sintética, designada comercialmente por Acrawax C[®]. Esta possui tamanho de partícula menor que 45µm, funde a 144°C e a sua fórmula química é: CH₃(CH₂)₁₆CONHC₂H₂NHCO(CH₂)₁₆CH₃.

A distribuição granulométrica do pó de ferro foi determinada segundo a norma ISO 4497, (MPIF std.05) [30].

O pó de sulfeto de manganês é fabricado pela Höganäs com denominação MnS-E e tamanho de partícula mediano – D₅₀ igual a 5,0 ± 1,0 micrometros e D₉₅ igual a 12 micrometros.

O pó de bissulfeto de molibdênio foi doado pela GKN. O tamanho de partícula mediano – D₅₀ igual a 12,0 ± 2,0 micrometros

Os sulfetos de manganês e de molibdênio foram adicionados na forma de pó dos compostos MnS e MoS₂.

3.2 Mistura dos pós

Para processar a mistura dos pós foi utilizado um misturador tubular de aço inoxidável austenítico em forma de Y, com eixo de rotação passando pela união dos segmentos. Segundo a literatura, o tempo de mistura realizada durante uma hora a rotação de 60 rpm é suficiente para promover a homogeneização dos pós (componentes da liga) quando estes apresentam o tamanho de partícula médio na faixa dos pós aqui utilizados. [15]

As misturas foram realizadas com quantidades variáveis (entre 3% e 15% vol.) para cada tipo de sulfeto. Na tabela 5 são mostrados os percentuais em volume e em massa, assim como as respectivas densidades teóricas para as diversas composições. O cálculo da densidade teórica foi realizado pela regra das misturas.

Densidade teórica da mistura $\rho_m = 1/(C_A/\rho_A + C_B/\rho_B)$

$C_{A,B}$ – concentração do componente (A,B);

$\rho_{A,B}$ – densidade do componente (A,B);

Para os cálculos foram adotadas as densidades teóricas do ferro como 7,87 g/cm³, do sulfeto de manganês 4,0 g/cm³ e do bissulfeto de molibdênio 4,8 g/cm³.

Tabela 5 – Percentuais volumétricos e mássicos das misturas

Designação	% de sulfeto em volume	% de sulfeto em massa	Densidade teórica (g/cm ³)
3Mn	3,0	1,55	7,76
6Mn	6,0	3,14	7,64
9Mn	9,0	4,78	7,52
12Mn	12,0	6,48	7,41
15Mn	15,0	8,23	7,29
3Mo	3,0	1,85	7,78
6Mo	6,0	3,75	7,69
9Mo	9,0	5,69	7,60
12Mo	12,0	7,67	7,50
15Mo	15,0	9,71	7,41

As densidades aparentes foram determinadas conforme a norma ISO 3923 (MPIF std.04) [31] e a escoabilidade segundo a norma ISO 4490 (MPIF std.03) [32].

3.3 Compactação dos pós

Todos os corpos de prova foram compactados em matriz flutuante de duplo efeito; sendo confeccionados dois tipos, ou seja, duas geometrias distintas, com as seguintes finalidades:

3.3.1 Compressibilidade e sinterização em dilatômetro

Para a determinação da compressibilidade e ensaios de sinterização no dilatômetro foram confeccionados corpos de prova em matriz cilíndrica com diâmetro de 9,5 mm sendo utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de 15 ton, controle de pressão analógico e resolução de 500N.

Em função da simplicidade geométrica das amostras, utilizou-se a densidade geométrica para caracterizar a porosidade. Para as medidas de comprimento utilizou-se micrometro e as medidas de massa uma balança com resolução de centésimo de grama.

As amostras para os ensaios de sinterização em dilatômetro foram compactadas com pressão de 600 MPa e altura final de 10 ± 1 mm.

3.3.2 Propriedades mecânicas

Para a determinação das propriedades mecânicas foram confeccionados corpos de prova de tração, com as dimensões baseadas na norma ISO 2740 [33]. Estes foram compactados com pressão de 600 MPa, utilizando uma prensa hidráulica com controle programável de carga e resolução de 50N.

3.4 Sinterização das amostras

Os ensaios de sinterização foram realizados em um dilatômetro diferencial que possui um módulo informatizado acoplado.

A sinterização de um material no dilatômetro permite registrar as variações dimensionais que ocorrem em função da temperatura e do tempo. Quando um material multicomponente ou um compactado verde produzido pela compactação de uma mistura de pós de distinta composição química é aquecido, além da dilatação térmica e da variação dimensional em função da sinterização (formação de continuidade da matéria), outras reações acompanhadas de variação dimensional podem ocorrer. Estas reações ocorrem em função dos potenciais termodinâmicos,

incluindo potenciais químicos em função da heterogeneidade do compactado. As principais são: transformações de fases alotrópicas, formação de novas fases como compostos e/ou solução sólida (inclusive formação de fase líquida), redução de óxidos presentes no compactado verde, etc. Muitas reações predominam em certas faixas de temperaturas, porém outras ocorrem simultaneamente a densificação sobrepondo sua variação dimensional e mascarando a variação dimensional decorrente apenas de sinterização; o dilatômetro registra apenas a variação dimensional resultante.

Isto torna a interpretação dos resultados de sinterização no dilatômetro mais difícil, sendo necessárias análises complementares tais como: análise microestrutural (por microscopia ótica e eletrônica de varredura), análise química local por microsonda, análise estrutural, etc. Além disso, a interpretação completa dos resultados muitas vezes só é possível conhecendo-se o diagrama de equilíbrio de fases do sistema [25].

Na figura 9 é mostrada, esquematicamente, uma curva dilatométrica típica. Em função da variação dimensional verificada em cada intervalo da temperatura deve-se interromper a sinterização, esfriar a amostra e fazer diversas análises necessárias (raios-x, composição química via microsonda; microscopia, dureza ou microdureza, etc.) para verificar o que está ocorrendo.

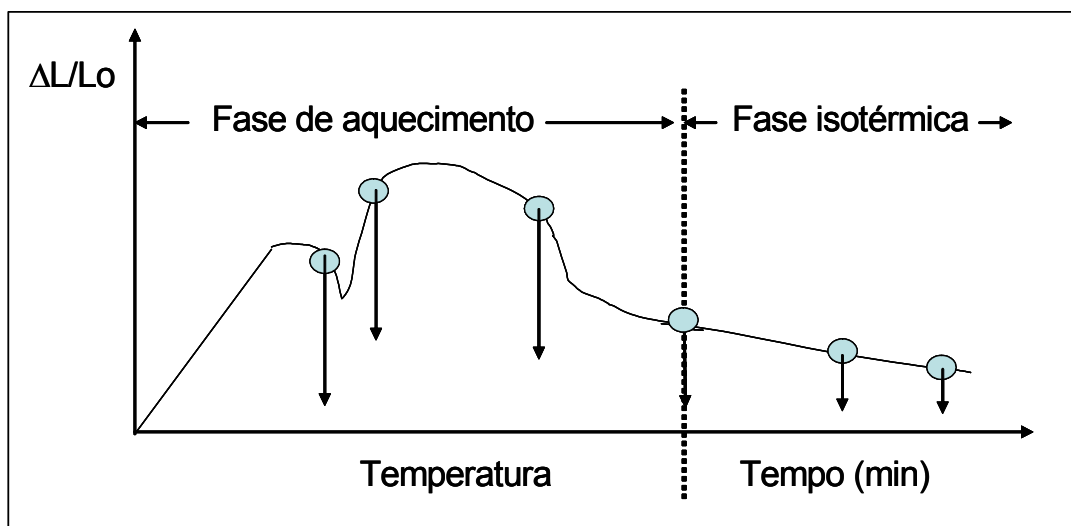


Figura 9 – Representação esquemática da variação dimensional na sinterização.

As amostras foram aquecidas com taxa de aquecimento constante de 10°C/min até a temperatura de 1150°C, mantendo-se nesta temperatura por 20 min

(patamar isotérmico). Como atmosfera de sinterização utilizou-se um fluxo contínuo de uma mistura de gás contendo $95\%N_2 + 5\%H_2$. Esta mistura é levemente redutora. Para estudar a evolução microestrutural, amostras aquecidas até as temperaturas de interesse (820, 900, 1000, 1100 e $1150^{\circ}C$), tiveram sua sinterização interrompida, esfriando-se as mesmas para realizar análise microestrutural.

Os resultados dos estudos de sinterização no dilatômetro foram utilizados como referencial para a definição dos parâmetros mais adequados para realizar a sinterização dos lotes de corpos de prova a serem utilizados nos ensaios de avaliação do comportamento mecânico.

3.5 Caracterização microestrutural e de fases

A caracterização microestrutural e de fases presentes nas amostras sinterizadas foi realizada através do emprego das técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, além das técnicas de difratometria de raios-x (análise de fases presentes) e espectrometria por energia dispersiva (composição química das fases).

3.6 Avaliação do comportamento mecânico em ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados em máquina universal de ensaios MTS, conforme a norma ISO 82, [34] no Laboratório de Materiais da Empresa Brasileira de Compressores S.A. – EMBRACO.

As propriedades avaliadas através do ensaio de tração foram:

- Limite de escoamento;
- Resistência à ruptura;
- Módulo de elasticidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Pós

4.1.1 Pó de ferro

Para todos os ensaios de caracterização dos pós foram realizadas três medições para cada propriedade, calculada a média e seu respectivo desvio-padrão.

Como já foi citado anteriormente, o pó de ferro fornecido está pré-misturado (0,75% em massa) com lubrificante orgânico *Acrawax C[®]*. Por esta razão, sempre que for citado “pó de ferro” deve-se considerar a mistura (pó de ferro + lubrificante orgânico).

A distribuição granulométrica do pó de ferro é apresentada na tabela 6 e os resultados de escoabilidade e densidade aparente são apresentados na tabela 7.

Tabela 6 - Distribuição Granulométrica do Tamanho de Partícula do Pó de Ferro

Faixa de tamanho [μm]	Valor medido [%]	Desvio padrão [%]
250 > d > 180	0,51	0,16
180 > d > 150	23,18	1,61
150 > d > 106	16,35	1,98
106 > d > 75	18,97	0,92
75 > d > 63	16,78	2,51
d < 63	24,20	0,87
Total	99,99	
Perda	0,01	

Tabela 7 – Resultados de escoabilidade e densidade aparente

Propriedade	Valor médio	Desvio padrão
Escoabilidade [s/50g]	28,89	0,18
Densidade Aparente [g/cm ³]	3,15	0,01

Observou-se boa concordância entre os dados fornecidos pelo fabricante de escoabilidade (26s/50g) e densidade aparente ($2,92 \text{ g/cm}^3$) e os valores medidos em laboratório. A pequena diferença pode ser atribuída ao fato do pó estar misturado com o lubrificante orgânico (Acrawax®).

4.1.2 Pós de sulfetos

A morfologia das partículas de MnS é mostrada na figura 10.

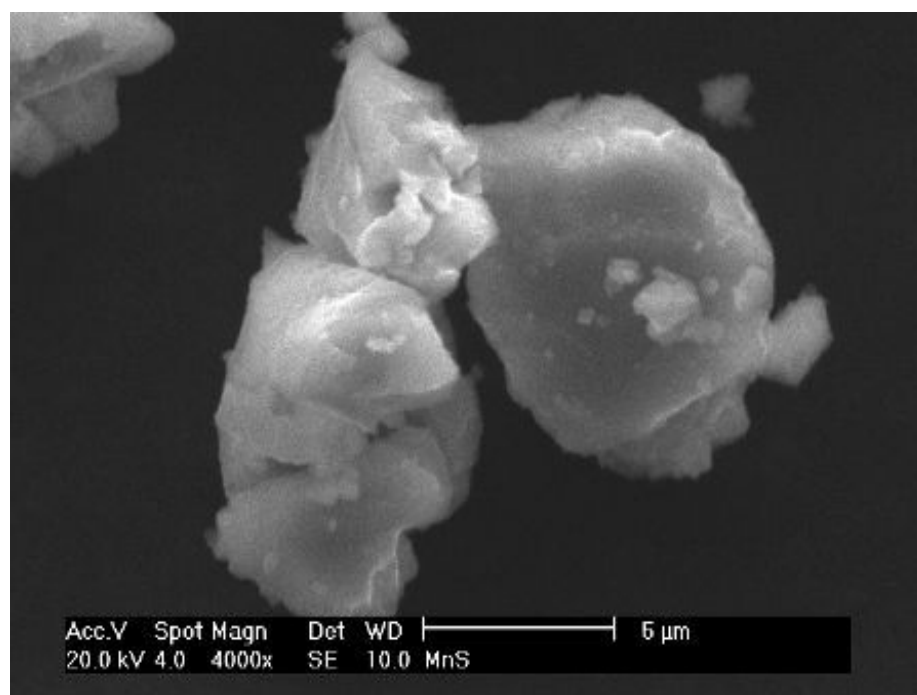


Figura 10 – Partículas de MnS

A composição aproximada (medida por energia dispersiva de raios-x acoplada ao microscópio eletrônico - EDX) é apresentada na tabela 8.

Tabela 8 – Composição química de pós de sulfeto de manganês realizada em EDX

Elemento	% peso	Desvio-padrão	% atômico	Desvio-padrão
Oxigênio [O]	5,88	0,61	14,76	1,36
Enxofre [S]	31,48	0,46	39,44	0,36
Manganês [Mn]	62,64	1,00	45,81	1,31

Após certo tempo de acondicionamento em recipiente “não estanque” os pós de MnS passaram da coloração verde para marrom. Esses pós foram analisados no MEV (figura 11) e novas medidas de composição foram realizadas na EDX (tabela 9).

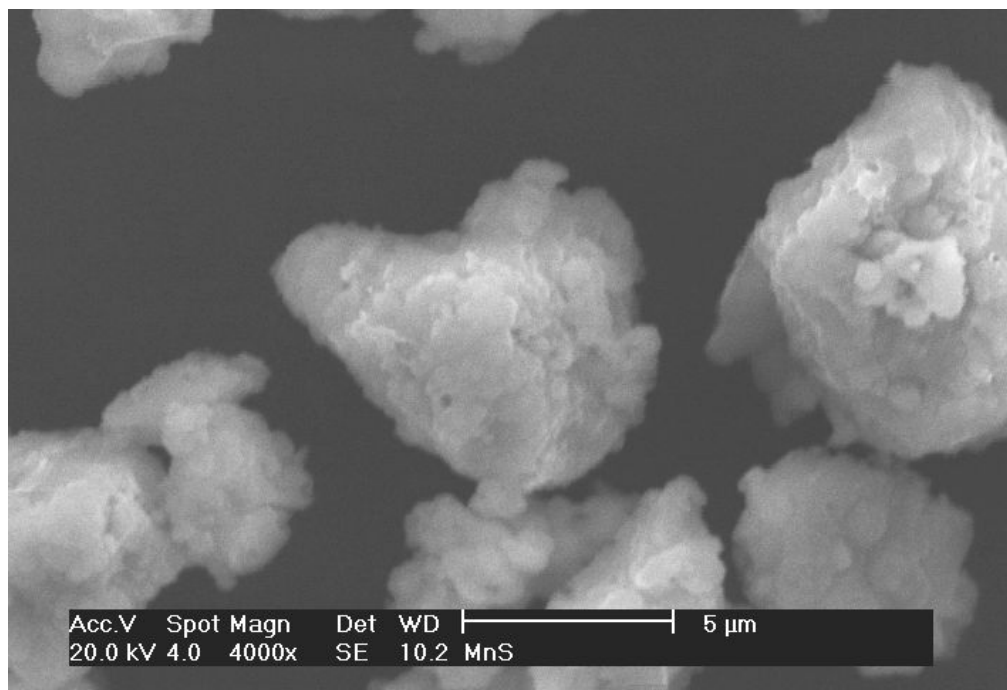


Figura 11 – Partículas de MnS alterada.

Os pós apresentam aspecto esponjoso indicando uma possível oxidação e isto é confirmado pela análise da microsonda, mostrando aumento do teor de oxigênio nestas partículas (16,04%) em relação ao pó recebido (5,88%).

Tabela 9 – Composição química aproximada do pós de MnS alterado (determinada via EDX).

Elemento	% peso	Desvio-padrão	% atômico	Desvio-padrão
Oxigênio [O]	16,04	0,34	34,44	1,70
Enxofre [S]	29,41	7,05	31,39	7,15
Manganês [Mn]	54,54	7,17	34,16	5,44

Segundo a especificação do fabricante a quantidade de manganês varia de 62,5 a 65,0%, de enxofre de 33,5 a 36,5%, a quantidade máxima de oxigênio total não ultrapassa 1,25% e de outros elementos 0,75%. As diferenças nos teores de oxigênio, mostram que se deve ter cuidados especiais no acondicionamento dos pós de MnS a fim evitar a oxidação das partículas durante a estocagem. Para os experimentos foram usados os pós com a composição apresentada na tabela 8.

A morfologia dos pós de MoS_2 pode ser vista nas figuras 12 e 13; estas apresentam o formato de um conjunto de placas aglomeradas. Este agrupamento ocorre devido à força de van der Waals existente entre planos na estrutura do MoS_2 . Com aplicação de pressão mecânica, as placas de MoS_2 se movem umas sobre as outras em seqüência. As placas deslizam ainda mais facilmente umas sobre as outras quando se aplica uma tensão de cisalhamento.

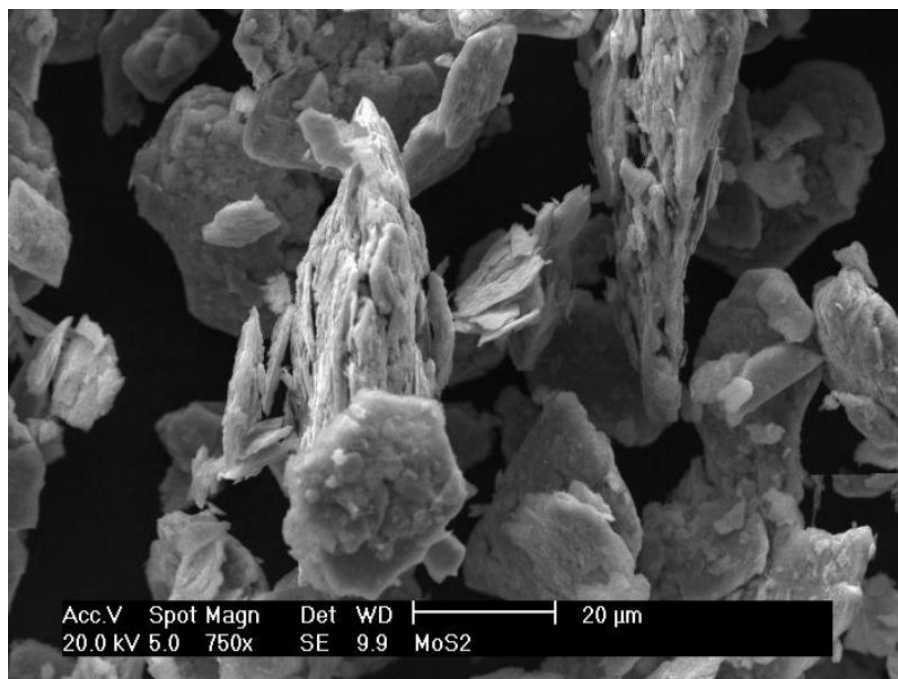


Figura 12 – Morfologia das partículas de MoS_2

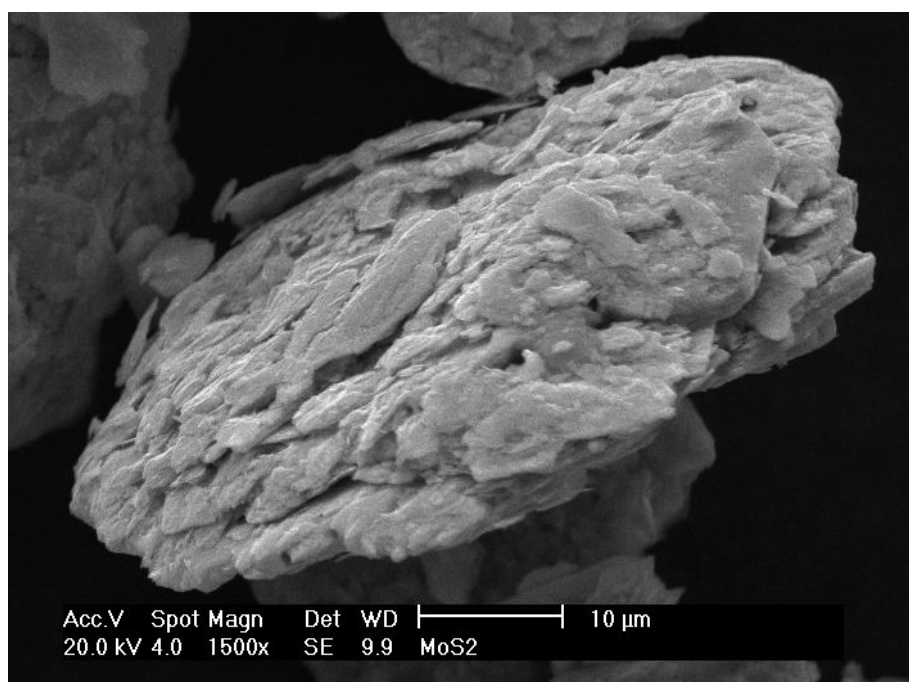


Figura 13 – Partícula de MoS_2

4.2 Mistura dos Pós

A morfologia das do pó de ferro utilizado pode ser observada na figura 14 que mostra partículas de ferro (partículas mais escuras) misturadas com partículas de sulfeto de manganês (partículas mais claras).

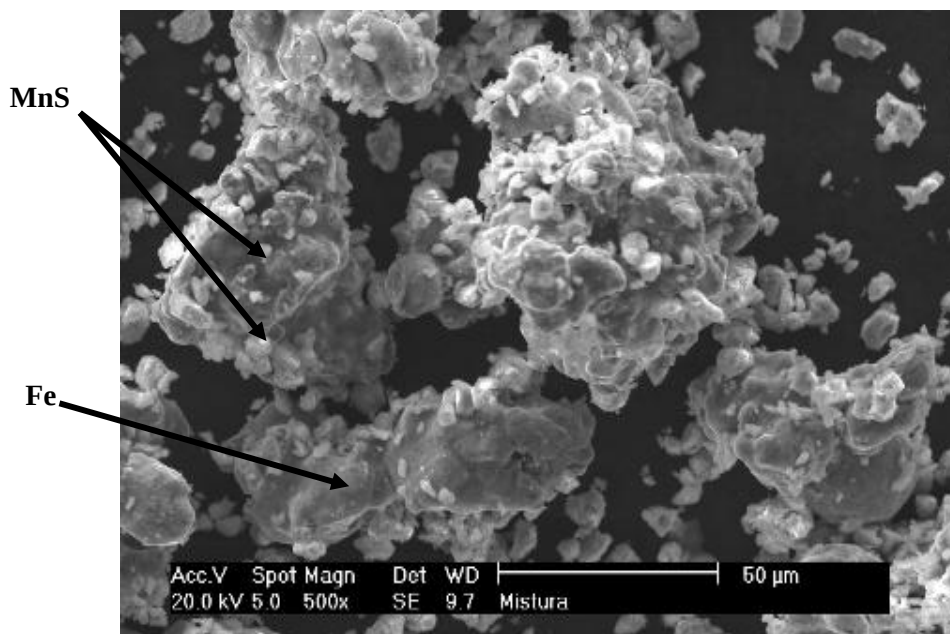


Figura 14 – Pó de ferro misturado ao pó de MnS

A figura 15 apresenta, em detalhe, como as partículas de MnS estão distribuídas entre as partículas de ferro.

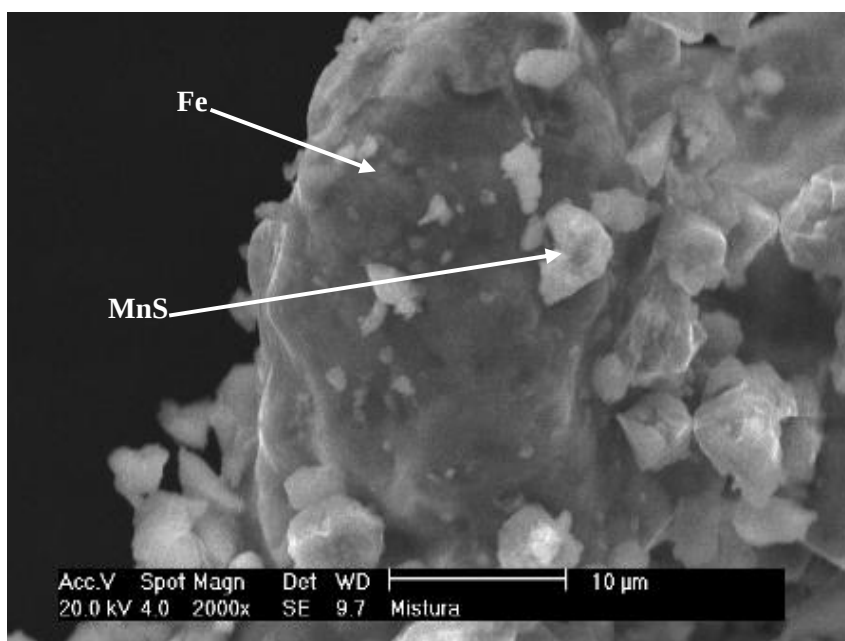


Figura 15 – Detalhe de partículas de MnS aderidas ao ferro

4.3 Escoabilidade e Densidade Aparente das Misturas

A escoabilidade e a densidade aparente das misturas são afetadas pelo teor de aditivo. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 10. No ensaio de escoabilidade, utilizando o funil de Hall, só foi possível obter medidas válidas em conformidade com a norma (MPIF Standart 03) para as misturas de sulfeto de manganês com teores de até 9% e de bissulfeto de molibdênio com teores de até 3%. A densidade aparente foi determinada de acordo com a norma MPIF Standart 04. Para as misturas (6Mo a 15Mo e 9Mn a 15Mn) o pó não fluiu livremente (apenas pela ação do seu próprio peso), sendo necessário “bater” no funil para provocar o escoamento. As misturas que não escoaram sem intervenção estão indicadas com um asterisco.

Tabela 10 – Resultados de escoabilidade e densidade aparente.

Mistura	Densidade aparente [g/cm ³]	Desvio padrão [g/cm ³]	Escoabilidade [s/50g]	Desvio padrão [s/50g]
3Mn	3,193	0,005	29,20	0,11
6Mn	3,193	0,003	29,45	0,13
9Mn	3,209	0,004	31,46	0,62
12Mn*	3,174	0,007	34,36	0,73
15Mn*	3,185	0,006	-	-
3Mo3	3,010	0,006	33,00	1,00
6Mo*	3,011	0,012	-	-
9Mo*	2,895	0,033	-	-
12Mo*	2,888	0,047	-	-
15Mo*	2,841	0,019	-	-

No caso das misturas contendo sulfeto de manganês a escoabilidade diminui a medida que aumenta o teor de sulfeto na mistura, como consequência do seu pequeno tamanho de partícula (na ordem de 5 µm). Pós muito finos tem dificuldade

em escoar, sendo necessário granulá-los para aumentar a sua escoabilidade, evitando o surgimento de gradientes de massa (falhas de enchimento) na etapa de enchimento da matriz de compactação. Nas misturas contendo bissulfeto de molibdênio, além do pequeno tamanho de partícula do pó, a escoabilidade é afetada negativamente devido as forças de Van der Waals que ocasionam a adesão das partículas às paredes do funil. Estas ligações físicas, embora fracas, são suficientemente fortes para impedir que o pó escoe livremente sob a ação de seu próprio peso.

4.4 Compressibilidade das Misturas

Os resultados obtidos nos ensaios de compressibilidade do pó de ferro e das respectivas misturas contendo os sulfetos são mostrados na figura 16 (misturas contendo sulfeto de manganês) e figura 17 (misturas contendo bissulfeto de molibdênio).

Como as misturas contêm fases com densidades distintas, a densidade teórica foi calculada pela regra das misturas (tabela 5); assim, a densidade a verde traçada em função da pressão de compactação nas figuras 16 e 17 representam o percentual da densidade teórica calculada para cada teor de aditivo.

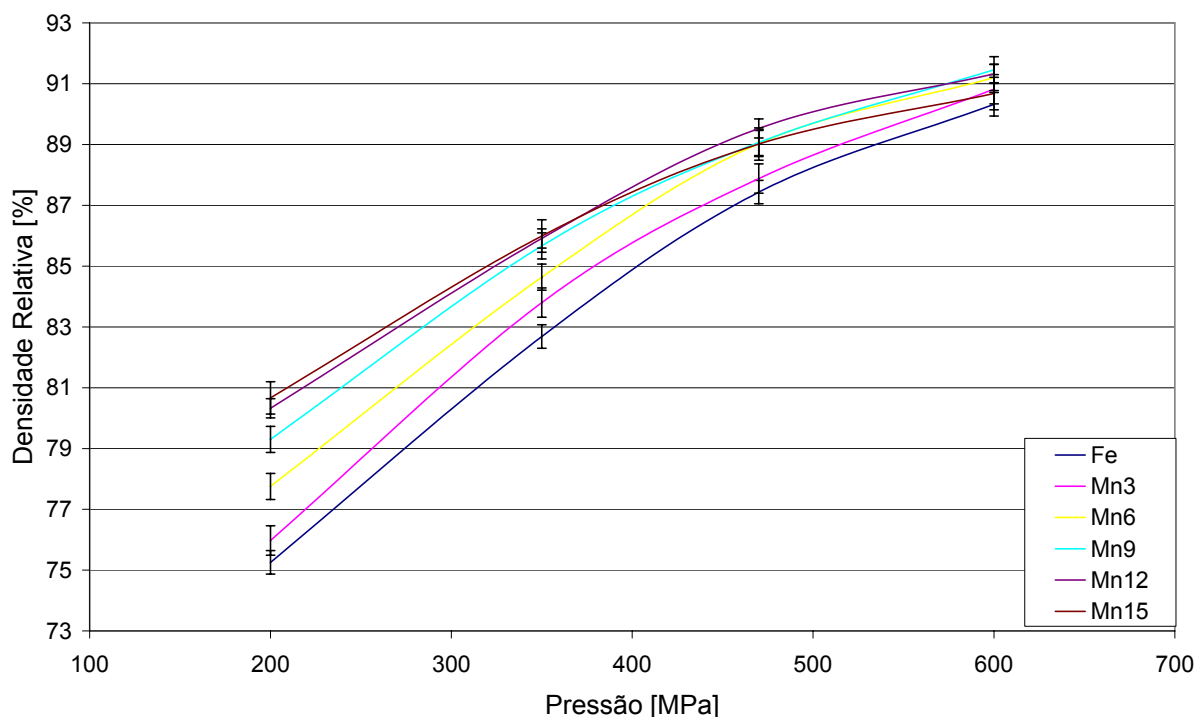


Figura 16 – Curva de compressibilidade das misturas de MnS

De maneira geral, o sulfeto de manganês melhora a densificação (compactabilidade) das misturas. Esse fato pode ser constatado ao longo de toda faixa de pressões estudada; porém, na faixa de pressões baixas, onde predomina o rearranjo de partículas, o aumento na densidade proporcionado pela presença do MnS é maior do que na faixa de pressões elevadas, onde predomina o mecanismo de deformação plástica.

Com a adição de bissulfeto de molibdênio, a densidade a verde cresce juntamente com o teor de sulfeto adicionado em toda faixa estudada, permanecendo elevada também na faixa de elevadas pressões. Esse comportamento pode ser explicado da seguinte forma: O MoS_2 é lubrificante sólido e, conseqüentemente, diminui o atrito interno facilitando tanto o rearranjo entre as partículas (mecanismo de densificação predominante no estágio inicial da compactação) como o transporte de massa via deformação plástica (mecanismo de densificação predominante no estágio avançado da compactação).

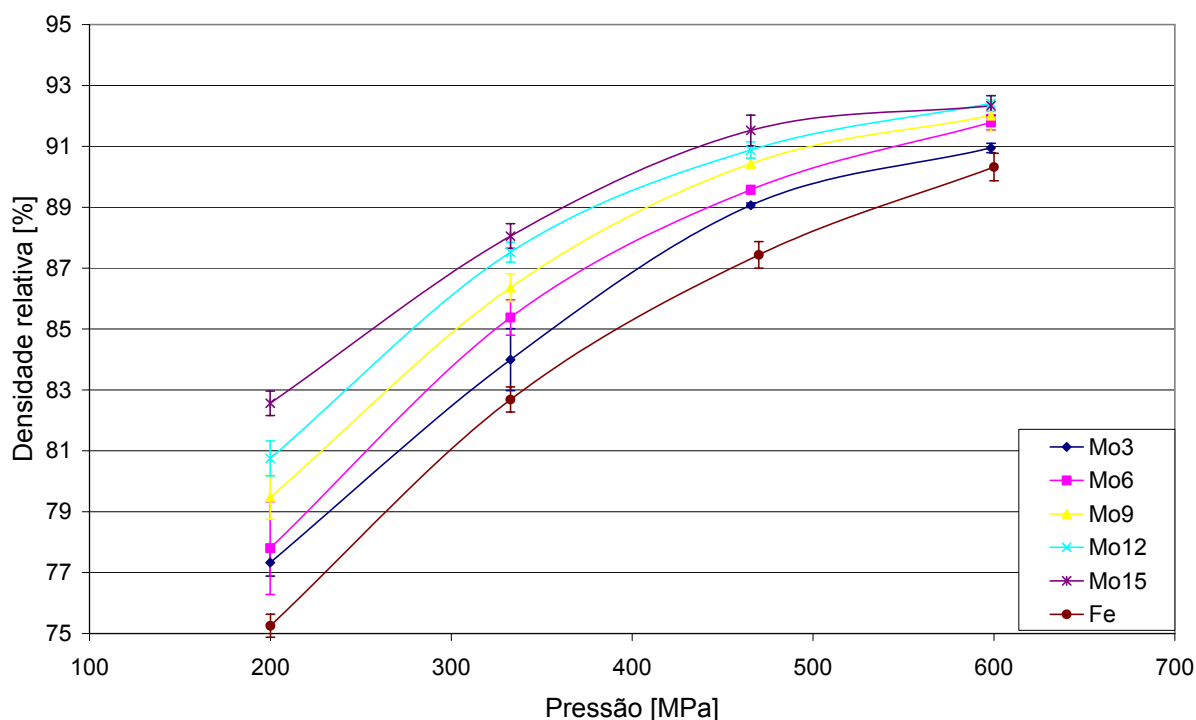


Figura 17 – Curva de compressibilidade das misturas de MoS_2 .

Entre 450 e 500 MPa as amostras compactadas com teores elevados de MoS_2 já atingem valores elevados de densidade, requerendo menor capacidade de carga nas prensas e menor desgaste de ferramental.

A partir destas curvas foi realizado e publicado um trabalho que permita prever por cálculo (expressões/relações) como evolui a densidade a verde em metais ao longo do volume, em função da carga e características do pó, considerando o fato de que ocorre perda de carga ao longo do mesmo por atrito. [41]

4.5 Ensaios de Sinterização em Dilatômetro

4.5.1 Sulfeto de Manganês

A figura 18 compara as variações dimensionais durante a fase de aquecimento de amostras, compactadas a 600 Mpa, de ferro com ferro+sulfeto de manganês (9Mn). Os ensaios foram realizados em dilatômetro com taxa de aquecimento de 10°C/min, até 1150°C e atmosfera de N₂ + H₂ (95/5).

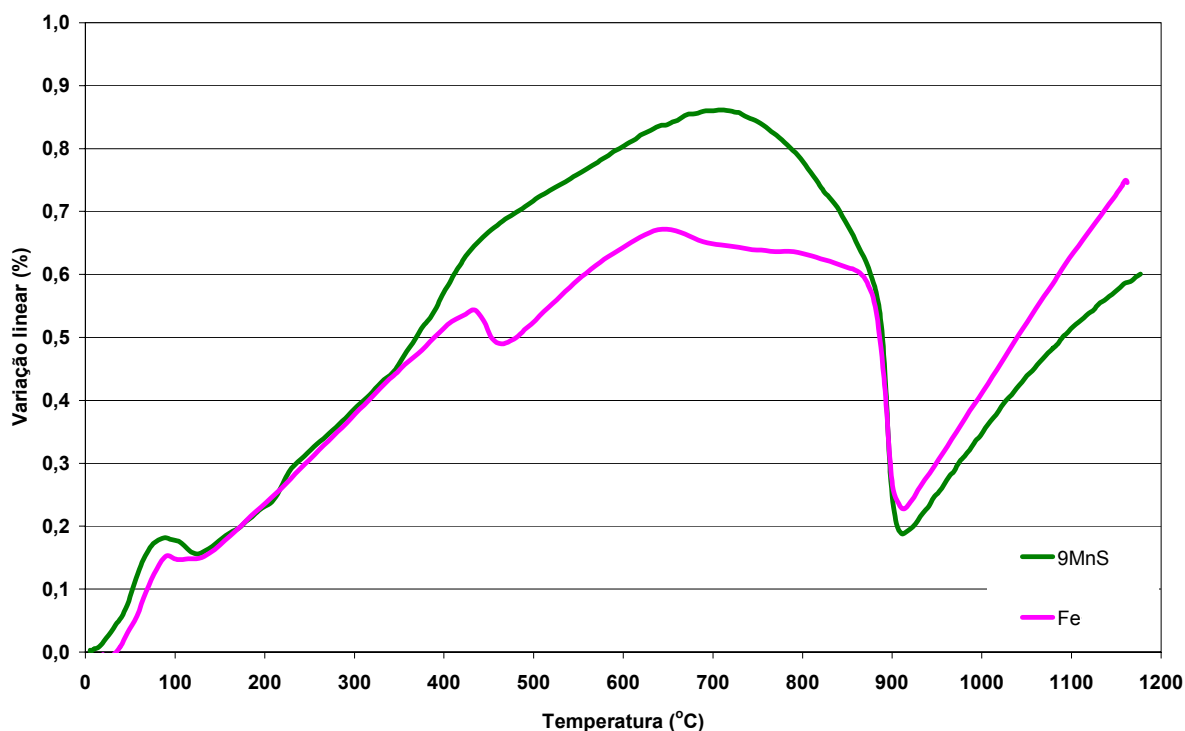


Figura 18 – Variação dimensional de compactados de ferro puro e do composto Mn9 durante a sinterização no dilatômetro.

A análise da variação dimensional na sinterização do ferro puro mostra que no começo do aquecimento (em torno de 100°C) há uma retração, podendo ser atribuída ao amolecimento e conseqüente fusão do lubrificante orgânico presente na mistura (*ponto de fusão* = 144°C). Além disso, em aproximadamente 400°C, tem outra mudança na curva, que pode ser atribuída a perda, por evaporação, do

lubrificante orgânico presente na mistura. A retração por sinterização, inicia já na etapa de aquecimento, próximo aos 600°C. Entre 650 e 800°C, ocorre a saída do restante do material orgânico (lubrificante orgânico). Após a mudança de fase do ferro, de α para γ , (contração brusca em 912°C) a taxa de retração passa a ser menor, conforme pode ser observado na figura 18. Isto se deve ao menor coeficiente de autodifusão do ferro na fase γ . [35] A medida que a temperatura aumenta, a taxa de retração volta a aumentar gradativamente em função do gradativo aumento do coeficiente de difusão. [15]

A curva de variação dimensional na sinterização do compósito Fe + 9%MnS mostra que, assim como no caso ferro puro, a partir de 100°C há o amolecimento e fusão do material orgânico (lubrificante), porém nas temperaturas de 250°C e de 350°C, parecem ocorrer fenômenos adicionais que ocasionam variação dimensional positiva (inchamento) na amostra. Tais variações foram confirmadas em análises de TG e de DTA (ver Figura 20 – Curva de TG para os três compactados.e Figura 21 – Análise térmica diferencial de compactados de Fe, Mn9 e Mo9.). Na faixa de temperatura de 250°C pode estar ocorrendo alguma reação entre o sulfeto e o material orgânico. O inchamento gradual da amostra que ocorre a partir de aproximadamente 350°C, pode ser atribuído a pelo menos uma das seguintes causas: a) formação de solução sólida por dissolução de Mn liberado do MnS em função de perda de enxofre (reação do enxofre com o hidrogênio presente na atmosfera de sinterização); b) formação de óxido de manganês (reação com oxigênio presente no acrawax e/ou oxigênio presente na forma de impureza na atmosfera de sinterização).

De acordo com o diagrama de Ellingham (figura 7) que apresenta a energia livre de formação dos compostos (ΔG°_T) em função da temperatura espera-se manter o MnS estável durante a sinterização do compósito. Em função da elevada estabilidade do óxido de Manganês (MnO), é necessário manter o potencial químico de oxigênio muito baixo na atmosfera de sinterização, ou seja, manter a pressão parcial dos contaminantes O_2 , H_2O e CO_2 muito baixa para evitar a formação de óxido. Além disso, a presença do H_2 na atmosfera de sinterização (5% em volume) pode levar a formação de gás sulfídrico (H_2S) ocasionando a perda de enxofre (desulfetação), liberando o Mn.

Conforme pode ser observado na figura 18, a partir de aproximadamente 700°C passam a predominar fenômenos associados a variação dimensional

negativa (retração). Isto pode ser interpretado não só como intensificação da sinterização nesta temperatura, mas também a gradual mudança de fase $\alpha \rightarrow \gamma$, em partes do volume (interfaces de partículas de ferro com MnS) onde, devido ao enriquecimento com Mn por interdifusão, a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ é menor do que no ferro puro (ver diagrama de fases Fe-Mn, anexo 8.3).

Deve-se mencionar ainda que, sob o ponto de vista de mecanismos, o Fe possui coeficiente de difusão maior na rede cristalina do Mn do que na sua própria rede. O Mn, ao difundir-se, enriquece, inicialmente, as camadas superficiais das partículas de ferro e os contornos de grão; assim produz caminhos de difusão dentro dos quais o ferro se difunde mais depressa, propiciando uma ligeira ativação do processo de sinterização, conforme pode ser observado na maior taxa de retração a partir de aproximadamente 1100 °C.

4.5.2 Bissulfeto de Molibdênio

A figura 19 mostra a variação dimensional ocorrida em função da temperatura (fase de aquecimento) na sinterização do compósito Fe + 9%MoS₂.

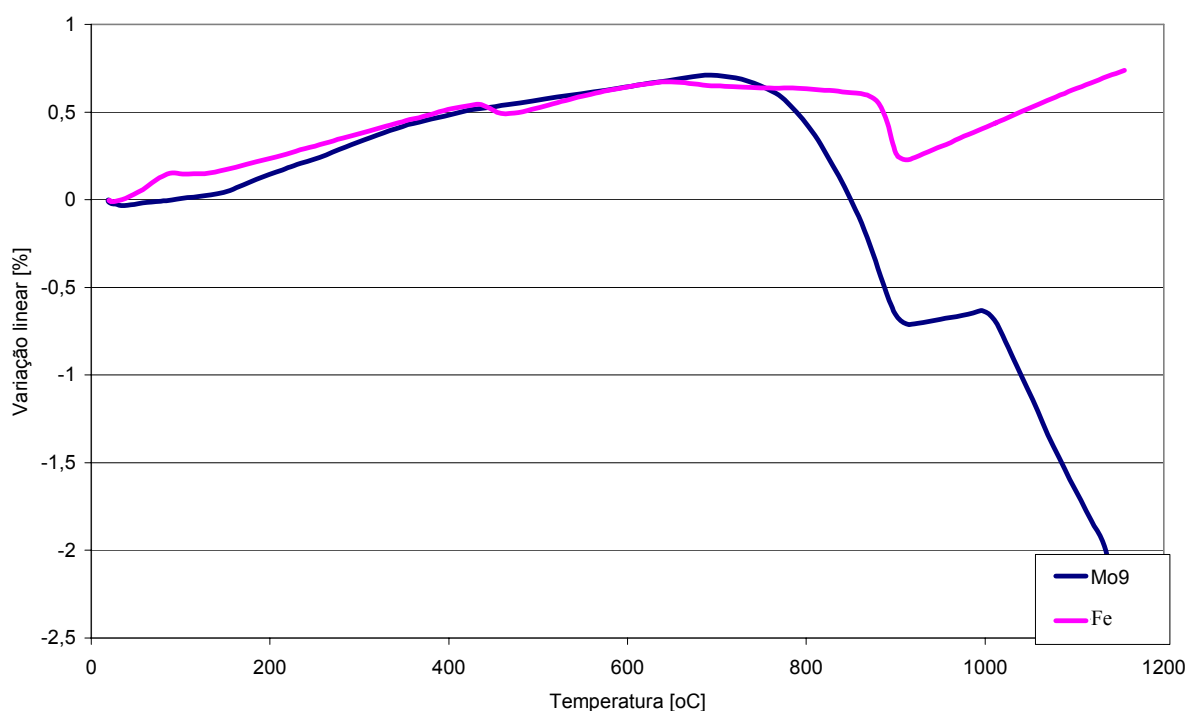


Figura 19 – Variação dimensional de compactados de ferro puro e do compósito Mo9 durante a sinterização em dilatômetro.

A figura inclui a curva da variação dimensional do ferro puro para efeitos de comparação. Os ensaios foram realizados em dilatômetro com taxa de aquecimento de 10°C/min, até 1150°C e atmosfera de N₂ + H₂ (95/5). A curva de variação

dimensional do ferro puro é a mesma da figura 18, já discutida acima, porém a escala em que é apresentada difere do caso anterior em função da elevada retração ocorrida com o compósito contendo bissulfeto de molibdênio.

A curva de variação dimensional do compósito contendo 9%MoS₂, diferentemente do compósito ferro + 9%MnS, não é percebida variação dimensional devido à fusão do acrawax (lubrificante orgânico adicionado ao pó de ferro). A partir de aproximadamente 700°C é verificado o início de uma acentuada retração. De acordo com a literatura, nessa temperatura o bissulfeto de molibdênio reage com o ferro produzindo sulfeto férrico (Fe₂S₃) e molibdênio livre [8]. Porém, o sulfeto férrico produzido é termodinamicamente instável frente ao FeS e FeS₂ [36]

O diagrama de Ellingham (figura 7) mostra que para temperaturas superiores a 1000°C o MoS₂ é mais estável que o sulfeto de ferro. No entanto, embora a temperatura final de sinterização utilizada (1120°C) seja maior do que esta, durante a fase de aquecimento o MoS₂ pode reagir com o ferro, não restando MoS₂ quando alcançada a temperatura isotérmica de sinterização programada. Assim, o Mo liberado pela perda do S, é solubilizado pelo ferro. Como o molibdênio é elemento de liga estabilizador da fase α do ferro, ele acelera o acentuadamente o processo de densificação (retração) no estado sólido por autodifusão do ferro (mecanismo de transporte de matéria predominante na sinterização no estado sólido).

Como se forma um eutético entre o ferro e o sulfeto de ferro por volta de 988°C (ver diagrama de fases, anexo 8.2), a taxa de retração aumenta ainda mais devido ao transporte de matéria via fase líquida.

4.6 Ensaios de Termo-Gravimetria (TG)

A figura 20 mostra a perda de massa ocorrida nas amostras de ferro e nas misturas 9Mn e 9Mo quando aquecidas a 10°C/min, em atmosfera de argônio. A tabela 11 apresenta os valores aproximados da perda de massa em algumas faixas de temperatura.

A curva da perda de massa do ferro mostra que a extração do lubrificante inicia-se em torno de 300°C e em 450°C já saiu mais de 85% de seu total. Entre 700 e 800°C ocorre o restante da retirada do lubrificante. Kuen mostra que a 1000°C

todo lubrificante orgânico (Acrawax) é retirado sem deixar resíduos, independente da atmosfera usada. [37]

Nas amostras que foram adicionados sulfetos verifica-se que a perda de massa, aproximadamente 0,15% para 9Mn e 0,10% para o 9Mo, inicia-se em torno de 100°C estendendo-se até 300°C podendo-se atribuir essa perda a provável água estrutural; segundo a literatura o bissulfeto de molibdênio adsorve ou quimisorve água.

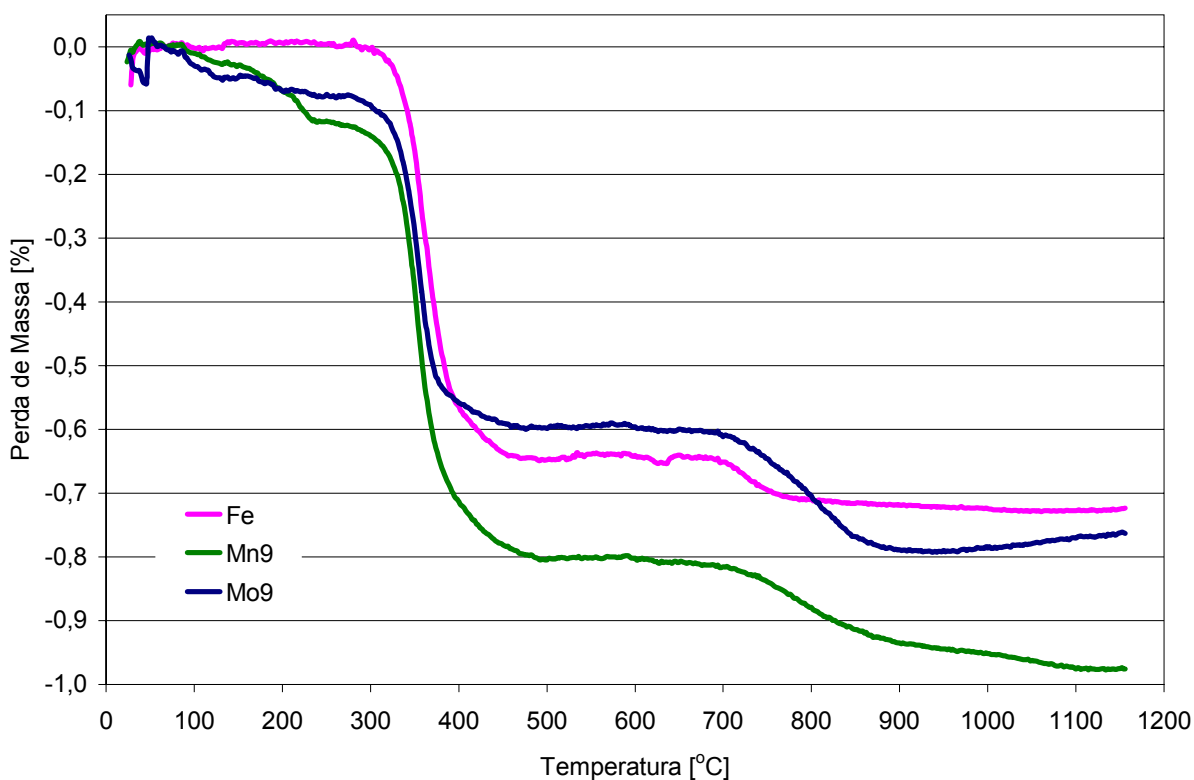


Figura 20 – Curva de TG para os três compactados.

Tabela 11 – Perda de massa por intervalos de temperatura.

	Ferro [%]	9Mn [%]	9Mo [%]
0 – 300	-	0,15	0,10
300 – 500	0,64	0,65	0,50
500 – 700	-	-	-
700 – 900	0,07	0,12	0,18
900 – 1150	0,01	0,04	- 0,03
total	0,72	0,96	0,75

Na faixa de temperatura entre 300 e 500°C, tanto a amostra contendo somente ferro como as misturas com sulfeto de manganês se comportaram de forma idêntica perdendo aproximadamente 0,65% de massa. Porém na mistura com bissulfeto de molibdênio a extração do lubrificante foi menor (aproximadamente 0,50%). Entre 500 e 700°C em todos os três sistemas há um patamar em que não ocorre perda de massa e a partir de 700°C, o restante do lubrificante sai. Porém, para a amostra contendo sulfeto de manganês, a 900°C a perda de massa acumulada já atinge aproximadamente 0,92% e continua aumentando até o final do ciclo. Nas amostras de ferro puro e de ferro + bissulfeto de molibdênio as perdas de massa acumuladas estão próximas a 0,75% (valor equivalente ao acrawax adicionado) e permanecem próximas a este valor até 1150°C.

4.7 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os resultados das análises térmicas diferenciais para amostras de ferro (Fe) e misturas com sulfetos (9Mn e 9Mo), com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de argônio, são mostrados na figura 21.

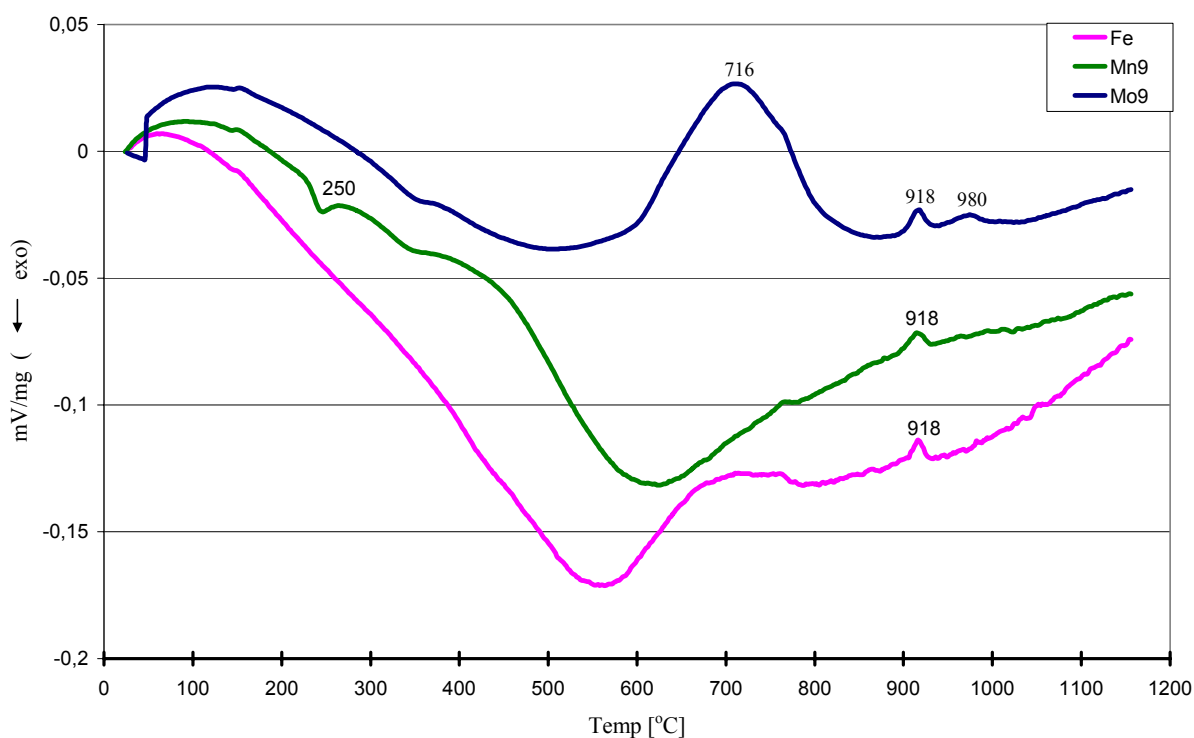


Figura 21 – Análise térmica diferencial de compactados de Fe, Mn9 e Mo9.

Comparando-se os resultados das três amostras constatam-se algumas semelhanças entre elas; porém, há também diferenças significativas. Essas diferenças dizem respeito tanto à natureza das reações (exotérmica ou endotérmica), assim como a sua intensidade, sendo isto um indicativo de que a presença dos sulfetos influencia durante a etapa de aquecimento e sinterização.

Os picos das principais reações estão indicados no gráfico com suas respectivas temperaturas. Confrontando-se os resultados da figura 21 com dados da literatura, podem-se identificar essas reações sendo descritas a seguir.

Tanto na curva do ferro como nas curvas das misturas com sulfetos ocorre, a 918°C, um pico endotérmico. Este pode ser correlacionado com a mudança estrutural do ferro cúbico de corpo centrado (CCC) para cúbico de face centrada (CFC). A diferença de temperatura (~7°C) entre os valores medidos e o teórico pode ser associada a incertezas de medição.

A 250°C verifica-se um pico exotérmico na curva do 9Mn que indica que pode estar ocorrendo uma reação entre o sulfeto de manganês e o acrawax nesta faixa de temperatura.

Na curva referente ao bissulfeto de molibdênio, constata-se uma inflexão iniciada em aproximadamente 650°C e a 716°C ocorre um pico exotérmico. Este pico deve estar associado a reação do bissulfeto de molibdênio com o ferro formando o sulfeto férrico e molibdênio livre [8], porém o sulfeto férrico produzido greigita (Fe_3S_4) é termodinamicamente instável frente ao troilita (FeS) e pirita (FeS_2) [36]

O pico em 980°C pode ser correlacionado a um eutético de baixo ponto de fusão (988°C) onde ocorre a formação de fase líquida entre o sulfeto de ferro (FeS) e o ferro (Fe).[Anexo 8.2]

4.8 Análise Microestrutural

A figura 22 mostra a presença dos sulfetos (MnS) e alguns poros principalmente na proximidade dos sulfetos.

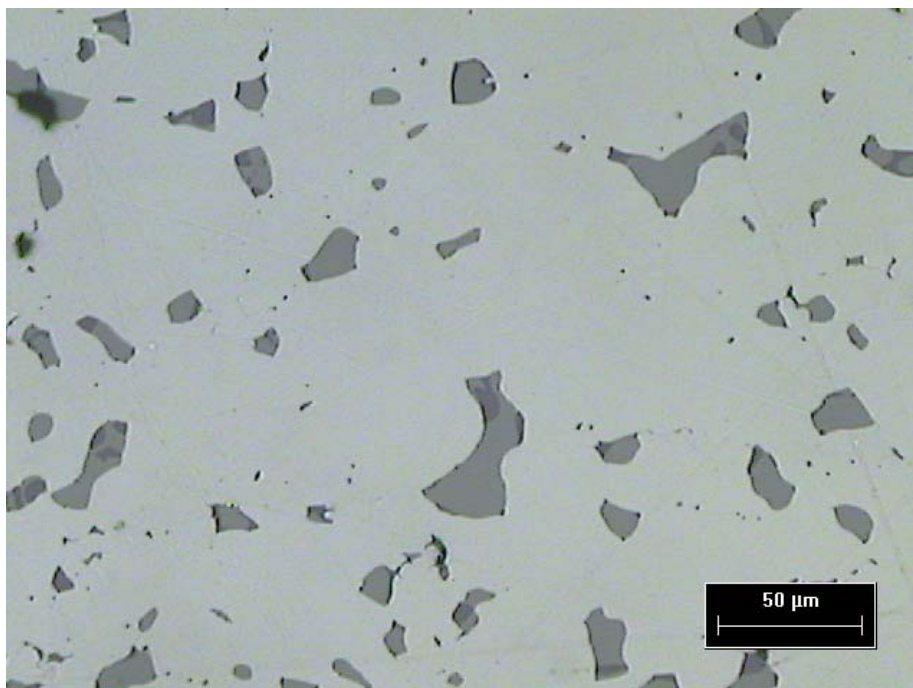


Figura 22 – Micrografia do compósito 9Mn.

A figura 23 mostra os difratogramas do pó de MnS (estado de recebimento) e corpo sinterizado (Mn9) a 1120°C / 30 min. O pó de MnS foi analisado antes da etapa de mistura ao pó de ferro e a amostra para análise do corpo sinterizado (9Mn) foi retirada do ensaio dilatométrico. A identificação dos picos foi realizada através de letras (legenda no gráfico) posicionadas ao lado esquerdo do pico.

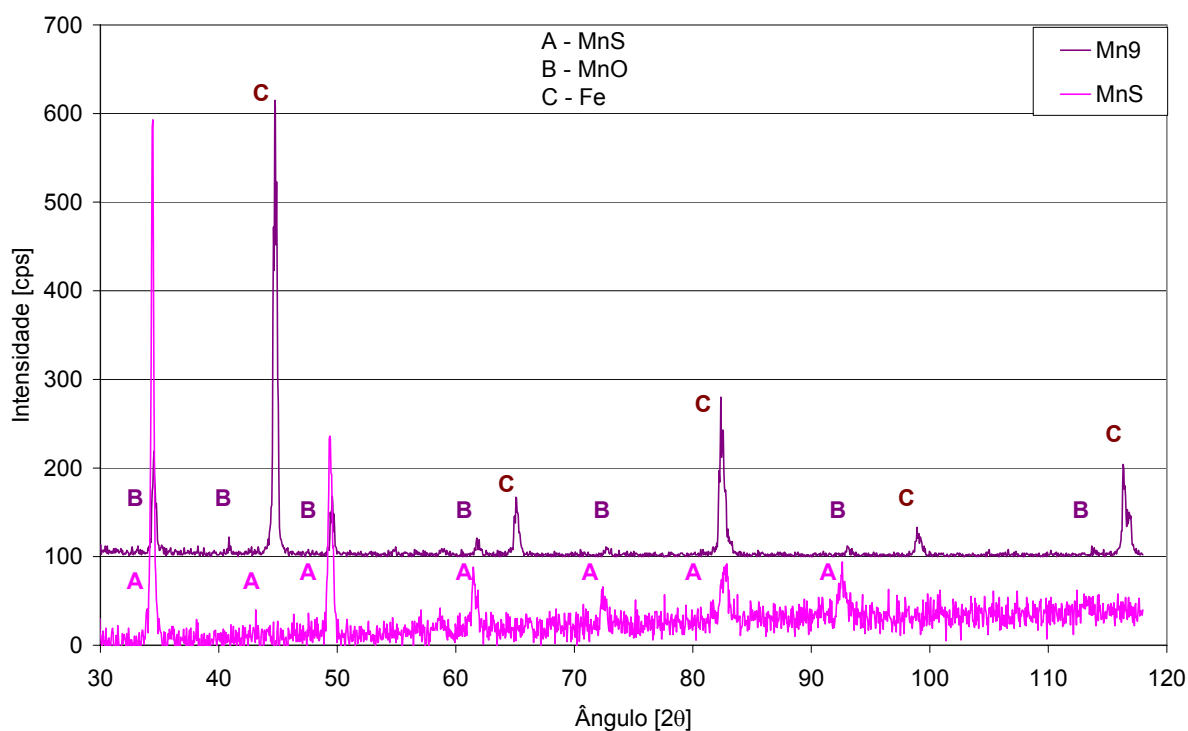


Figura 23 – Difratogramas de Raios-X de pó de MnS e corpo sinterizado (Mn9) a 1120°C/30 min

Os resultados da análise por DRX do pó de MnS e do corpo sinterizado indicam a presença de MnS, porém no corpo sinterizado, além do MnS e Fe, constatou-se a presença de uma terceira fase – óxido de manganês (MnO). Os picos referentes ao MnS e ao MnO são muito próximos entre si, como pode ser constatado nas figuras 37 e 38. No entanto há um pico característico do MnO que não existe na fase MnS ($40,5^\circ$) e é verificado no difratograma da figura 23. Como o pó estava misturado com lubrificante orgânico (acrawax), durante a extração deste pode ocorrer a oxidação do sulfeto mesmo estando em atmosfera redutora, não sendo possível proteger o sulfeto já que ele é menos estável do que o seu óxido como pode ser visto pelo diagrama de Ellingham (figura 7)

A figura 24 apresenta os resultados de DRX de amostras 9Mo após a extração do lubrificante orgânico ($550^\circ\text{C}/15\text{ min}$) e aquecidas a 820°C .

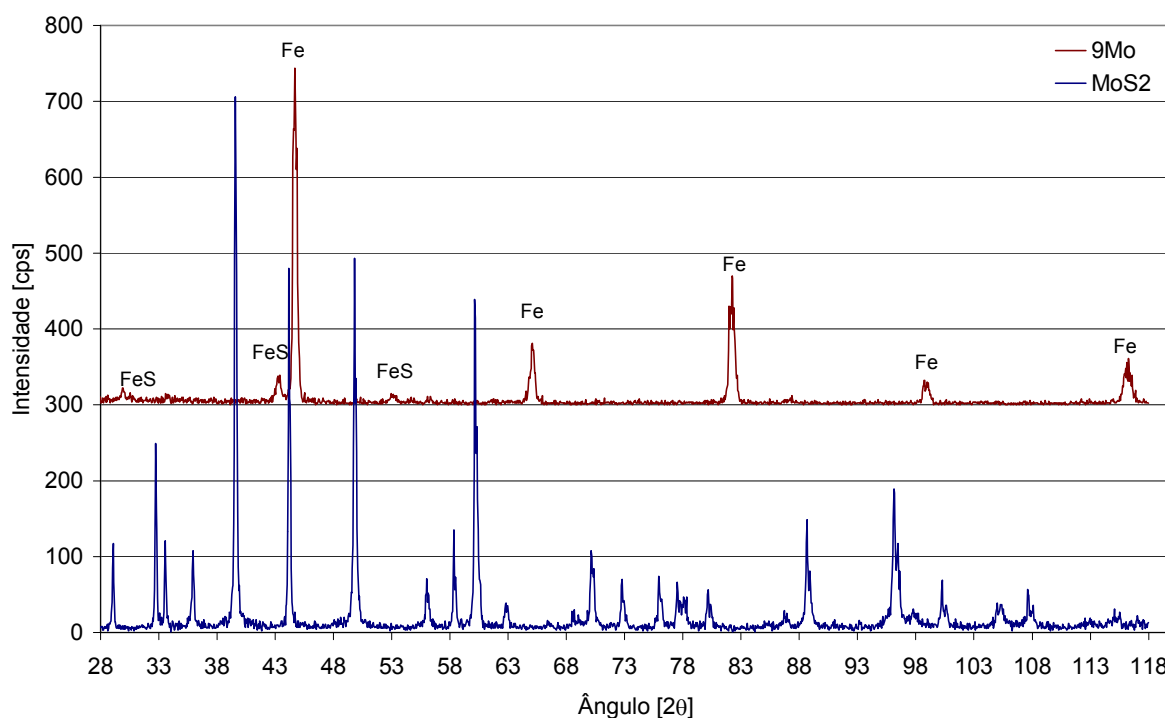
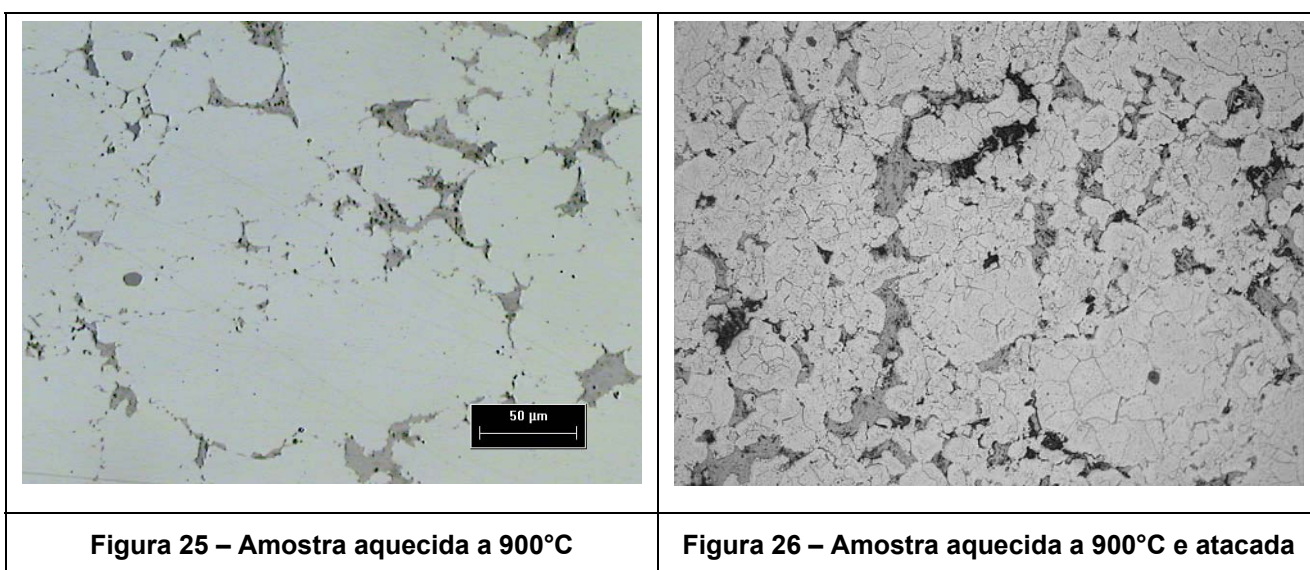


Figura 24 – Difratogramas de Raios-X de amostras Mo9 aquecidas a 550°C e 820°C

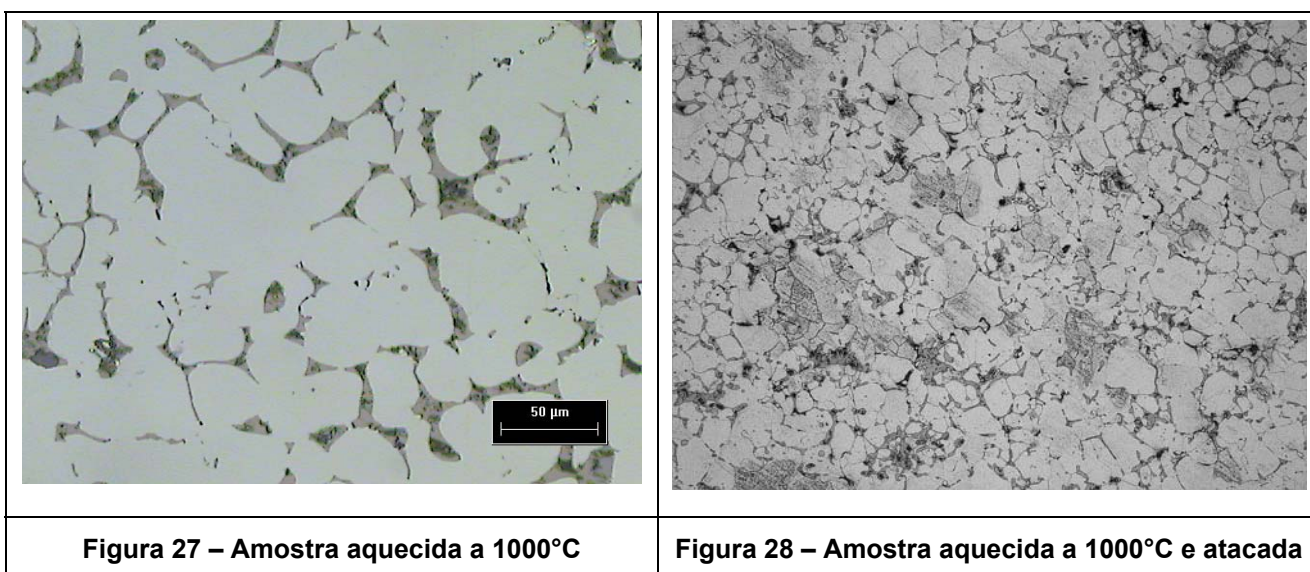
Os difratogramas do MoS_2 indicam que o bissulfeto de molibdênio transformou-se todo em sulfeto de ferro e o molibdênio entrou em solução sólida na matriz ferrosa. Isto pode ser constatado pelo deslocamento dos picos de ferro quando comparados com os da figura 36, indicando que sua estrutura está tensionada e deformada em relação a original.

A fim de avaliar a evolução microestrutural das amostras contendo MoS_2 , os ciclos de sinterização foram interrompidos em diversas temperaturas (900, 1000 e 1100°C) e após sinterização em 1120°C por 30min..

As figuras 25 e 26 mostram a micrografia de uma amostra (9Mo) contendo MoS_2 quando aquecida até 900°C e resfriada imediatamente. Nesta temperatura ainda não há formação de fase líquida e o sulfeto, nesse caso já transformado em sulfeto de ferro (FeS), permanece uniformemente distribuído entre as partículas de ferro.



As figuras 27 e 28 mostram a micrografia da amostra (9Mo) quando aquecida até 1000°C e resfriada em seguida.



Nota-se que nesta temperatura (1000°C) já houve a formação de fase líquida e o líquido penetrou nos contornos das partículas e contornos de grão. Quando a fase líquida se forma durante a sinterização a microestrutura consiste em três fases

distintas – sólido, líquido e vapor, coexistindo no sistema. A molhabilidade descreve o equilíbrio entre essas três fases e ângulo de molhamento (θ) é a característica física que representa o balanço entre as energias superficiais dessas fases. Para que o líquido possa se dispersar sobre a superfície das partículas sólidas deve haver um pequeno ângulo de molhamento $\{\theta = \arccos [(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}]\}$.

Dessa maneira é importante se conhecer a diferença de energia superficial entre as fases e não seus valores absolutos, ou seja, para que haja bom molhamento da superfície é necessário que a energia superficial sólido-líquido seja pequena em comparação com as energias superficiais sólido-vapor e líquido-vapor.

Quando o líquido molha o sólido fornece substancial força de ligação entre as partículas e irá ocupar as posições com menor energia livre, desta forma escoando preferencialmente para menores capilaridades que possuem maiores energias por unidade de volume. Em sistemas em que há uma dispersão de tamanho de partículas, de tamanho de poros, forma de poros e/ou forma de partículas, ocorre também uma faixa de dispersão da força capilar. Quando o líquido é insuficiente para preencher todos os poros o líquido juntará as partículas a fim de minimizar a energia livre.

Utiliza-se o termo penetração para se referir ao fluxo do líquido que ocorre através dos poros e da estrutura dos grãos, pela combinação de reação e capilaridade. O produto da penetração é a fragmentação das partículas sólidas pela dissolução dos contornos de grão. O início deste processo pode ser visto na figura 28 (amostra aquecida até 1000 °C) e mais acentuadamente na figura 30.

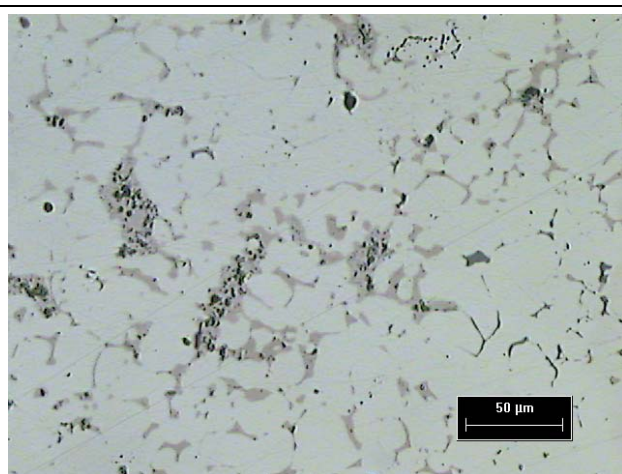


Figura 29 – Amostra aquecida a 1100°C

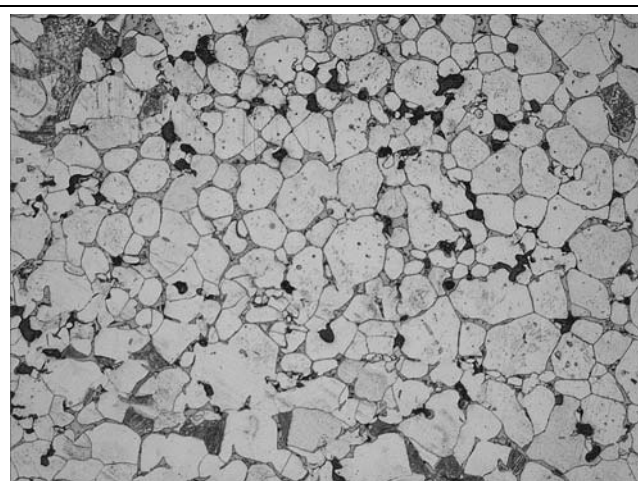


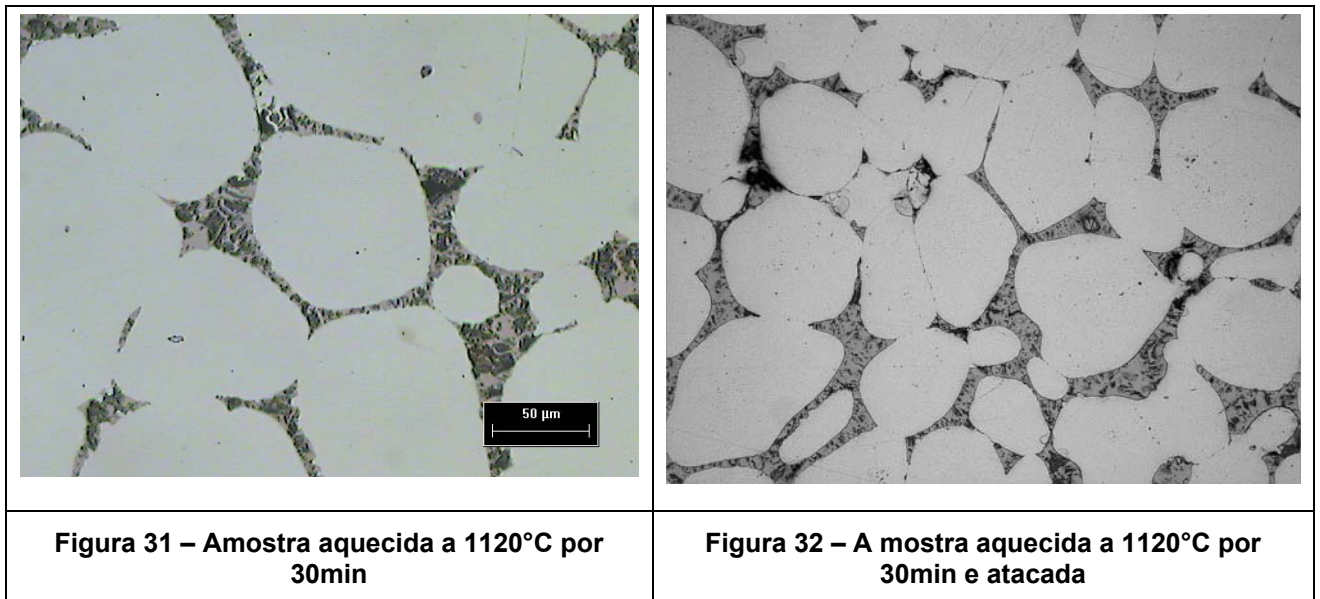
Figura 30 – Amostra aquecida a 1100°C e atacada

O ângulo diédrico entre os grãos e a fase líquida é dado pela seguinte equação:

$$\cos \phi/2 = \gamma_{ss} / 2\gamma_{sl}$$

Se $2\gamma_{sl} < \gamma_{ss}$, o líquido dissolve o contorno de grão e ocorrerá rearranjo secundário, acompanhado de densificação.[38]

As figuras 31 e 32 mostram micrografias de amostras que foram sinterizadas a 1120°C por 30 minutos.



Como a sinterização com fase líquida prossegue, a densificação devido ao rearranjo diminui e o crescimento de grão continua pelo processo de solução – reprecipitação. Esse crescimento de grão contínuo é possibilitado por eventos de difusão e homogeneização da microestrutura, pois a mesma tenderá a aproximar-se da configuração de mínima energia sólido-líquido. As formas do grão e do líquido dependem das energias de superfície e da fração do líquido. Para um sistema com energia superficial isotrópica, a forma de equilíbrio sólido-líquido é determinada pelo ângulo diédrico. A quantidade de densificação é inversamente dependente do ângulo diédrico. Como consequência, para ângulos diédricos maiores que 60° e para pequenas quantidades de líquido a densificação final será retardada, havendo uma estrutura de líquido não contínua dispersa ao longo dos contornos de grão. Maior interesse existe em sistemas com ângulo diédrico menor que 60°. A energia mínima das formas dos grãos é estabelecida durante o estágio final com os poros sendo eliminados e o mecanismo de transporte de massa via solução-reprecipitação dá continuidade ao crescimento de grão. [38],[39]

4.9 Propriedades mecânicas

Os resultados das medidas do limite de escoamento em tração a 0,2% de tração permanente realizadas nas amostras dos diversos compósitos sinterizados produzidos no presente trabalho, são apresentados na figura 33. Nas amostras contendo MnS e MoS₂, há um tendência dos valores do limite de escoamento diminuir com o aumento do teor de sulfeto adicionado. Esse fato é mais evidente nas amostras contendo molibdênio, em que houve formação de fase líquida. Porém, devido ao alto desvio padrão nas amostras de MnS, pode-se considerar que estatisticamente, são iguais entre si.

O valor elevado do desvio padrão nas medidas sugere a necessidade de aumento do número de amostras, para aumentar o nível de confiança nos resultados.

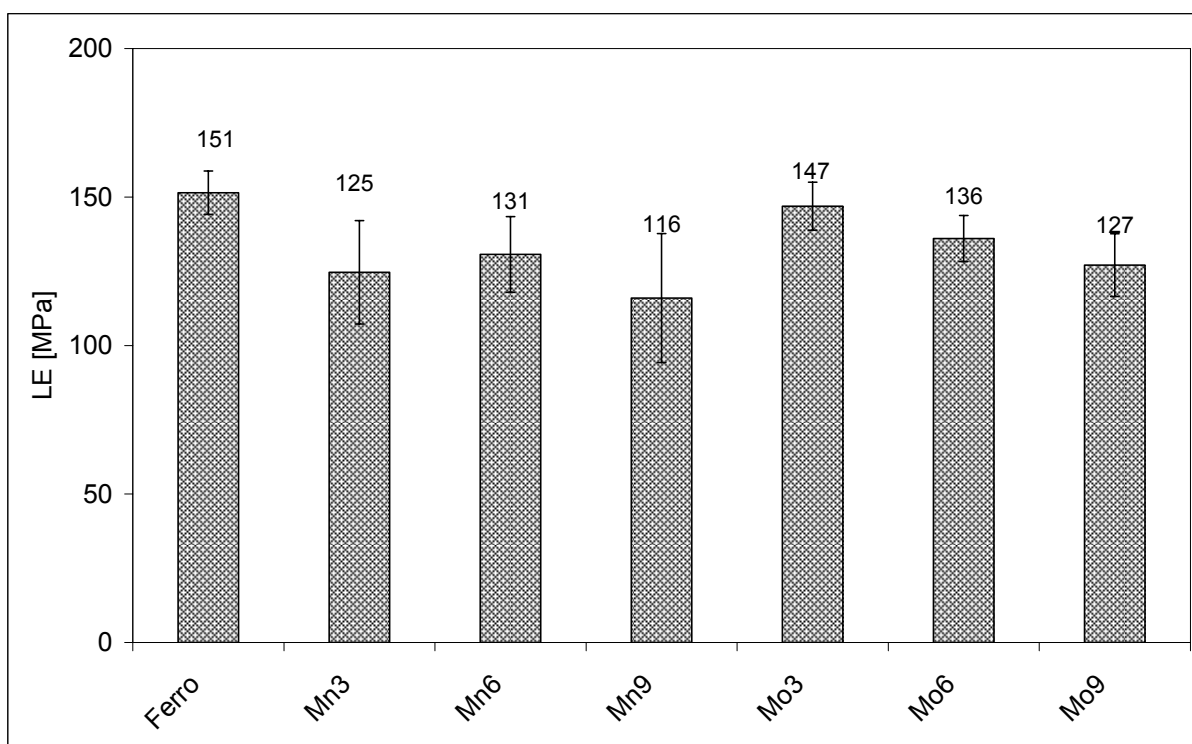


Figura 33 – Limite de escoamento em tração (LE_{0,2}), para os diversos teores de aditivos.

A figura 34 apresenta os valores medidos do limite de resistência em tração (LR) obtidos para os diferentes teores de sulfetos.

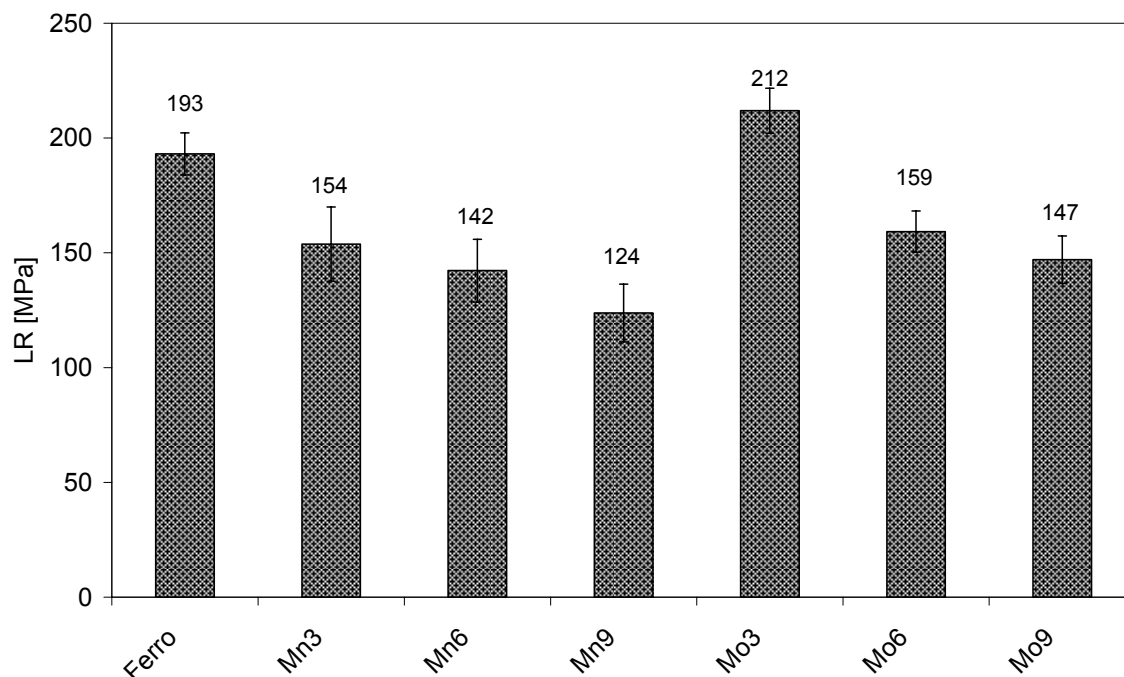


Figura 34 – Limite de resistência em tração (LR).

As amostras contendo MnS apresentaram valores menores que as de ferro puro e diminuem com o aumento do teor de aditivo. Nas amostras com MoS₂ os valores da LR também diminuem com o aumento do teor de aditivo, porém para baixos teores a resistência é superior ao ferro puro.

Os valores do módulo de elasticidade são mostrados na figura 35.

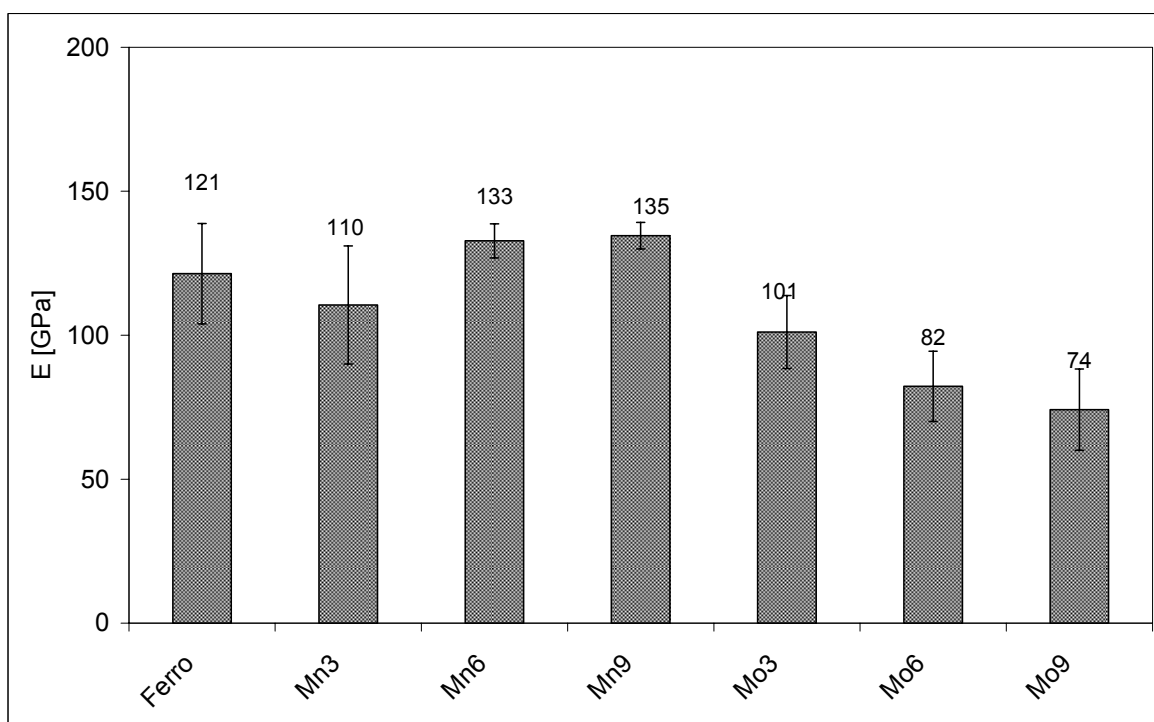


Figura 35 – Comparativo entre os módulos de elasticidade (E) dos compósitos.

Considerando a dispersão da fase líquida formada nos compósitos em que foi adicionado MoS_2 , obtém-se um elevado grau de continuidade no espalhamento da fase eutética formada (fase líquida). Em decorrência disto, o módulo de elasticidade destas compósitos diminui à medida que aumenta o teor de MoS_2 adicionado.

5 CONCLUSÕES

Os aditivos estudados (MnS e MoS₂) influenciam as propriedades tecnológicas do pó. Tanto a escoabilidade, como a densidade aparente e a compressibilidade das misturas foram afetadas pelo percentual de aditivo. Para as misturas com bissulfeto de molibdênio ou teores elevados de MnS não foi possível escoar os pós pelo funil de Hall, indicando que para o uso comercial deve-se usar sapatas vibratórias durante a compactação a fim de evitar falhas de enchimento.

A densidade a verde diminuiu com a adição de pós de MnS ou MoS₂, porém comparativamente ao ferro, o percentual de poros também diminuiu, devido a baixa densidade da segunda fase adicionada.

Durante a extração do lubrificante orgânico ocorreu a oxidação do sulfeto de manganês formando uma nova fase (MnO). Devido à alta estabilidade desses óxidos não foi possível reduzi-los durante a sinterização, mesmo utilizando atmosfera redutora. Devido ao hidrogênio presente no fluxo de gás utilizado na sinterização, não foi possível atingir o equilíbrio termodinâmico entre as fases, pois o mesmo reage com o enxofre formando gás sulfídrico (H₂S), o qual é removido da câmara de sinterização com o fluxo de gás, ocasionando a perda constante de enxofre (dessulfetação).

Nas amostras contendo MoS₂, em função da formação de fase líquida, houve uma elevada densificação (retração). A fase lubrificante (MoS₂) adicionada não se manteve estável. Houve a formação de outra fase (FeS), que segundo a literatura, também tem propriedades tribológicas.

De maneira geral, em relação ao ferro puro, a adição de sulfetos ocasiona uma diminuição na resistência a tração e na tensão de escoamento dos compósitos obtidos.

A produção de componentes ferrosos contendo sulfetos (MnS, MoS₂) como aditivos dispersos na forma de partículas de segunda fase na matriz ferrosa, apresenta certas dificuldades devido a baixa estabilidade destas fases na matriz ferrosa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos no presente trabalho, sugerimos os seguintes estudos:

- a) Estudar a sinterização de compósitos contendo MoS_2 em outras matrizes metálicas, cujo sulfeto seja menos estável que o MoS_2 .
- b) Estudar a sinterização de compósitos contendo fases de lubrificante sólido mais estáveis do que o MoS_2 , como por exemplo, nitreto hexagonal de boro.
- c) Envolver as partículas de MoS_2 com um filme de metal que não seja propenso a reação com o enxofre ou, cujo sulfeto seja menos estável do que o MoS_2 .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WHITE, DONALD G. State-of-the-North American P/M industry – 2001. International Journal of Powder Metallurgy, Princeton, N.J.:APMI International, v.37, n. 4, p. 33-41, mai./jun. 2001.
- [2] DAVID WHITTAKER. Process economics and technological advances in P/M automotive parts. International Journal of Powder Metallurgy. Vol.3, n.3, May-Jun 1988, p. 53-62.
- [3] PM INDUSTRY NEWS. P/M auto usage gains. International Journal of Powder Metallurgy. Princeton, N.J.:APMI International, v.39, n. 6, p. 15, set. 2003.
- [4] WANG W.–F. Effect of MnS powder addition and sintering temperature on the corrosion resistance of sintered 303LSC stainless steels. Corrosion Science. Vol. 45, n.5, may 2003, p. 957 – 966.
- [5] HAMIUDDIN, M.; MURTAZA, Q. Machinability of phosphorous containing sintered steels. Materials Chemistry and Physics. Vol. 67, n. 1-3, jan. 2001, p. 78 – 84.
- [6] ERNST, D.; et al. Mechanical Alloying of Fe-Based Solid Lubricant Composite Powders, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, 1998, Granada, Espanha, Proceedings...European Powder Metallurgy Association, 1998. Vol.4 p 334-343.
- [7] HWANG, K.–S.; CHIOU, C.–H. Desulfurization of 316L stainless steel containing MnS during sintering. The International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 30, n. 4, 1994, p. 409 – 412.
- [8] LANSDOWN, A.R. Molybdenum Disulphide Lubrication. Swansea, UK: Tribology Series, 35. Editor: D. Dowson, 1999, p. 207-208.
- [9] CALLISTER, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ, 5a. edição, 2002.
- [10] GERMAN, R.M. Powder Metallurgy Science, Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1984, p. 2-3.
- [11] KLEIN, A.N. Metalurgia do Pó e Materiais Sinterizados, Disciplina EMC 5225 – UFSC, 182f. Material didático/transparências de aula.

- [12] CHAWLA, N. et al. Fatigue Behavior of Binder-Treated P/M Steels, The International Journal of Powder Metallurgy, vol. 37, n. 3, p.49, 2001.
- [13] LENEL, F.V. Powder Metallurgy – Principles and Applications, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1980 ZAPF, G. The Pressing and Sintering Properties of Iron Powder, Powder Metallurgy, N°7, 1961, p. 218-248.
- [14] AMIN, K.E. Friction in Metal Powders, The International Journal of Powder Metallurgy, vol. 23, n. 2, p.83, 1987.
- [15] COLLARES, C.E. Conformação a Frio de Pré-Formas Sinterizadas de Ferro Puro e da Liga Fé-3,5%Ni. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1989.
- [16] MURALI, K.; ASHOK, S.; KRISHNA, C. Low Cost Alternative to MoS₂ as Solid Lubricant for Bronze Bearing, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, 1998, Granada, Espanha, Proceedings...European Powder Metallurgy Association, 1998. Vol.4 p 307-311.
- [17] SUSTARSIC, B.; KOSEC, L. Engineering Properties of Fe-MoS₂ Powder Mixtures, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, 1998, Granada, Espanha, Proceedings...European Powder Metallurgy Association, 1998. Vol.4 p 316-321.
- [18] THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy, London: The Institute of Materials, 1993.
- [19] CENTER FOR COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE OF THE UNITED STATES NAVAL RESEARCH LABORATORY. Crystal Lattice Structures Web page. Disponível em: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/b1.s.png>>. Acesso em: 23 de setembro de 2004
- [20] CENTER FOR COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE OF THE UNITED STATES NAVAL RESEARCH LABORATORY. Crystal Lattice Structures Web page. Disponível em: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/b1.s.png>>.

www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/b3.s.png>. Acesso em: 23 de setembro de 2004

- [21] CENTER FOR COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE OF THE UNITED STATES NAVAL RESEARCH LABORATORY. Crystal Lattice Structures Web page. Disponível em: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/b4.s.png>>. Acesso em: 23 de setembro de 2004.
- [22] CORLISS, L., ELLIOTT, N., HASTINGS, J. Magnetic Structures of the Polymorphic Forms of Manganous Sulfide. *Physical Review*. Vol. 104, n. 4 – november 1956.
- [23] POULACHON, G.; DESSOLY, M. et al. Sulphide inclusions effects on tool-wear in high productivity milling of tool steels. *Wear*. Vol. 253, n. 3 – 4, august. 2002, p.339 – 356.
- [24] POULACHON, G.; DESSOLY, M. et al. An investigation of influence of sulphide inclusions on tool-wear in high speed milling of tool steels. *Wear*. Vol. 250, n. 1 – 12, oct. 2001, p.334 – 343.
- [25] KLEIN, A.N. *Processamento de Materiais a Partir do Pó: Possibilidades do Uso da Dilatometria no Estudo da Cinética de Sinterização e no Desenvolvimento de Novos Materiais*. Monografia para Concurso de Prof. Titular. Florianópolis, 1992. 59p.
- [26] KUBASCHEWSKI, O., EVANS, E. LL., ALCOCK, C. B. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, Oxford. Ed. 4 – 1967.
- [27] BOOSER, E. R. *Dispersion in Oils and Greases - The CRC Handbook of Lubrication (Tribology)*. The Society of Tribologists and Lubrication Engineers. Ed 8, 1992, Vol. II.
- [28] LANSDOWN, A.R. *Molybdenum Disulphide Lubrication*. Swansea, UK: Tribology Series, 35. Editor: D. Dowson, 1999.
- [29] CENTER FOR COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE OF THE UNITED STATES NAVAL RESEARCH LABORATORY. Crystal Lattice Structures Web page. Disponível em: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/c7.s.png>>. Acesso em: 23 de setembro de 2004

- [30] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Metallic powders: determination of particle size by dry sieving. ISO 4497, Paris, 1993.
- [31] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Metallic powders: determination of apparent density, ISO 3923, Paris.
- [32] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Metallic powders: determination of flow free powder, ISO 4490, Paris.
- [33] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Sintered metal materials (excluding hard metal) – Tensile test pieces, ISO 2740, Paris.
- [34] METALS HANDBOOK, Desk Edition, Metals Park, Ohio: ASM, 1985.
- [35] VAN VLACK, L.H. Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais; tradução Edson Monterio, Rio de Janeiro: Campus, 1984. p. 157.
- [36] SILVA, P. R. Estudo de Aplicação de Técnica Eletroquímica para Monitoramento da Corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2002.
- [37] HWANG, K-S., LIN, K-H, Lubricant Removal in Metal Powder Compacts. The International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 28, n. 4, 1992
- [38] GERMAN, R. M. Liquid Phase Sintering. Plenum Press, New York. 1985
- [39] MARCONDES, P. V. P. Caracterização Mecânico-microestrutural de liga ferrosa sinterizada em baixa temperatura. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1991. p.13 – 25.
- [40] LEADBEATER, C.J.; NORTHCOTT, L.; HARGREAVES, F. Some Properties of Engineering Iron Powders, Symposium on Powder Metallurgy, Special Report, N°38, Iron and Steel Institute, 1947, p. 15-36.

- [41] AL-QURESHI, H. A.; Galiotto, A.; KLEIN, A. N. On the mechanics of cold die compaction for powder metallurgy. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 166. issue 1, July 2005, pg 135 – 143.

8 ANEXOS

8.1 Cartões JCPDS utilizados

06-0696		Wavelength= 1.54056 *				
Fe	2 θ	Int	h	k	l	
Iron	44.673	100	1	1	0	
	65.021	20	2	0	0	
	82.333	30	2	1	1	
Iron, syn	98.945	10	2	2	0	
	116.385	12	3	1	0	
	137.136	6	2	2	2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:						
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: I/lor.:						
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3 (1955)						
Sys.: Cubic S.G.: Im $\bar{3}$ m (229)						
a: 2.8664	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 7.875 Dm: SS/FOM: F ₆ = 225(0.0044, 6)						

Figura 36 – Cartão JCPDS 06-0696 (Ferro)

06-0518		Wavelength= 1.54056 *				
Mn+2S	2 θ	Int	h	k	l	
Manganese Sulfide	29.604	14	1	1	1	
	34.303	100	2	0	0	
	49.296	50	2	2	0	
Alabandite, syn	58.559	6	3	1	1	
	61.389	20	2	2	2	
	72.286	8	4	0	0	
	82.504	20	4	2	0	
	92.515	16	4	2	2	
	113.042	2	4	4	0	
	124.471	8	6	0	0	
	137.669	8	6	2	0	
	155.992	4	6	2	2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:						
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: I/lor.:						
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 11 (1955)						
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)						
a: 5.224	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 4.053 Dm: 4.030 SS/FOM: F ₁₂ = 55(0.0137, 16)						
$\epsilon\alpha$: $\eta\omega\beta$: 2.70 $\epsilon\gamma$: Sign: 2V:						
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I						

Figura 37 – Cartão JCPDS 06-0518 (Sulfeto de Manganês)

07-0230		Wavelength= 1.54056					i
Mn+2O	2 θ	Int	h	k	l		
Manganese Oxide	34.910	60	1	1	1		
	40.547	100	2	0	0		
	58.722	60	2	2	0		
Manganosite, syn	70.176	20	3	1	1		
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: d-sp:	73.793	14	2	2	2		
Cut off: Int.: Diffract. I/loor.:	87.767	12	4	0	0		
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, V, 45 (1955)	98.108	10	3	3	1		
	101.626	18	4	2	0		
	116.182	16	4	2	2		
	128.445	14	5	1	1		
	157.260	4	4	4	0		
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)							
a: 4.445 b: c: A: C:							
α : β : γ : Z: 4 mp:							
Ref: Ibid.							
Dx: 5.365 Dm: 5.364 SS/FOM: F ₁₁ = 59(.0170, 11)							
ω : η ω β : 2.19 ϵ γ : Sign: 2V:							
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I							

Figura 38 - Cartão JCPDS 07-0230 (Óxido de Manganês)

37-1492		Wavelength= 1.54056										*
MoS2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l		
Molybdenum Sulfide	14.378	100	0	0	2	118.964	5	1	0	13		
	29.026	2	0	0	4	119.697	1	3	0	3		
	32.676	22	1	0	0	122.529	1	0	0	14		
Molybdenite-2H, syn	33.508	12	1	0	1	125.669	4	2	0	11		
	35.870	10	1	0	2	127.630	2	2	1	8		
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	39.538	58	1	0	3	134.095	1	1	0	14		
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/I ₀₀₁ :	44.151	11	0	0	6	135.00	1	3	0	6		
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 269 (1986)	49.787	29	1	0	5							
	55.977	4	1	0	6							
	58.334	14	1	1	0							
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ /mmc (194)	60.144	12	0	0	8							
	62.813	2	1	0	7							
	66.466	<1	1	1	4							
a: 3.16116(12)b: c: 12.2985(5) A: C: 3.8905	68.474	3	2	0	0							
α : β : γ : Z: 2 mp:	68.993	2	2	0	1							
Ref: Ibid.	70.142	5	1	0	8							
	72.788	7	2	0	3							
	75.980	7	1	1	6							
Dx: 4.994 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 70(.0111, 39)	77.570	2	0	0	10							
	78.117	2	1	0	9							
	80.180	4	2	0	5							
	85.166	1	2	0	6							
	86.711	<1	1	0	10							
	88.709	10	1	1	8							
	91.006	<1	2	0	7							
	96.183	9	1	0	11							
	97.804	3	2	0	8							
	100.316	6	2	1	3							
	105.035	2	1	1	10							
	105.612	1	2	0	9							
	107.734	5	2	1	5							
	115.151	3	3	0	0							
	117.160	1	3	0	2							

Figura 39 - Cartão JCPDS 37-1492 (Bissulfeto de Molibdênio)

24-0080						Wavelength= 1.54056					
FeS	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Iron Sulfide	18.745	5	1	0	1	89.962	2	3	1	7	
	29.919	57	1	1	0	94.050	7	4	1	4	
	30.431	9	0	0	4	101.499	2	3	3	0	
Troilite-2H, syn	33.666	37	1	1	2						
Rad.: FeK α 1 λ : 1.93597 Filter: d-sp: Calculated	35.538	4	2	0	1						
Out off: Int.: Calculated I/lor.: I/lor.:	41.866	4	2	0	3						
	42.235	2	1	0	5						
Ref: Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1973)	43.210	100	1	1	4						
	47.123	5	2	1	1						
	52.299	4	2	1	3						
	53.117	28	3	0	0						
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 $\bar{3}2c$ (190)	56.165	4	1	1	6						
a: 5.968 b: c: 11.740 A: C: 1.9672	61.720	2	2	1	5						
α : β : γ : Z: 12 mp:	62.165	3	2	2	0						
Ref: Bertaut, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 79, 276 (1956)	62.454	2	3	0	4						
	63.322	5	0	0	8						
	64.376	3	2	2	2						
	65.551	2	3	1	1						
Dx: 4.837 Dm: SS/FOM: F $_{27}$ = 82.0 (0.0035, 95)	70.783	10	2	2	4						
	71.595	4	1	1	8						
	85.497	2	3	2	3						
	85.759	2	4	0	5						
	87.187	8	3	0	8						
	88.126	2	4	1	2						

Figura 40 - Cartão JCPDS 24-0080 (Sulfeto de Ferro)

8.2 Diagrama de Fases Fe-S

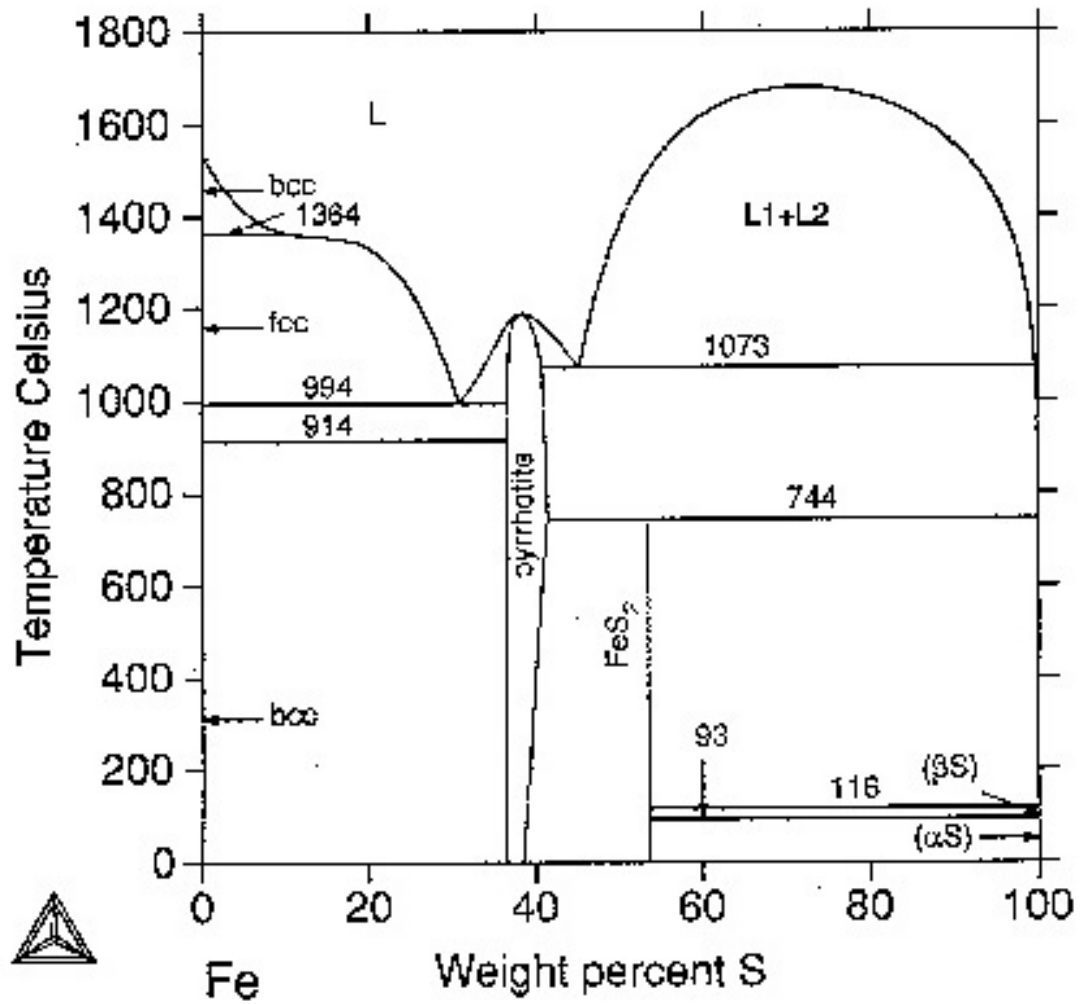


Figura 41 – Diagrama de fases Fe – S.

8.3 Diagrama de Fases Fe-Mn

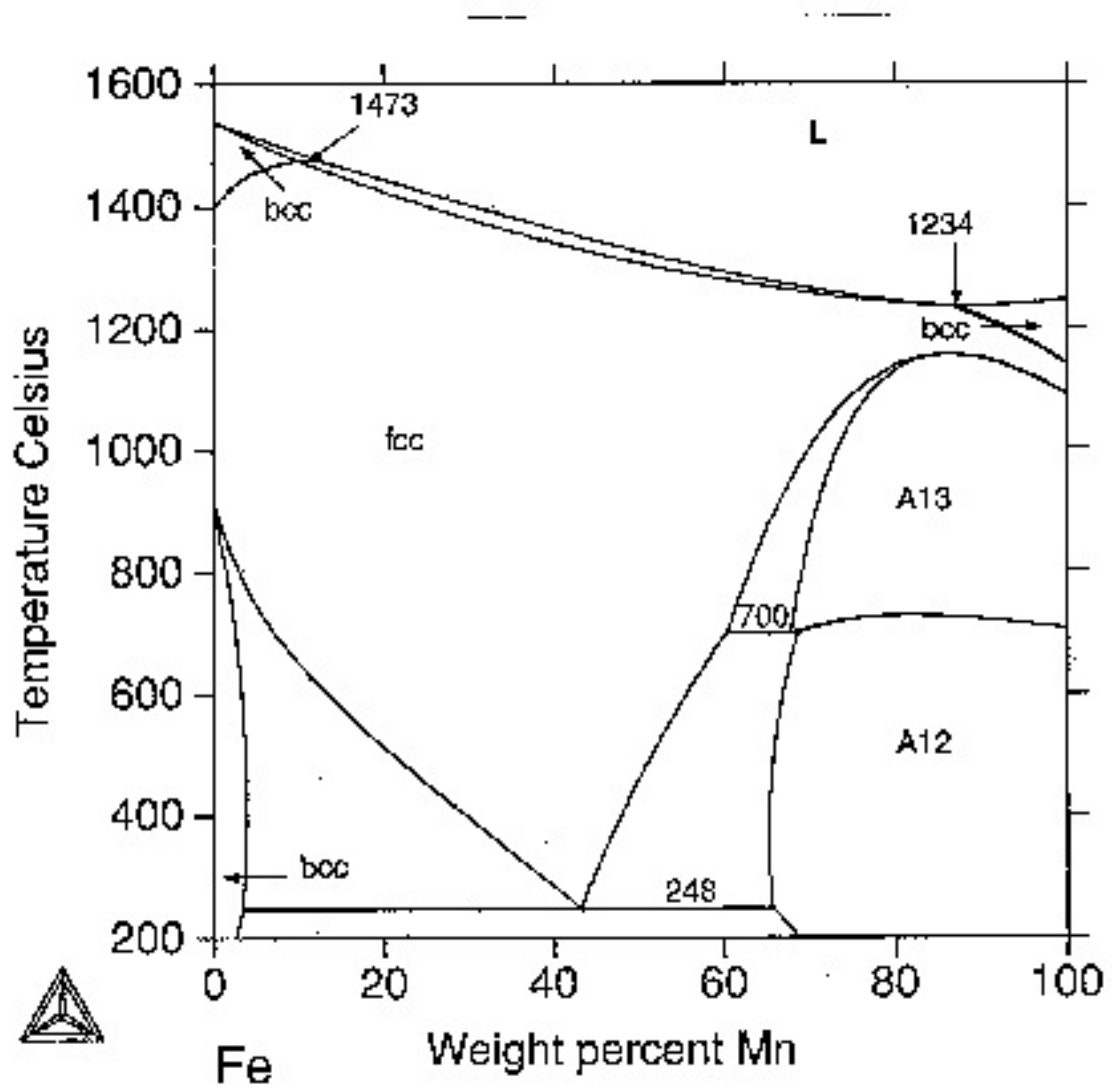


Figura 42 – Diagrama de fases Fe – Mn.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)