

GIOVANA PALEARI CASSINI

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE MISTURAS DE NbC E AÇO
FERRAMENTA S290 SINTERIZADAS PELA TÉCNICA DE SPARK PLASMA
SINTERING (SPS)**

São Paulo
2021

GIOVANA PALEARI CASSINI

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE MISTURAS DE NbC E AÇO
FERRAMENTA S290 SINTERIZADAS PELA TÉCNICA DE SPARK PLASMA
SINTERING (SPS)

Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo como requisito parcial para
formatura.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Orientadora: Profa. Dra. Izabel Fernanda
Machado

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na publicação

Cassini, Giovana Paleari

Caracterização microestrutural de misturas de NbC e aço ferramenta S290 sinterizados pela técnica de Spark Plasma Sintering (SPS)/ G.P. Cassini – São Paulo, 2021

76 p.

Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Spark Plasma Sintering 2. NbC 3. Cermet 4. Aço ferramenta 5. Tribologia

Dedico este trabalho aos meus pais, Lúcia e Wladimir, e aos meus avós,
Eunice e Luiz, que sempre estiveram ao meu lado nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Izabel Machado, pela orientação deste trabalho, pela amizade, pelo incentivo à pesquisa e pelo conhecimento transmitido ao longo de todo o período de iniciação científica e graduação.

Aos técnicos e demais alunos do Laboratório de Fenômenos de Superfície, pela disponibilidade, aprendizados, conselhos e auxílio durante minha iniciação científica e graduação.

Aos Professores da Escola Politécnica da USP, por todos os ensinamentos, oportunidades e pela formação pessoal e profissional.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

Aos meus amigos, por sempre me apoiarem e sempre fazerem até os momentos mais difíceis da graduação serem mais leves e felizes.

Aos meus pais e familiares, pelo apoio, incentivo e por tornarem possível esta jornada de graduação.

RESUMO

Misturas de NbC e aço ferramenta (S290) foram sinterizadas pela técnica de *Spark Plasma Sintering* (SPS) a 1100°C por 2 min e taxa de aquecimento de 85°C/min. As amostras de NbC e aço S290 foram consolidadas com frações de 10 e 90% em massa do aço S290. Esses materiais foram caracterizados utilizando diferentes técnicas de microscopia (óptica (MO) e varredura (MEV)) e difração de raios-X (DRX). Foram conduzidas caracterizações mecânicas e tribológicas, foram medidas e avaliadas as durezas (cargas de 30kgf e 10kgf) e microdureza (carga de 100gf) e foram obtidas imagens utilizando MEV para observar os detalhes das endentações. Os ensaios tribológicos foram realizados em Tribômetro SRV 4 Optimol (SRV) (ensaio de deslizamento do tipo esfera-disco com movimentos alternados). As trilhas de desgaste e a rugosidade foram analisadas utilizando um perfilômetro 3D CCI – Taylor Hobson. A densificação e a porosidade das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes. Avaliações utilizando espectroscopia Raman permitiram identificar óxidos e presença residual de grafite do molde utilizado na sinterização via SPS. Com base no descrito foi feita a caracterização do ponto de vista microestrutural, mecânico e tribológico de dois materiais com potencial aplicação em ferramentas com diferentes frações de NbC e aço S290 consolidados por SPS. Os principais resultados geraram um estudo comparativo entre as duas amostras com diferentes teores de aço e de NbC (NbC10S290 e NbC90S290). A amostra NbC10S290, foi a que apresentou melhor densificação, 99%, enquanto a amostra com NbC90S290 a densificação foi de aproximadamente 94%. Resultados de DRX mostram a presença de martensita, de cementita e do NbC e o EDS mostra a presença de regiões ricas em Cr na amostra NbC90S290 atacada com reagente Vilella por 5 s, que foram identificados como Cr_7C_3 . As durezas foram medidas e obteve-se altos valores nas duas amostras, entre 900 e 1000 HV na amostra NbC90S290 e entre 1100 e 1700 HV na amostra NbC10S290. Nos ensaios tribológicos lubrificados ocorreu adesão e abrasão. Tanto a adesão quanto a abrasão puderam ser observadas em MO, mas não por MEV. Os coeficientes de atrito em ambas as amostras estiveram entre 0,2 e 0,4. A análise da fração volumétrica de poros permitiu identificar que a diferença no coeficiente de atrito entre as amostras NbC10S290 com e sem ataque pode ter relação com a diferença de porosidade das amostras. A maior porosidade pode ter agido como um reservatório de lubrificante, aumentando a lubrificação e diminuindo o coeficiente de atrito observado. A espectroscopia Raman permitiu verificar a formação de óxidos e a possível formação de magnetita em ambas as amostras. Na amostra NbC90S290 foi constatada a presença de bandas de carbono, como comentado, acredita-se que ocorreu contaminação com a folha de grafite do molde durante o processo de sinterização. Com base no descrito, considera-se que os objetivos de caracterizar do ponto de vista microestrutural, mecânico e tribológico as amostras foram atingidos, sendo possível com este trabalho mostrar as principais características e comportamentos das misturas NbC90S290 e NbC10S290.

Palavras-chave: Spark Plasma Sintering, materiais cerâmicos, aço ferramenta, S290, misturas, NbC, cermet, Tribologia

ABSTRACT

NbC and steel (S290) mixtures were sintered by Spark Plasma Sintering technique at 1100°C for 2 min and heat rate of 85°C/min. The samples were consolidated with 10%wt and 90%wt of S290 and characterized with different techniques, Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). Mechanical and tribological characterizations were conducted, hardness (loads of 30kgf and 10kgf) and microhardness (load of 100gf) were measured, and SEM images were made to observe the indentations. The tribological tests were performed using a Tribometer SRV 4 Optimol (reciprocating sphere-disc test type). The abrasion tracks and rugosity were analyzed using a Taylor Hobson 3D CCI Profilometer. The samples densification and porosity were determined with Arquimedes Method. Raman Spectroscopy evaluations allowed to identify the residual presence of oxides and graphite from the mold using SPS sintering. With all that has been described, microstructural, mechanical and tribological characterization were done into two materials with possible application in tools and made with NbC and steel on SPS. The main results led to a comparative study between two different samples with more and less steel content (NbC10S290 e NbC90S290). The NbC10S290 sample presented better densification, of 99%, while the sample NbC90S290, presented 94%. XRD results have shown martensite, cementite and NbC peaks, and the EDS presented Cr content that was identified as Cr_7C_3 . The hardness and microhardness measures led to a high value of 900 to 1000 HV on the NbC90S290 and 1100 to 1700 HV on the NbC10S290 sample. On the tribological tests, abrasion and adhesion occurred. Both could be seen on the OM, but not on SEM. Both sample's friction coefficients were around 0,2 and 0,4. The volumetric pore fraction analysis in both samples NbC10S290 attacked and without attack allowed to identify that the difference in friction coefficient may have relation with the porosity. The biggest porosity may have acted as a lubricant reservoir, increasing the lubricating behavior, and leading to a decrease on the friction coefficient. Raman spectroscopy results allowed to identify oxide formation and possible magnetite in both samples. On the NbC90S290 sample, the presence of carbon bands suggests the presence of residual graphite from the sintering process. With all results presented, it is considered that the objectives of characterizing the samples in a microstructural, mechanical and tribological point of view were achieved, being possible with this work to show the main characteristics and behaviors of the two mixtures, NbC90S290 and NbC10S290.

Key words: Spark Plasma Sintering, ceramic materials, steel, S290, mixtures, NbC, cermet, tribology.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Representação esquemática do SPS..... | 18 |
| Figura 2 - Spark Plasma Sintering (SPS) – Sumitomo – EPUSP (LMO- EPUSP).... | 25 |
| Figura 3 - Programação de temperatura e pressão em função do tempo de sinterização. (a) temperatura e (b) pressão. | 26 |
| Figura 4 - SRV 4 – Tribômetro (LFS-EPUSP)..... | 29 |
| Figura 5 - Exemplo de aplicação do método da grade..... | 31 |
| Figura 6 - Exemplo de aplicação do método de análise de imagem..... | 31 |
| Figura 7 - Imagens obtidas utilizando MEV, elétrons secundários, dos pós de NbC (a) e Aço S290 (b). | 33 |
| Figura 8 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades no pó de NbC. Elementos como Fe, Cu, Zn podem ser provenientes da moagem ou mesmo de contaminação. | 33 |
| Figura 9 - Mapa de composição química do pó de NbC. | 34 |
| Figura 10 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades no aço. | 35 |
| Figura 11 - Mapa de composição química do pó de Aço. EDS..... | 35 |
| Figura 12 - Difratoograma do pó de NbC, feito com tubo de Cu, ângulo inicial de 10° e final de 110°, com passo de 0,02°..... | 36 |
| Figura 13 - Difratoograma do pó de aço, feito com tubo de Cu, ângulo inicial de 10° e final de 110°, com passo de 0,02°..... | 37 |
| Figura 14 - Curvas de processo e temperatura em função do tempo para a amostra NbC10S290, (a) Corrente (A), (b) taxa de deslocamento (Displacement-rate) (V/s), (c) Deslocamento do punção (Displacement) (mm), (d) Pressão (kN), (e) Vácuo (Pa), (f) Voltagem | 38 |
| Figura 15 - Curvas de processo e temperatura em função do tempo para a amostra NbC90S290, (a) Corrente (A), (b) taxa de deslocamento (Displacement-rate) (V/s), (c) Deslocamento do punção (Displacement) (mm), (d) Pressão (KN), (e) Vácuo (Pa), (f) Voltage | 39 |
| Figura 16 - Imagens de MO, aumentos no microscópio de 200X e 500 X. As amostras foram atacadas com Murakami por 30 s (amostra NbC10S290, (a) e (c)) e com Vilela por 5 s (amostra NbC90S290, (b) e (d)). As amostras foram atacadas com reagentes diferentes..... | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 17 - Imagens de MEV, elétrons retroespalhados, sem ataque metalográfico, aumentos de 500X e 2000 X, para as amostras com NbC10S290 ((a) e (c)) e NbC90S290 ((b) e (d)). | 43 |
| Figura 18 - Imagens de MEV, elétrons retroespalhados, com ataque metalográfico (com reagentes Murakami por 30 s para a de 10% aço e Vilela por 5 s para a de 90% aço), aumentos no microscópio de 500X e 2000 X, NbC10S290 ((a) e (c)) e NbC90S290 ((b) e (d)). | 44 |
| Figura 19 - Regiões avaliadas - EDS pontual da amostra NbC10S290, elétrons retroespalhados, MEV. | 45 |
| Figura 20 - Resultados das análises químicas - EDS pontual da amostra NbC10S290. Pontos 1, 2, 3 e 4 indicados na Figura 19. | 45 |
| Figura 21 - Regiões avaliadas - EDS pontual da amostra NbC90S290, elétrons retroespalhados, MEV. | 46 |
| Figura 22 - Resultados das análises químicas, EDS pontual da amostra NbC90S290. Pontos 1, 2, 3 e 4 indicados na figura 21. | 46 |
| Figura 23 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades na amostra NbC10S290. | 47 |
| Figura 24 - Mapa de composição química da amostra NbC10S290 sem ataque metalográfico. | 48 |
| Figura 25 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades na amostra NbC90S290. | 48 |
| Figura 26 - Mapa de composição química da amostra NbC90S290 sem ataque metalográfico. | 49 |
| Figura 27 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades na amostra NbC10S290 com ataque. | 50 |
| Figura 28 - Mapa de composição química da amostra NbC10S290 com ataque metalográfico. | 50 |
| Figura 29 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades na amostra NbC90S290 com ataque. | 51 |
| Figura 30 - Mapa composição química da amostra NbC90S290 com ataque metalográfico. | 51 |
| Figura 31 - Difratograma das amostras consolidadas, feito com tubo de Cu, radiação $K\alpha$, ângulo inicial de 10° e final de 110° , com passo de $0,02^\circ$. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 32 - Endentações de dureza na amostra NbC90S290, (a) carga de 10 kgf, (b) carga de 30 kgf. Aumentos de 500X. | 54 |
| Figura 33 - Endentações de dureza na amostra NbC10S290, (a) carga de 10kgf, (b) carga de 30kgf. Aumentos de 500X no microscópio..... | 55 |
| Figura 34 - Curva do coeficiente de atrito com o tempo de ensaio disco-esfera reciprocante (SRV) preliminar. | 56 |
| Figura 35 - Imagens da amostra NbC90S290 na região da trilha de desgaste com diferentes aumentos. MEV, elétrons secundários. | 57 |
| Figura 36 - Imagens da amostra NbC90S290 na região da trilha de desgaste com aumentos de 50 e 200X. MO. | 57 |
| Figura 37 - EDS do da trilha de desgaste preliminar, observa-se a presença de oxigênio. | 58 |
| Figura 38 - MO das amostras NbC90S290 sem ataque (a, b), NbC90S290 com ataque (c, d), NbC10S290 sem ataque (e, f), NbC10S290 com ataque (g, h) com diferentes aumentos..... | 59 |
| Figura 39 - EDS das trilhas de deslizamento, mostrando a presença de oxigênio, amostras NbC90S290 (a), NbC90S290 com ataque (d), NbC10S290 (c), NbC10S290 com ataque (d). MEV elétrons retroespalhados..... | 60 |
| Figura 40 - Trilhas obtidas após ensaios esfera-disco., (a) amostra NbC90S290 sem ataque, (b) NbC90S290 com ataque, (c) NbC10S290 sem ataque, (d) NbC10S290 com ataque. Aumento de 500X. MEV elétrons secundários..... | 61 |
| Figura 41 - Curva do coeficiente de atrito pelo tempo da amostra NbC90S290 obtido no ensaio esfera-disco. | 62 |
| Figura 42 - Curva do coeficiente de atrito pelo tempo da amostra NbC10S290 obtido no ensaio esfera-disco. | 62 |
| Figura 43 - MO das esferas utilizadas nos ensaios em SRV. Aumentos de 100X (a) e 200X (b)..... | 63 |
| Figura 44 - Perfis da superfície das trilhas de desgaste das amostras NbC90S290 e NbC90S290 com ataque. | 65 |
| Figura 45 - Perfis da superfície das trilhas de desgaste das amostras NbC10S290 e NbC10S290 com ataque. | 65 |
| Figura 46 - Perfil topográfico das amostras NbC90S290 e NbC90S290 com ataque | 66 |
| Figura 47 - Perfil topográfico das amostras NbC10S290 e NbC10S290 com ataque | 67 |
| Figura 48 - Resultados de Espectroscopia Raman da amostra NbC90S290. | 68 |

Figura 49 - Resultados de Espectroscopia Raman da amostra NbC10S290. 69

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Parâmetros de sinterização das misturas | 26 |
| Tabela 2 - Porcentagem em massa dos elementos contidos no aço S290 (a) como recebido e (b) determinado no LCT. | 32 |
| Tabela 3 - Medidas de massa utilizadas na determinação da densidade da amostra NbC90S290..... | 40 |
| Tabela 4 - Medidas de massa utilizadas na determinação da densidade da amostra NbC10S290..... | 40 |
| Tabela 5 - Valores de densificação obtidos para as duas amostras..... | 41 |
| Tabela 6 - Macro dureza na amostra NbC90S290 com carga de 10kgf..... | 53 |
| Tabela 7 - Macro dureza na amostra NbC90S290 com carga de 30kgf..... | 53 |
| Tabela 8 - Micro dureza na amostra NbC90S290 com carga de 10gf..... | 53 |
| Tabela 9 - Macro dureza na amostra NbC10S290 com carga de 10kgf..... | 54 |
| Tabela 10 - Macro dureza na amostra NbC10S290 com carga de 30kgf..... | 54 |
| Tabela 11 - Micro dureza na amostra NbC10S290 com carga de 100gf..... | 54 |
| Tabela 12 - Rugosidade dentro e fora da trilha de desgaste. | 64 |
| Tabela 13 - Resultados do método da grade para amostra de NbC10S290 com ataque | 69 |
| Tabela 14 - Resultado do método da grade para amostra NbC10S290 sem ataque | 69 |
| Tabela 15 - Resultados do método de Análise de Imagem | 70 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------|--|
| CBMM | Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração |
| CCI | Perfilômetro 3D CCI – Taylor Hobson |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EDS | Raios-X de Energia Dispersiva |
| EPUSP | Escola Politécnica da Universidade de São Paulo |
| FAPESP | Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo |
| FRX | Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X |
| JCPDS | Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| LCT | Laboratório de Caracterização Tecnológica |
| LFS | Laboratório de Fenômenos de Superfície |
| MEV | Microscópio Eletrônico de Varredura |
| MO | Microscopia Óptica |
| NbC10S290 | Amostra NbC com 10% em massa de S290 |
| NbC10S290SA | Amostra NbC com 10% em massa de S290 sem ataque |
| NbC10S290CA | Amostra NbC com 10% em massa de S290 com ataque |
| NbC90S290 | Amostra NbC com 90% em massa de S290 |
| NbC90S290SA | Amostra NbC com 90% em massa de S290 sem ataque |
| NbC90S290CA | Amostra NbC com 90% em massa de S290 com ataque |
| OM | Optical Microscopy |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| SPS | Spark Plasma Sintering |
| USP | Universidade de São Paulo |
| XRD | X-Ray Diffraction |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------|---|
| PABA | Defloculante - ácido 4- aminobenzóico |
| °C | Graus Celsius |
| ρ_a | Densidade aparente |
| M_s | Massa seca da amostra; |
| M_u | Massa da amostra após imersa em água durante 24 horas |
| ρ_l | Densidade da água na temperatura de medida |
| kN | Quilo-Newton |
| Hz | Hertz |
| rpm | Rotações por minuto |
| Pa | Pascal |
| CuK α | Radiação K α do Cobre |
| 2θ | Ângulo utilizado na Difração de Raios-X |
| ° | Graus |
| gf | Gramma-força |
| kgf | Quilograma-força |
| HV | Dureza Vickers |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 17 |
| 2 OBJETIVOS | 19 |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA | 20 |
| 3.1 METALURGIA DO PÓ E SPARK PLASMA SINTERING (SPS)..... | 20 |
| 3.2 CERMETS NbC | 21 |
| 3.3 TRIBOLOGIA E ENSAIOS ESFERA-DISCO COM MOVIMENTO ALTERNADO (SRV) | 22 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 4.1 MATERIAIS: NbC, AÇO S290 E MISTURAS | 24 |
| 4.2 SINTERIZAÇÃO | 25 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS..... | 26 |
| 4.3.1 Densidade aparente | 26 |
| 4.3.2 Preparação metalográfica | 27 |
| 4.3.3 Microscopia óptica – MO | 27 |
| 4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV | 28 |
| 4.3.5 Difração de raios-X – DRX | 28 |
| 4.3.6 Dureza Vickers | 28 |
| 4.3.7 Ensaio tribológicos (SRV)..... | 28 |
| 4.3.8 Perfilometria (CCI)..... | 30 |
| 4.3.9 Espectroscopia Raman | 30 |
| 4.3.10 Determinação da Fração volumétrica de Poros | 30 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 31 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS | 31 |
| 5.1.1 Composição química do aço S290 recebido..... | 31 |
| 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós..... | 32 |
| 5.1.3 Raios-X de energia dispersiva (EDS) dos pós – Mapa de composição química – MEV | 33 |
| 5.1.4 Difração de raios-X (DRX) dos pós | 36 |
| 5.2 CONSOLIDAÇÃO – PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO | 37 |
| 5.2.1 Resultados de aquisição durante a sinterização - SPS..... | 37 |
| 5.3 CONSOLIDAÇÃO – DENSIDADE APARENTE..... | 40 |
| 5.4 CONSOLIDAÇÃO – MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)..... | 41 |

| | |
|--|----|
| 5.5 CONSOLIDAÇÃO – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 42 |
| 5.6 CONSOLIDAÇÃO - RAIOS-X DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) | 44 |
| 5.6.1 EDS pontual das amostras sem ataque | 44 |
| 5.6.2 EDS das amostras sem ataque metalográfico – Mapas | 47 |
| 5.6.3 EDS das amostras com ataque metalográfico | 49 |
| 5.7 CONSOLIDAÇÃO – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) | 52 |
| 5.8 DUREZA | 53 |
| 5.9 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS | 55 |
| 5.9.1 Coeficiente de atrito (SRV) | 55 |
| 5.9.2 Perfilometria (CCI) | 63 |
| 5.9.3 Espectroscopia Raman | 68 |
| 5.9.4 Determinação da fração volumétrica de poros | 69 |
| 6 COMENTÁRIOS FINAIS E CONCLUSÕES | 70 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 73 |

1 INTRODUÇÃO

Na fabricação de ferramentas, usualmente são utilizados materiais compósitos, constituídos de materiais de alta dureza (carbetos e nitretos) e fases ligantes (metais ou ligas metálicas), como o níquel ou o cobalto (BOIDI, et al., 2014). Um exemplo entre os materiais mais importantes utilizados como ferramentas é o metal duro (WC-Co). Trabalhos anteriores foram realizados com metal duro e com outros materiais para ferramenta (MACHADO et al., 2009a), (MACHADO et al., 2009b), sendo importante buscar materiais e rotas alternativas para a produção de ferramentas.

Com essa abordagem, um foco interessante está na produção de materiais à base de NbC, que apresenta alta dureza (aproximadamente 19 GPa), alto ponto de fusão (3600 °C) e densidade de 7,79 g/cm³. A ideia de obter materiais com resistência ao desgaste utilizando NbC tem sido conduzida (SERIACOPI, et al., 2014), (TERTULIANO, et al. 2017), sendo que uma das rotas importantes é via metalurgia do pó.

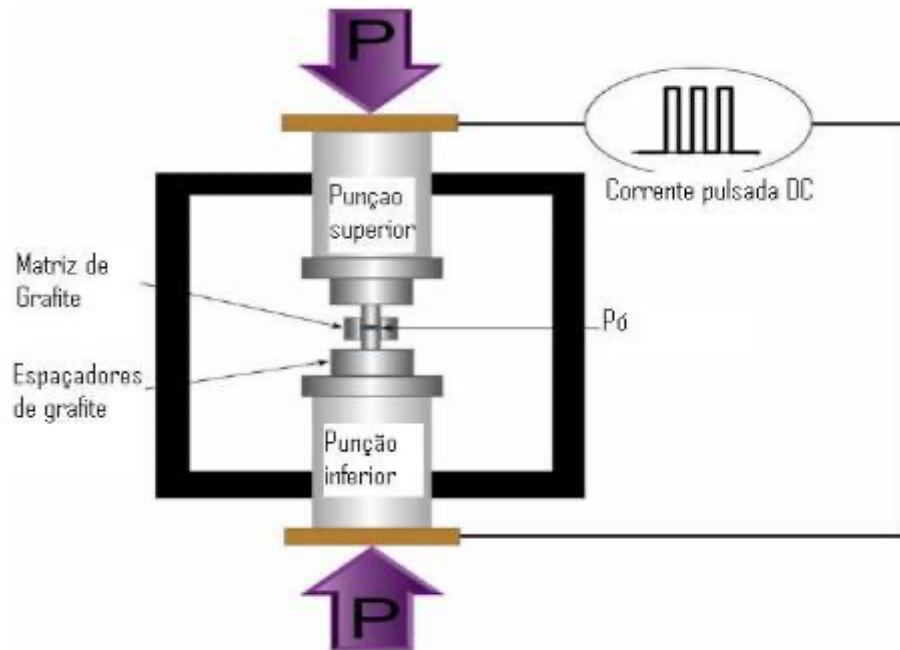
A metalurgia do pó propicia que o NbC seja adicionado a outros materiais, formando uma mistura. Um exemplo é uma mistura de aço e NbC, com teores de aço relativamente elevados (10 a 30% em volume) (THUMMLER; OBERACHER; KLAUSMANN, 1988), (ZHAO et al., 2009). Este aço pode ser, por exemplo, aço ferramenta, o qual tem boa resistência e dureza para suportar altas temperaturas e solicitações mecânicas. Outra propriedade muito importante dos aços é sua tenacidade, a qual permite suportar choques, absorvendo energia (PADILHA, 2000) e neste caso, o aço seria uma matriz para o NbC, que estaria envolto no mesmo.

Assim, visando obter alta dureza e tenacidade, podem ser realizadas misturas de NbC e aço ferramenta pelas técnicas de metalurgia do pó. Tais misturas de NbC e aço, ou seja, materiais compósitos, são geralmente sinterizados com a formação de fase líquida, como forma de se obter alta densificação em temperaturas mais baixas e aumento de tenacidade (WOYDT, et al., 2016). No entanto, outras técnicas de metalurgia do pó como a Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada, mais conhecida como *Spark Plasma Sintering* ou simplesmente SPS, que não são convencionais, podem propiciar altas densificações em temperaturas mais baixas e em misturas onde, não necessariamente, ocorre a formação de fase líquida (ORRÚ et al., 2009).

Desenvolvida no Japão, esta técnica consiste na aplicação simultânea de carga e aquecimento da amostra, o que leva a uma diminuição do tempo de sinterização

(GROZA, 2000). O processo de SPS possibilita o aquecimento do material pelo efeito Joule quando a corrente atravessa a amostra, ocorrendo rápido aquecimento, seguido de resfriamento. Assim, o material é sinterizado em temperaturas relativamente baixas, o que inibe o crescimento de grão (LIU, 2007). A Figura 1 mostra um esquema de como é feita a sinterização no processo de SPS.

Figura 1 - Representação esquemática do SPS.



Fonte: adaptado de ZHAO e MUNIR (2009)

Com base no exposto, este trabalho de formatura visou produzir e comparar mistura de NbC com 10% em massa de aço S290 e mistura de NbC com 90% em massa de aço S290 via Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada (SPS). As amostras consolidadas foram caracterizadas microestrutural, mecânica e tribologicamente para condições pré-definidas.

2 OBJETIVOS

Este trabalho possui os seguintes objetivos

- Sinterizar misturas de NbC e aço ferramenta S290 pela técnica de Spark Plasma Sintering
- Caracterizar as misturas do ponto de vista microestrutural, utilizando análises com microscopia eletrônica, microscopia óptica e difração de raios X
- Caracterizar mecanicamente as misturas através de medidas de dureza e microdureza
- Caracterizar tribologicamente as amostras quanto à abrasão e adesão quando submetidas a testes de desgaste e, também, definir seu coeficiente de atrito.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 METALURGIA DO PÓ E SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

A metalurgia do pó é um processo bastante antigo e difundido que permite a consolidação de peças utilizando a técnica de sinterização de pós. O procedimento pode ter muitas variações em relação à técnica e à tecnologia utilizada, mas de maneira geral, as principais etapas do processo são: a fabricação dos pós, a mistura deles, a fase de compactação (que consiste basicamente na preparação de uma “peça a verde”), a extração das peças a verde dos moldes e, finalmente, a sinterização em forno com atmosfera controlada abaixo da temperatura de fusão. O processo de sinterização se dá pela união das partículas, principalmente por difusão com formação de pescoços entre as partículas e no estado sólido, permitindo assim a consolidação da peça (GRUPO SETORIAL DA METALURGIA DO PÓ, 2009).

No entanto, a densificação por processos convencionais de sinterização ocorre sem pressão externa, com isso existem espaços vazios entre as partículas (poros) (BOIDI, 2014). A presença de poros é uma das características mais importantes dos materiais sinterizados, impactando diretamente em suas propriedades mecânicas e na sua densidade.

Além da sinterização convencional, outros processos como o de Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada (*Spark Plasma Sintering*, SPS) vêm sendo cada vez mais aplicados. O SPS consiste na aplicação simultânea de corrente contínua pulsada e pressão uniaxial para promover a sinterização. Com isso altas taxas de aquecimento e tempos menores de sinterização são obtidos, bem como melhores densificações (ORRÚ et al., 2009) e menores tamanhos de grão (LIU, 2007). Os bons resultados obtidos com o SPS vêm sendo atribuídos à função do plasma gerado entre as partículas, este eliminaria as impurezas da superfície o que acarretaria no reforço observado na sinterização. No entanto, não há nenhuma evidência direta da atuação do plasma, desta forma, o funcionamento do SPS ainda não se apresenta completamente compreendido (CHEN et al., 2005).

É importante mencionar que, diferentemente da sinterização convencional, no SPS, o pó é colocado diretamente em matrizes de grafite de alta densidade que são adequadamente fechadas com punções também de grafite. Embora não seja necessária a fabricação de “peças a verde”, o SPS tem limitações de forma. Um conjunto de matriz de grafite e pó do material ou mistura a ser densificado, é colocado

diretamente na câmara do equipamento, com espaçadores, se necessário. Então a câmara é fechada e inicia-se o processo de sinterização. A sinterização pode ser feita com atmosfera de argônio ou sob vácuo e aplicada em muitos tipos de materiais, mesmo aqueles difíceis de sinterizar (CHEN et al., 2005) pois, devido às altas taxas de aquecimento e aos menores tempos de sinterização, o SPS permite a inibição do crescimento de grão, e promove melhor densificação. Com melhor controle de temperatura e tempo de sinterização do processo SPS, transformações indesejadas podem ser evitadas (CHEN et al., 2005).

3.2 CERMETS NbC

Materiais a base de carbonetos ligados a metais, mais conhecidos como cermets, são materiais compostos que apresentam uma combinação única de propriedades físicas e mecânicas, como alto ponto de fusão, alta dureza, e alta condutividade elétrica e térmica. Eles têm sido amplamente aplicados como ferramentas de corte e usinagem e em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste, bom desempenho mecânico e à corrosão, e, por isso, o estudo desses materiais é de elevada relevância científica e tecnológica (SEIXAS, 2018).

Carbonetos como TiC e WC são amplamente usados na indústria. Em especial, o WC-Co, ou metal duro, é um dos materiais mais estudados e mais utilizados, no qual o Co serve de elemento de ligação entre as partículas/grãos dos carbonetos. Neste caso, a sinterização ocorre com formação de fase líquida, onde o ligante funde, auxiliando a densificação. Pesquisas de novos cermets buscam alternativas mais econômicas e menos tóxicas do ligante tradicional de Co. Um outro ligante bastante utilizado é o Ni, que exibe grande molhabilidade em vários carbonetos, também aumentando a densificação (SEIXAS, 2018).

Além disso, pesquisas foram realizadas no sentido de mudar o carboneto base, WC, por outros carbonetos, como o NbC. O NbC pode ser utilizado como aditivo, por exemplo no WC-Co, como refinador de grãos ou como fase endurecedora, fornecendo maior resistência ao desgaste. Por outro lado, com as recentes pesquisas, constatou-se que cermets de NbC com matriz metálica possuem resistência mecânica comparável à do WC-Co, porém com vida útil maior, corroborando com a ideia de troca do WC pelo NbC (WOYDT, et al., 2016).

Como característica positiva em termos de aplicação, o NbC possui uma densidade bem inferior à do WC, o que diminui custos e permite maior produção de peças quando comparamos o mesmo volume de WC e NbC, o que o torna bastante atraente economicamente. Além de sua densidade ser inferior à do WC, o NbC também tem densidade muito próxima à densidade do Fe (SEIXAS, 2018).

A solubilidade do NbC em Fe, bem como em Co e Ni, é reportada como sendo baixa em comparação com a solubilidade dos carbonetos de W nestes metais, o que explica que, em ferramentas de NbC, haja baixo desgaste no corte seco, e que não haja a necessidade de utilização de revestimento protetor, que evite difusão do metal usinado (GUHA et al. 1972). No entanto, estudos foram conduzidos para corroborar este comportamento (WOYDT, MOHRBACHERB, 2013).

Uma desvantagem do NbC é a relativa dificuldade de sinterização, devido a seu alto ponto de fusão (3600°C), de forma que, com o advento de novas tecnologias, como a técnica de Spark Plasma Sintering (SPS) e o uso de fase ligante, esta dificuldade pôde ser superada. Além disso, o uso de sinterização via SPS tem sido reportado como um método promissor de obtenção de alta densificação e diminuição da porosidade em materiais contendo NbC. A sinterização por SPS também se mostrou uma boa maneira de conseguir diminuição do tamanho de grão e melhora das propriedades mecânicas, sendo que pequenas quantidades de poros residuais entre os grãos, revelaram que a migração de contorno é um dos mecanismos de crescimento de grão ativos durante a sinterização. (HUANG et al, 2007).

Trabalho anterior, (SERACOPPI et al. 2014), mostrou a viabilidade de misturas entre NbC e aço ferramenta. Neste caso, o aço pode atuar como fase ligante, que possui um ponto de fusão mais baixo que o do NbC, de forma que, com a presença do aço a consolidação será maior, uma vez que, em princípio, ele poderá molhar as partículas de NbC, auxiliando na densificação do material. Embora a fusão do aço não tenha sido comprovada, certamente a difusão dos elementos é um aspecto relevante.

3.3 TRIBOLOGIA E ENSAIOS ESFERA-DISCO COM MOVIMENTO ALTERNADO (SRV)

A força de resistência ao movimento de um corpo sólido que desliza sobre outro e com o qual este sólido está em contato, pode ser definida como força de atrito (HUTCHINGS, 1992). Já o dano sofrido e relacionado com o movimento relativo entre as superfícies é chamado de desgaste (ASM HANDBOOK, 1992). O desgaste pode

ser acompanhado de oxidação, adesão de material ou deformação da superfície (DURANGO, 2016). Tanto o atrito quanto o desgaste são fenômenos estudados pela Tribologia, a qual busca compreender, também, as aplicações práticas de tais fenômenos.

O atrito e o desgaste são bastante complexos, com vários mecanismos atuando ao mesmo tempo. Os mecanismos definidos como clássicos de desgaste por deslizamento envolvem deformação plástica e adesão. De forma simplificada, o mecanismo de deformação é causado pelo sulcamento, ou seja, pelo deslocamento de debris ou de uma protuberância, e permite a interpretação de que a abrasão também pode atuar no desgaste por deslizamento (DURANGO, 2016). Esse tipo de desgaste é o esperado nos ensaios de deslizamento do tipo esfera-disco.

Fatores como carga, velocidade, distância de deslizamento, temperatura, lubrificação e tipo de material podem afetar a taxa de desgaste por deslizamento. O aumento da carga gera duas transições de desgaste entre desgaste moderado e severo. Antes da primeira transição, a taxa de desgaste é controlada pela remoção de óxidos sendo um desgaste moderado, entre as duas transições, a adesão e a deformação plástica controlam o desgaste, levando a um desgaste severo, e, por fim, depois da segunda transição, a formação e subsequente remoção de óxidos propiciados pela alta temperatura de contato são os responsáveis pelos valores da taxa de desgaste e geram um desgaste moderado. Assim, diferentes valores de carga levam a diferentes controladores e podem gerar diferentes formas de desgaste (moderado ou severo) (WELSH, 1965).

A lubrificação e o tipo de material são importantes nos processos de desgaste (a presença de lubrificante pode diminuir a abrasão e materiais mais resistentes levam a menores taxas de desgaste). Além disso, constatou-se que com a presença de elementos químicos formadores de filmes de óxidos, os valores de coeficiente de atrito e desgaste são reduzidos (PAUSCHITZ et al. 2008). A velocidade ou frequência de deslizamento também pode influenciar no tipo de desgaste atuante, podendo ele ser moderado ou severo (DURANGO, 2016).

É importante mencionar, que a condição de ensaio de deslizamento reproduz algumas condições de utilização de ferramentas para conformação, como laminação e de processos de extrusão, onde se tem desgaste por deslizamento. Adesão e abrasão podem ocorrer nessas condições e mesmo que parcialmente, ensaios tribológicos podem reproduzir mecanismos de desgaste (DURANGO, 2016).

Estudos anteriores, (WOYDT et al, 2014), mostraram o comportamento tribológico e mecânico de cermets, de NbC com Co e de NbC com Fe₃Al. Do ponto de vista mecânico, os corpos de prova dos estudos anteriores apresentaram bons valores de dureza e de módulo de elasticidade, de forma que estes materiais podem ser utilizados como ferramenta de corte, suportando carga e solicitação mecânica.

Além disso, do ponto de vista tribológico, os materiais avaliados em teste de deslizamento com contra corpo de alumina e em teste de deslizamento oscilatório com contra corpo de aço SAE 52100, nos dois tipos de testes foi avaliada a influência da umidade (WOYDT et al, 2014). Os resultados foram muito promissores, e mostraram que os materiais com NbC apresentam boa resistência ao desgaste, com taxas de desgaste inferiores a 10^{-6} mm³/Nm. Com o nível de umidade relativa aumentando, também foi constatado que os valores de coeficiente de atrito diminuíram, isto juntamente com a baixa solubilidade do NbC em metais, fazem, destes cermets, materiais promissores para aplicação em ferramentas de corte (WOYDT et al, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e as principais técnicas utilizadas para consolidação e caracterização dos materiais e sinterizados.

4.1 MATERIAIS: NbC, AÇO S290 E MISTURAS

As duas misturas foram sinterizadas a partir de dois pós base, de NbC, fornecido pela empresa CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), e de aço ferramenta indicado como MICROCLEAN S290, fornecido pela empresa Bohler (Divisão da Aços Böhler-Uddeholm do Brasil Ltda). No entanto, como será apresentado posteriormente, foram identificadas diferenças em relação à especificação fornecida e a encontrada no pó de aço, mas, independentemente deste fato, a designação adotada para o aço utilizado neste projeto continuará sendo S290. A análise de composição química feita posteriormente no Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP (LCT), forneceu a composição correta para este aço.

Com os dois materiais base desse estudo (NbC e S290) foram feitas duas misturas, uma de NbC com 90% em massa de S290 e outra de NbC com 10% em massa de S290, que serão designadas como NbC90S290 e NbC10S290, respectivamente. Trabalho anterior (SERACOP et al., 2014), onde foi avaliada preliminarmente a mistura com maior teor de NbC, deu as indicações das condições para a realização da sinterização.

As misturas dos pós de NbC e aço S290, que propiciaram a geração das amostras NbC10S290 e NbC90S290, foram obtidas em moinho planetário Pulverisette 4, utilizando-se frascos de aço inoxidável com revestimento interno de tungstênio, e com esferas de aço SAE 52100 de 11 mm de diâmetro, numa relação de massa de esferas/massa do pó de 10:1. Foi adicionado também 0,2% em massa de defloculante - ácido 4- aminobenzóico (PABA). Essa mistura foi feita durante 5h, com rotação de 400 rpm e sob vácuo, segundo descrito em trabalho anterior (BOIDI, et al., 2014).

4.2 SINTERIZAÇÃO

A consolidação das amostras foi conduzida utilizando o equipamento Spark Plasma Sintering (SPS) DR.SINTER® modelo SPS1050, FUJI ELECTRONIC INDUSTRIAL CO., LTD. (EPUSP), que está apresentado na Figura 2. Este equipamento opera com corrente máxima de 5000 A, tensão máxima de 10V, carga máxima de 100 kN, vácuo de ~10 Pa, na faixa de temperatura de 25 a 2.000 °C (TOKITA, 1997). A Figura 1, apresentada anteriormente mostra esquematicamente o aparato dentro do forno do SPS, no qual a matriz de grafite é posicionada entre espaçadores de grafite.

Figura 2 - Spark Plasma Sintering (SPS) – Sumitomo – EPUSP (LMO- EPUSP)



Tipo de Operação

Sinterização de materiais

Principais Características

Sinterização de materiais

Corrente pulsada máxima de 5000 A

Pressão uniaxial: 100 KN

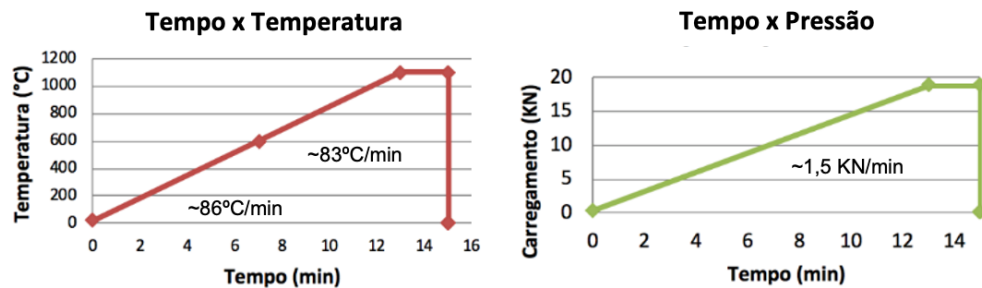
Temperatura máxima 1700°C

A programação de sinterização utilizada foi montada com base em trabalhos anteriores (SERACOPPI et al., 2014), e é apresentada na Tabela 1 e pelos gráficos da Figura 3.

Tabela 1 - Parâmetros de sinterização das misturas

| Processo | Temperatura (°C) | Taxa de aquecimento (°C/min) | Tempo de patamar (min) | Pressão (MPa) |
|----------|------------------|------------------------------|------------------------|---------------|
| SPS | 1100 | 85 | 2 | 60 |

Figura 3 - Programação de temperatura e pressão em função do tempo de sinterização. (a) temperatura e (b) pressão.



O processo de sinterização foi também avaliado com base no monitoramento do processo de sinterização e caracterização microestrutural dos materiais sinterizados. A aquisição de dados ocorreu durante o processo de sinterização. O equipamento DR.SINTER® tem um sistema de aquisição de dados que permite a construção de curvas de temperatura, pressão, deslocamento, taxa de deslocamento, corrente e vácuo com o tempo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Densidade aparente

Medidas de densidade aparente (ρ_a) foram feitas nos corpos de prova sinterizados utilizando-se o método de Arquimedes (ISO 3369:2006-LFS EPUSP) utilizando a relação (BOIDI et al., 2014) dada em (1).

$$\rho_a = \frac{M_s}{M_s - M_u} \rho_l \quad (1)$$

Onde:

M_s : é a massa seca da amostra;

M_u : é a massa da amostra após ela imersa em água durante 24 horas;

ρ_l : é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida.

Os valores de densidade aparente são calculados com base em 6 medidas de massa seca e 6 medidas na água. Com os valores de densidade aparente é possível avaliar a densificação, como sendo a densidade aparente dividida pela teórica. A densidade teórica foi calculada com base na composição química nominal dos materiais base (NbC e Aço S290).

4.3.2 Preparação metalográfica

A preparação metalográfica das amostras se inicia com um desbaste para retirar os excessos de grafite resultantes do processo de sinterização por cerca de 5 minutos em disco de cobre com suspensão de diamante com granulometria de 9 μm , e então, a amostra é lavada e polida utilizando uma politriz manual com suspensões de diamante com 3 granulometrias (6, 3 e 1 μm), por cerca de 5 minutos em cada granulometria. A amostra é lavada após cada etapa do polimento, com sabão neutro e seca com ar comprimido, de forma a evitar contaminação das demais etapas.

As amostras observadas foram atacadas metalograficamente e a escolha dos reagentes levou em conta as microestruturas que objetivava-se revelar. A amostra NbC10S290 foi atacada com o reagente Murakami por 30 s para revelar principalmente o NbC. Já a amostra NbC90S290 foi atacada com o reagente Vilella por 5 s para revelar a microestrutura do aço.

4.3.3 Microscopia óptica – MO

Para análise microestrutural, as amostras foram observadas utilizando microscopia óptica (LFS EPUSP), com ela foi possível visualizar fases, uma vez que cada material reflete a luz de forma característica (HAINES, R. 1984). O microscópio utilizado foi um Olympus BX60M do Laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Com os elétrons secundários foi possível avaliar a topografia das amostras após o ataque metalográfico, já com os elétrons retroespalhados pode-se verificar as diferentes fases presentes.

Também utilizando o MEV, foram realizadas análises de composição química semi-quantitativa por Raios-X de Energia Dispersiva (EDS) e determinação de mapas de composição. O microscópio utilizado é um Jeol 6010 do Laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP.

4.3.5 Difração de raios-X – DRX

Para identificar qualitativamente fases, tanto nos pós quanto nas amostras consolidadas, foram feitas análises de difração de raios-X. De posse das curvas, os picos foram indexados com o auxílio de cartões JCPDS, e assim as fases foram identificadas. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$, com o 2θ variando de 10° a 110° . As análises foram conduzidas no laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP.

4.3.6 Dureza Vickers

O teste de Dureza Vickers foi feito sobre a superfície polida das amostras, a área para realizar a endentação foi selecionada aleatoriamente, mas foi tomado o cuidado de as impressões não ficarem próximas e não haver interferência entre elas. Foram feitas 5 endentações em cada amostra e a dureza Vickers média foi calculada. Foi utilizado o durômetro digital BUEHLER VMT-7, com cargas de 10kgf e 30kgf na macrodureza e o microdurômetro digital BUEHLER, com carga de 100gf na microdureza. Imagens obtidas por MEV das endentações foram realizadas para verificar possíveis trincas e ter indicativos da tenacidade do material sinterizado após a avaliação da dureza.

4.3.7 Ensaios tribológicos (SRV)

Os ensaios de desgaste foram realizados utilizando o tribômetro SRV 4 (Optimol Instruments). Foram ensaios de deslizamento puro com movimento alternado

(reciprocante) a seco e majoritariamente com lubrificação, nas amostras NbC10S290 e NbC90S290, sem e após ataque metalográfico com objetivo de avaliar o efeito do acabamento nas trilhas de desgaste.

Para a definição das condições de ensaios, foi feito um ensaio preliminar, para determinar os parâmetros gerais de ensaio, com os seguintes parâmetros, 10 Hz de frequência de oscilação, 10 N de carga, 25°C de temperatura de câmara, 2 mm de *stroke* e 1h de ensaio, sem lubrificação (a seco). Estes parâmetros foram selecionados com base no teste padrão realizado no LFS de modo a preservar o bom funcionamento do equipamento.

Os demais ensaios também foram realizados com 10 Hz de frequência de oscilação, 10 N de carga, 25°C de temperatura de câmara, 2 mm de *stroke* e 1h de ensaio, porém, buscando evitar danos ao equipamento e condições menos severas de testes, foram feitos com lubrificante neutro PAO8. Os contra corpos utilizados em todos os ensaios foram esferas de 11 mm de diâmetro de aço SAE 52100. Foi utilizada uma esfera nova em cada ensaio. A figura 4 mostra o detalhe do equipamento para realização do ensaio tribológico.

Figura 4 - SRV 4 – Tribômetro (LFS-EPUSP)

Tribômetro SRV 4 – OPTIMOL



Principais Características

Ensaio Esfera/Plano
Ensaio Anel/Plano
Temp. Máxima: 900°C
Carga Máxima: 2000N
Frequência Máxima: 500Hz
Amplitude Máxima: 5mm

Tipo de Ensaio

- *Reciprocating*

Condição Interfacial

- Seco
- Lubrificado

Medições

- Carga
- Frequência
- Coeficiente de Atrito
- Temperaturas
- Amplitude
- Desgaste

Após os testes para a avaliação do coeficiente de atrito, as amostras foram observadas utilizando microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura para verificação da trilha de desgaste e, posteriormente, foi feita análise em perfilômetro para análise da topografia da amostra.

4.3.8 Perfilometria (CCI)

Para análise da trilha de desgaste e da topografia após o ensaio de desgaste, foi utilizado o perfilômetro 3D CCI de fabricação Taylor Hobson. Com a perfilometria foi possível observar a topografia da amostra e determinar parâmetros como a rugosidade e se houve desgaste ou adesão de material. Além disso, com os resultados de perfilometria foi possível comparar as amostras NbC90S290 e NbC10S290, quanto às suas respectivas rugosidades e à tendência à adesão ou ao desgaste.

4.3.9 Espectroscopia Raman

A identificação de substâncias na espectroscopia Raman se dá pelo fato de que cada uma tem um estado de energia específico e característico que pode ou não ser alterado pela incidência de radiação, assim, pelo espectro Raman, é possível identificar cada componente. A espectroscopia Raman foi utilizada principalmente para verificar a presença de óxidos e de fases com carbono, como grafite na superfície, após os testes de desgaste em SRV.

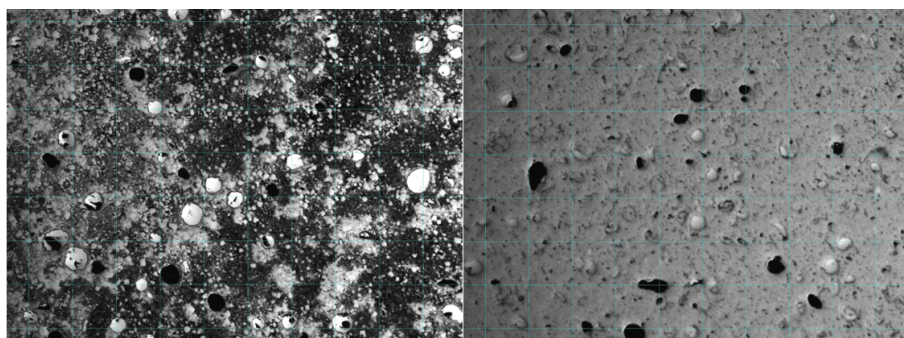
4.3.10 Determinação da Fração volumétrica de Poros

A porosidade das amostras foi determinada utilizando o software ImageJ e imagens de microscopia óptica. Os aumentos nas imagens de microscopia foram de 50X e 100X. No software, foram aplicados 2 métodos, o da grade e o de análise de imagem.

Método da Grade

Aplica-se uma grade com 80 pontos e contabiliza-se o número de artefatos nas intersecções, calculando assim, a fração volumétrica de poros. São contabilizados 5 pontos por amostra para calcular a média e o desvio padrão.

Figura 5 - Exemplo de aplicação do método da grade



Método de análise de imagem

O próprio software, ImageJ, através de diferença de contraste, calcula a fração em área de poros e fornece um percentual volumétrico de poros. Foram utilizadas 15 áreas diferentes para calcular a média e o desvio padrão.

Figura 6 - Exemplo de aplicação do método de análise de imagem.



(Fonte: <https://imagej.nih.gov/ij/docs/menus/image.html>)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

5.1.1 Composição química do aço S290 recebido.

Análises em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX), realizadas no LCT permitiram determinar a composição química real do aço S290 recebido, dada na tabela 2b. Análises de teor de carbono realizadas no mesmo laboratório forneceram a porcentagem de carbono do aço.

Tabela 2 - Porcentagem em massa dos elementos contidos no aço S290 (a) fornecido pela Bohler e (b) determinado no LCT.

| (a) | | | | | | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| Elemento | C | Si | Mn | Cr | Mo | V | W | Co | Fe |
| Porcentagem | 2,0 | 0,5 | 0,3 | 3,8 | 2,5 | 5,1 | 14,3 | 11,0 | 60,5 |

| (b) | | | | | | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Elemento | C | Si | Mn | Cr | Mo | V | W | Co | Fe |
| Porcentagem | 2,6 | 0,6 | 0,4 | 4,1 | 3,3 | 4,9 | 1,7 | 0,1 | 82,3 |

Dessa forma, comparando-se os valores da tabela 2(a) e 2(b), nota-se que há mais Cr, C e Mo e menos W e Co no aço fornecido. Também foi feita uma avaliação da densidade utilizando picnometria com intrusão de gás Hélio, em equipamento da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, com 10 ciclos de purga. A análise foi realizada em alíquota previamente seca em estufa (105°C) por 12 horas. A análise também foi realizada no LCT da USP. O valor obtido foi de 7,3 g/cm³ e é uma média de 10 determinações.

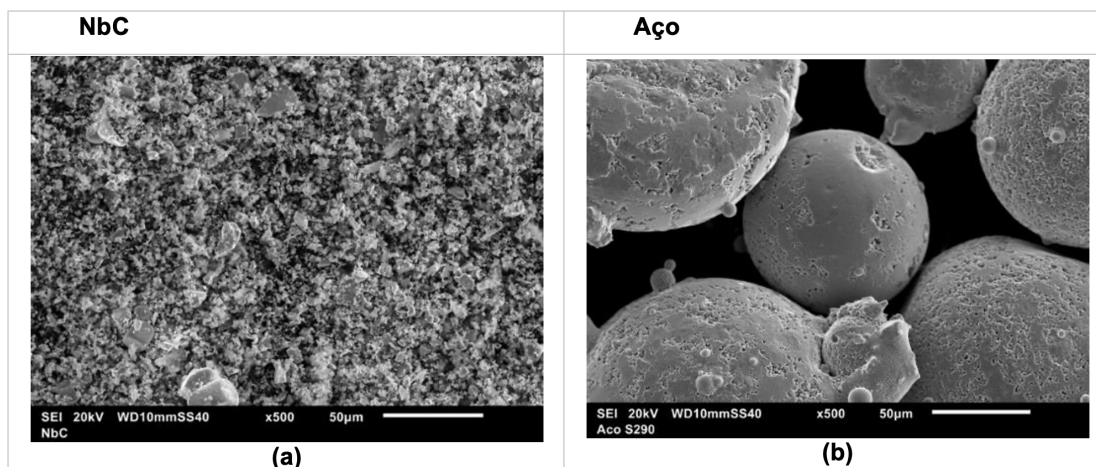
Com a composição química dada, foi calculado o valor teórico de densidade por meio de uma média ponderada pela densidade e porcentagem mássica de cada elemento, e o valor obtido foi de 7,84 g/cm³, diferentemente do valor obtido por picnometria, de 7,3 g/cm³. A diferença no valor de densidade provavelmente ocorreu, pois, o tipo de partícula observada no pó de aço provavelmente contém certa porosidade, a qual interferiu nos resultados.

Deste modo, levando em conta a composição química do aço S290 recebido e a porosidade do pó, decidiu-se utilizar a densidade de 7,84 g/cm³ para os futuros cálculos de densificação no lugar da densidade de 7,3 g/cm³.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós

A figura 7 mostra imagens dos pós utilizados neste estudo. Pelas imagens de microscopia podemos observar que o NbC tem menor granulometria, inferior e, estimada em 10 µm, enquanto o aço tem granulometria igual ou superior a 50 µm. Além disso, devido aos processos de obtenção dos pós e de moagem é possível observar a diferença não só dimensional, mas morfológica, o NbC é mais facetado e o aço se apresenta com uma estrutura mais esférica.

Figura 7 - Imagens obtidas utilizando MEV, elétrons secundários, dos pós de NbC (a) e Aço S290 (b).



5.1.3 Raios-X de energia dispersiva (EDS) dos pós – Mapa de composição química – MEV

NbC

Na Figura 8 são apresentados os picos característicos dos elementos identificados na análise do pó de NbC. Na Figura 9 estão representadas as distribuições destes elementos.

Figura 8 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades no pó de NbC. Elementos como Fe, Cu, Zn podem ser provenientes da moagem ou mesmo de contaminação.

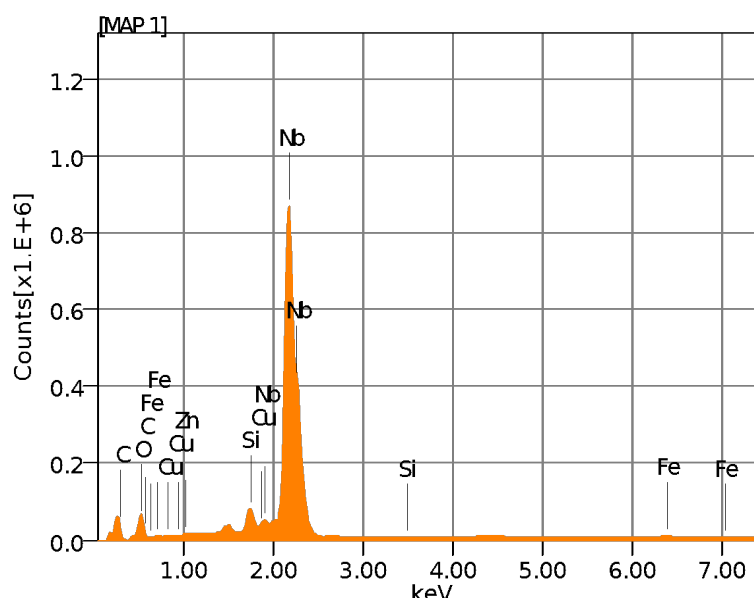
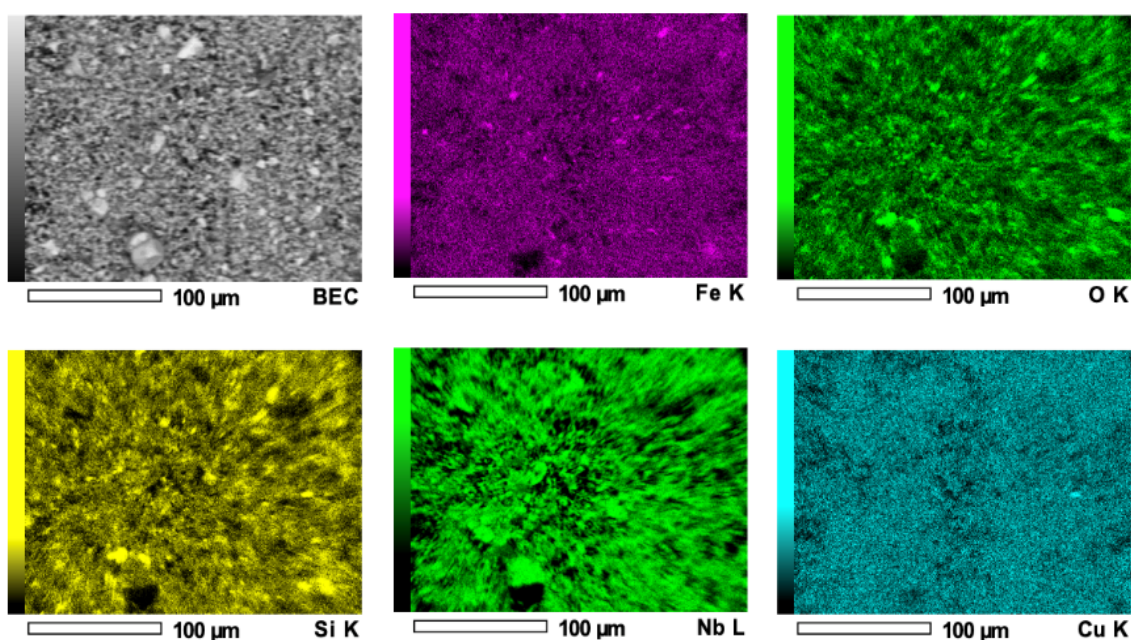


Figura 9 - Mapa de composição química do pó de NbC.



Pela composição química obtida e pelos picos de composição na figura 8 é possível perceber que houve oxidação do pó, devido a presença de concentrações de oxigênio. O teor de carbono não pôde ser avaliado por esta técnica. Esta análise permitiu identificar, além da presença do Nb, outros elementos em pequenas quantidades, como Fe, Zn, Si e Cu. Esses elementos podem ser resíduos de contaminação, em especial o Fe, que pode ser resultante do desgaste das esferas de aço na mistura e moagem (SAE 52100).

Aço S290

Na Figura 10, os picos característicos dos elementos encontrados no aço S290 são apresentados. Na Figura 11 estão representadas as distribuições destes elementos.

Os picos característicos no mapa de composição química revelam a presença de diversos elementos de liga do aço como o Cr, V, W, Mn e Mo e, que predomina a concentração de Fe. Além disso, a presença de Al, provavelmente está relacionada com o fato de o porta-amostras do MEV ser feito deste elemento, o que gerou interferência no mapa e na composição, já que a amostra está na forma de pó. É possível ainda perceber que os elementos estão bem distribuídos e sem áreas de concentração predominantes. Não foi observada a presença de Co, como esperado

com base na composição química nominal fornecida pelo fabricante. As análises químicas apresentadas anteriormente corroboram estes resultados.

Figura 10 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades no aço.

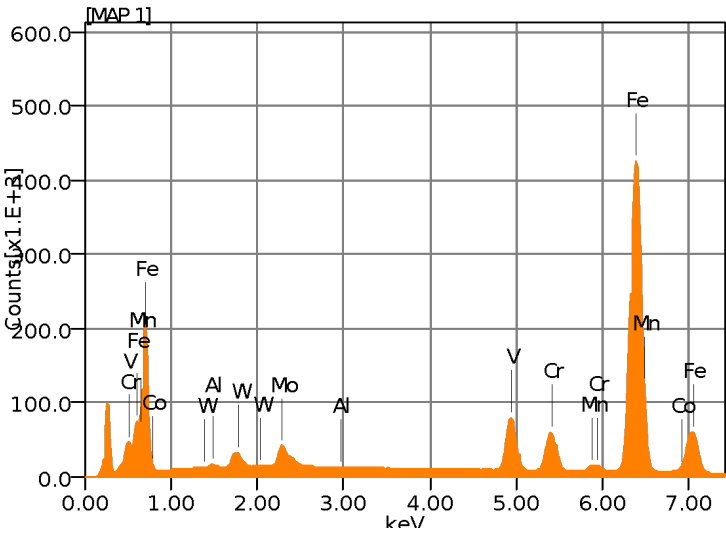
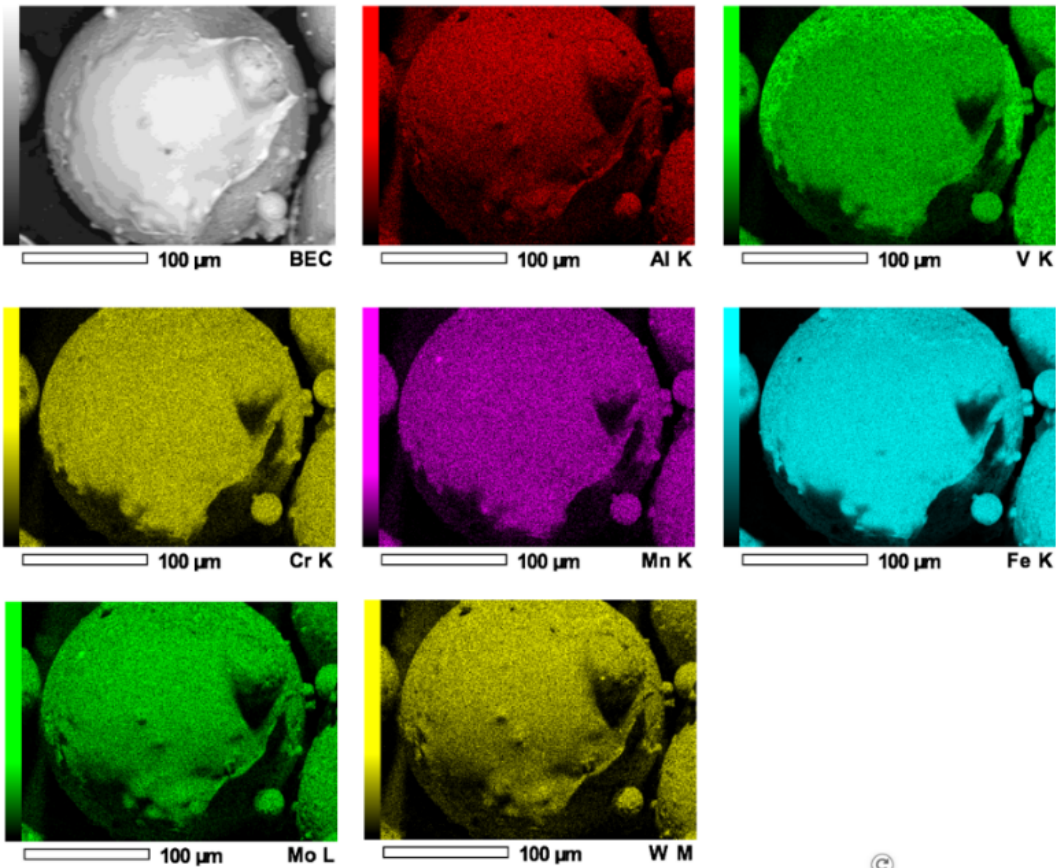


Figura 11 - Mapa de composição química do pó de Aço. EDS

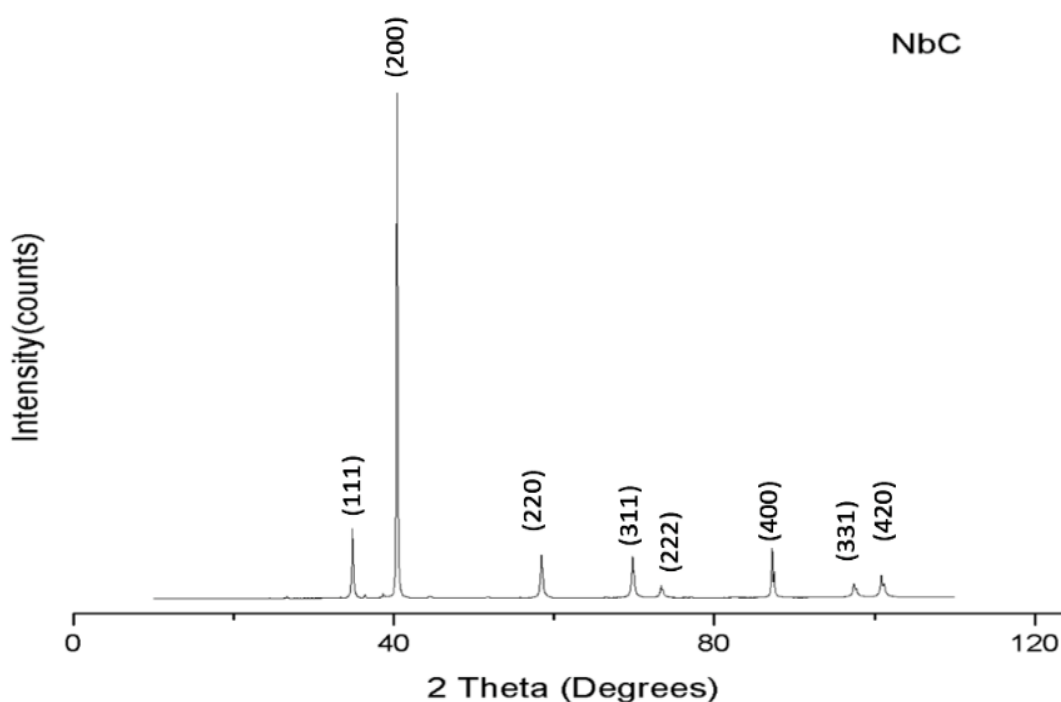


5.1.4 Difração de raios-X (DRX) dos pós

NbC

As análises de DRX do pó permitiram a identificação das fases, que apresentam picos de difração, e são apresentados na figura 12. Ao comparar os picos de intensidade da curva da figura 12 com o cartão Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JPCDS) do NbC, pode-se verificar que todos os picos se referem, de fato, ao NbC.

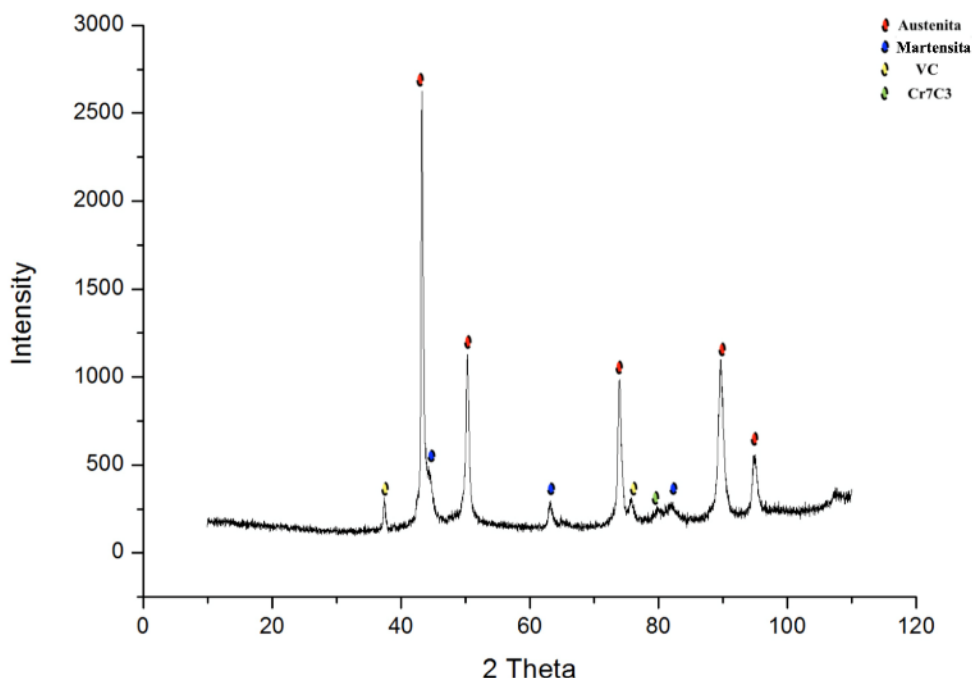
Figura 12 - Difratoograma do pó de NbC, feito com tubo de Cu, ângulo inicial de 10° e final de 110°, com passo de 0,02°.



Aço S290

Com as análises de DRX foi possível identificar as fases que constituem o aço S290 utilizado. Ao comparar os picos obtidos na DRX, figura 13, com os cartões JPCDS, pode-se verificar que estão presentes no pó de aço a austenita e os carbonetos VC e Cr_7C_3 . Os demais picos, identificados como martensita, podem ser tanto de ferrita quanto de martensita, já que os valores de 2θ para estas duas fases são muito próximos. Apesar disso, medidas de dureza posteriores mostraram altos valores, e, portanto, sugerem que na verdade seja martensita a fase formada.

Figura 13 - Difratoograma do pó de aço, feito com tubo de Cu, ângulo inicial de 10° e final de 110°, com passo de 0,02°.



5.2 CONSOLIDAÇÃO – PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO

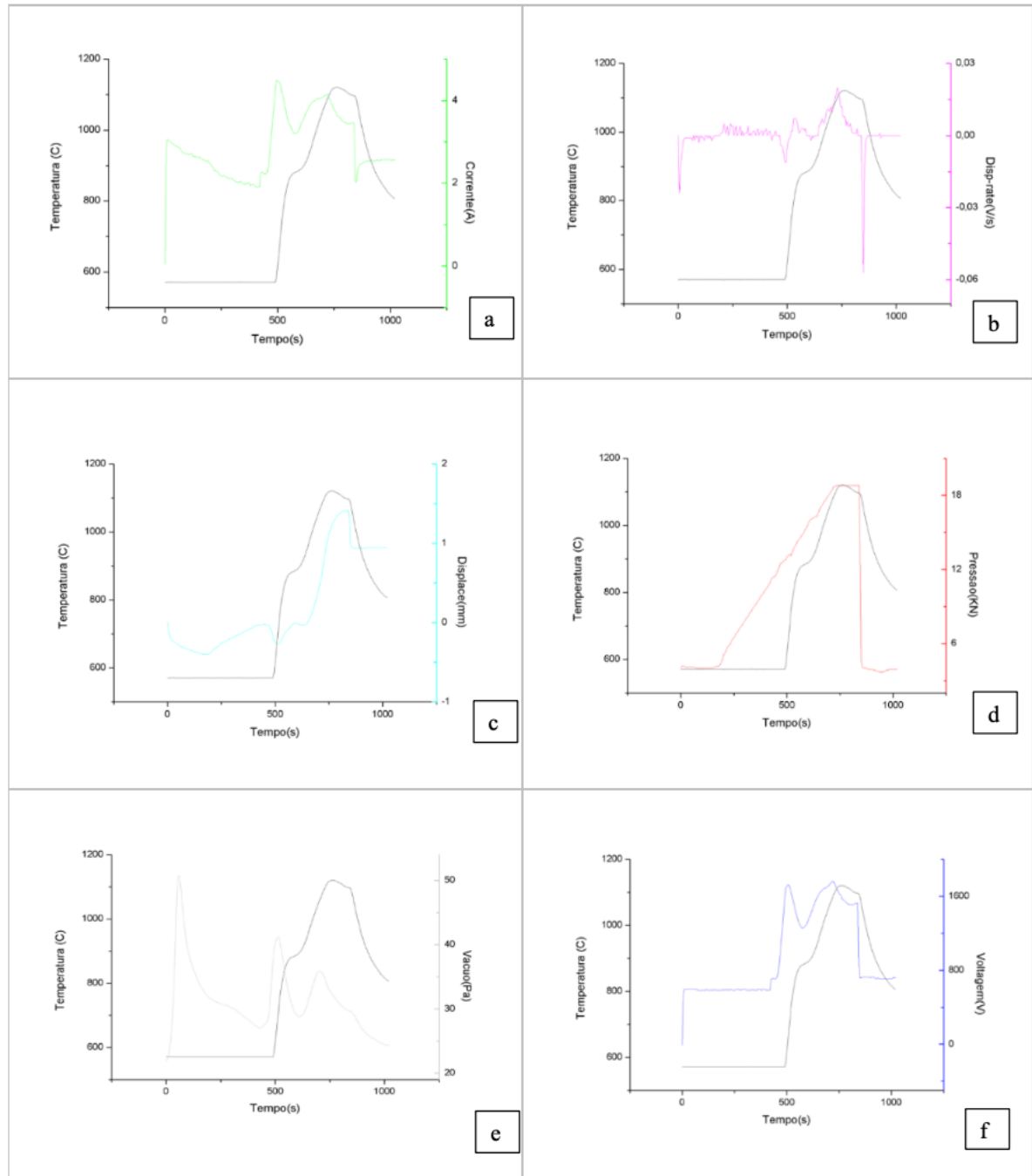
As misturas dos pós caracterizados foram sinterizadas utilizando a técnica de *Spark Plasma Sintering* (SPS) com os parâmetros descritos no capítulo de materiais e métodos.

5.2.1 Resultados de aquisição durante a sinterização - SPS

Amostra NbC10S290

Para a amostra NbC10S290, as curvas de monitoramento (aquisição) do processo de sinterização pela técnica de SPS são apresentadas na Figura 14. A máquina de sinterização SPS apresenta vários sensores que permitem aquisição de temperatura, pressão, vácuo, bem como deslocamento do punção (MACHADO et al., 2009a).

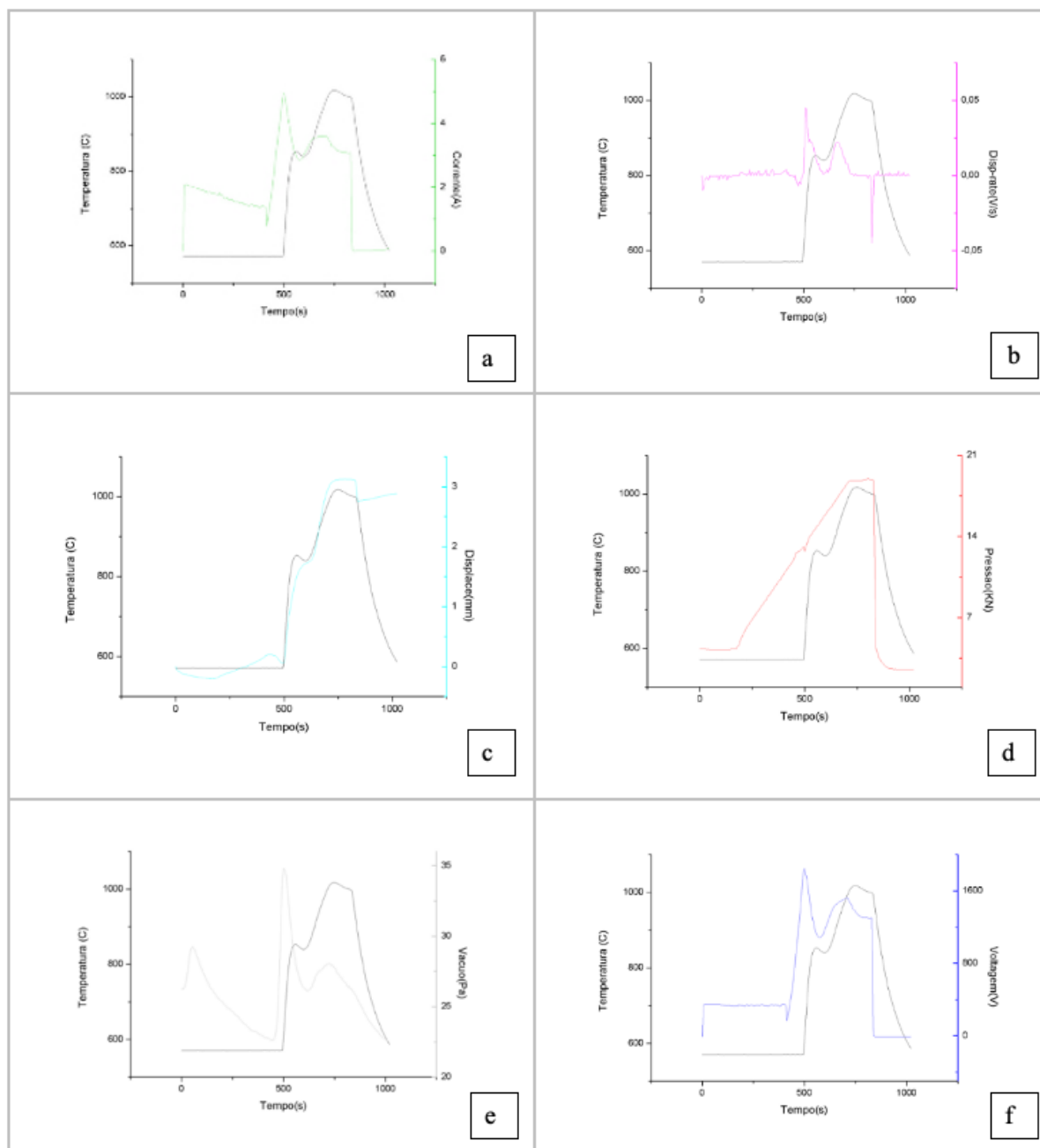
Figura 14 - Curvas de processo e temperatura em função do tempo para a amostra NbC10S290, (a) Corrente (A), (b) taxa de deslocamento (Displacement-rate) (V/s), (c) Deslocamento do punção (Displacement) (mm), (d) Pressão (kN), (e) Vácuo (Pa), (f) Voltagem



Amostra NbC90S290

Para a amostra NbC90S290, temos as seguintes curvas de monitoramento do processo de sinterização pela técnica de SPS apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Curvas de processo e temperatura em função do tempo para a amostra NbC90S290, (a) Corrente (A), (b) taxa de deslocamento (Displacement-rate) (V/s), (c) Deslocamento do punção (Displacement) (mm), (d) Pressão (kN), (e) Vácuo (Pa), (f) Voltage



Os resultados do monitoramento do SPS (sinterização) mostram, que tanto na amostra de NbC10S290 como na NbC90S90, ocorre uma diminuição do vácuo bem próximo do tempo zero, o que provavelmente está relacionado com a umidade presente no pó.

Por volta de 500 s, ambas as amostras apresentam picos de corrente (a), de diminuição de vácuo (e) e de voltagem (f) a uma temperatura de aproximadamente 850°C, quando provavelmente se inicia a densificação. Enquanto essas curvas

apresentam um pico, a curva de deslocamento (c) apresenta um vale, o que mostra uma maior compactação, corroborando com a hipótese de densificação neste instante.

Alterações expressivas no monitoramento são observadas por volta dos 700-750 s, estas podem estar relacionadas com a transformação de fase na temperatura em torno de 850°C, em que é formada a austenita. No resfriamento a austenita se decompõe, como mostram os resultados de difração de raios-X apresentados no item 5.7.

5.3 CONSOLIDAÇÃO – DENSIDADE APARENTE

Os valores de densidade aparente foram obtidos pelo método de Arquimedes, como descrito anteriormente, e os valores de densificação foram obtidos com base nas densidades teóricas do NbC e do aço S290 de 7,8 g/cm³ e de 7,84 g/cm³. Os resultados das medidas para obtenção das densidades são apresentados nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Medidas de massa utilizadas na determinação da densidade da amostra NbC90S290.

| Medidas de massa amostra NbC90S290 | | |
|---|---------------------------|------------------------------|
| | Massa da amostra seca (g) | Massa da amostra na água (g) |
| Média | 1,40 | 1,21 |
| Desvio padrão | 0,01 | 0,01 |

Tabela 4 - Medidas de massa utilizadas na determinação da densidade da amostra NbC10S290.

| Medidas de massa amostra NbC10S290 | | |
|---|---------------------------|------------------------------|
| | Massa da amostra seca (g) | Massa da amostra na água (g) |
| Média | 7,85 | 6,83 |
| Desvio padrão | 0,01 | 0,01 |

Os resultados obtidos de densidade estão dispostos na Tabela 5 e são condizentes com as imagens de microscopia como será mostrado nas seções seguintes, pois a quantidade de poros observada nas diferentes técnicas de microscopia é pequena, e isto é resultado de uma alta densificação.

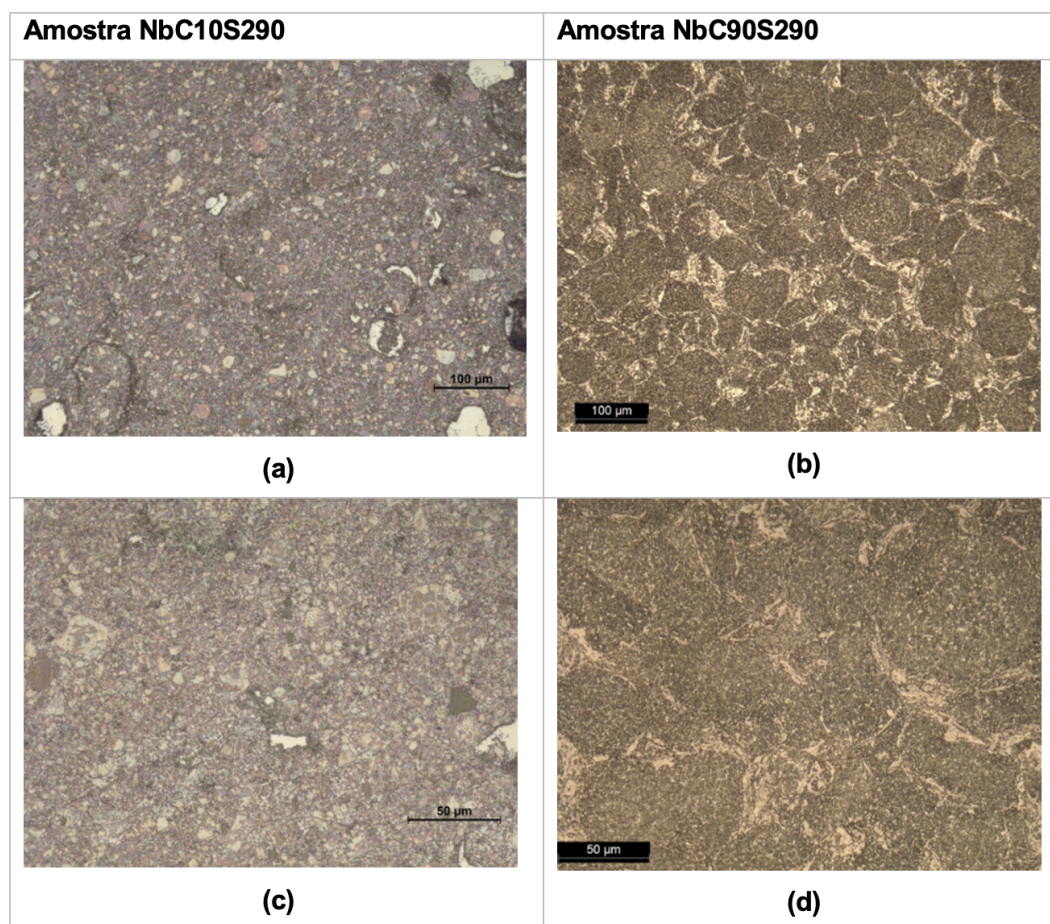
Tabela 5 - Valores de densificação obtidos para as duas amostras

| Amostra | Densificação (%) | Densidade (g/cm³) |
|----------------|-------------------------|-------------------------------------|
| NbC10S290 | 99,00 | 7,80 |
| NbC90S290 | 93,90 | 7,84 |

5.4 CONSOLIDAÇÃO – MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Na figura 16 são apresentados os resultados obtidos das observações de microscopia óptica após as amostras sinterizadas serem preparadas metalograficamente.

Figura 16 - Imagens de MO, aumentos no microscópio de 200X e 500 X. As amostras foram atacadas com Murakami por 30 s (amostra NbC10S290, (a) e (c)) e com Vilela por 5 s (amostra NbC90S290, (b) e (d)). As amostras foram atacadas com reagentes diferentes



A amostra de NbC10S290 foi atacada com o reagente Murakami para revelar o NbC. Nas microscopias, o NbC apresenta formas mais facetadas, coloridas e dispersas por toda a imagem. Já o aço se concentra em menor quantidade em regiões

mais claras e em regiões bem escuras, como regiões onde o ataque foi pronunciado (queima) e aparecem como depressões, provavelmente, associadas à presença de poros na microestrutura.

Já a amostra de NbC90S290 foi atacada com o reagente Vilella para revelar fases de aço. A MO permite observar regiões mais claras e mais escuras, sendo as mais claras o NbC, e as mais escuras, de aço. É possível notar que o NbC se concentrou mais nas regiões de contorno das partículas de aço.

5.5 CONSOLIDAÇÃO – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

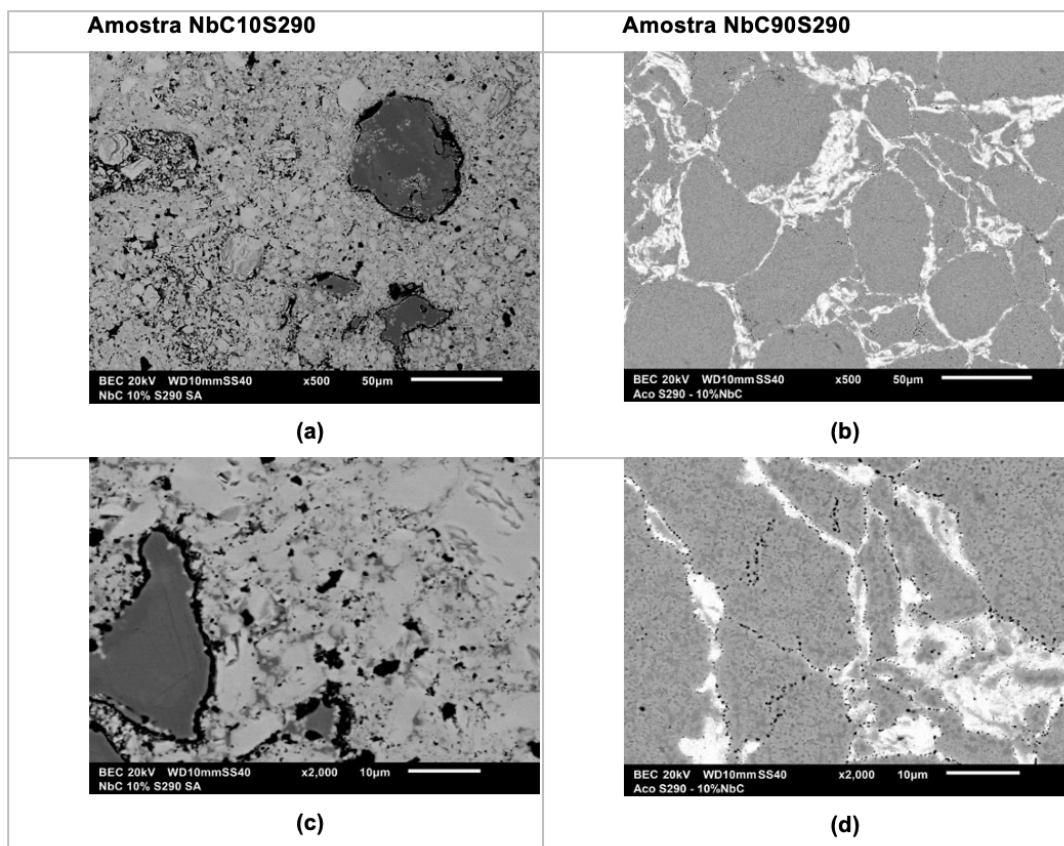
Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os resultados obtidos das observações de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados das amostras sem e com ataque metalográfico (optou-se pelos elétrons retroespalhados, pois devido a preparação metalográfica, os elétrons secundários não forneceriam muitas informações relevantes).

Amostras sem ataque metalográfico

Em ambas as amostras sem ataque, podemos perceber uma fase mais clara, de NbC e uma mais escura de aço, como os EDSs pontuais confirmam a seguir. Além disso, os poros se concentraram mais no contorno das partículas, o que se deve principalmente ao processo de sinterização, já que o aço pode atuar como ligante, unindo os carbonetos, embora não tenha sido observada a formação de fase líquida.

Outro ponto a ser salientado é o fato de a amostra com mais aço apresentar uma superfície mais homogênea do que a com mais NbC, considerando que ambas tiveram a mesma preparação metalográfica e o mesmo processo de mistura. A dureza dos diferentes materiais teve uma influência importante na preparação metalográfica.

Figura 17 - Imagens de MEV, elétrons retroespalhados, sem ataque metalográfico, aumentos de 500X e 2000 X, para as amostras com NbC10S290 ((a) e (c)) e NbC90S290 ((b) e (d))



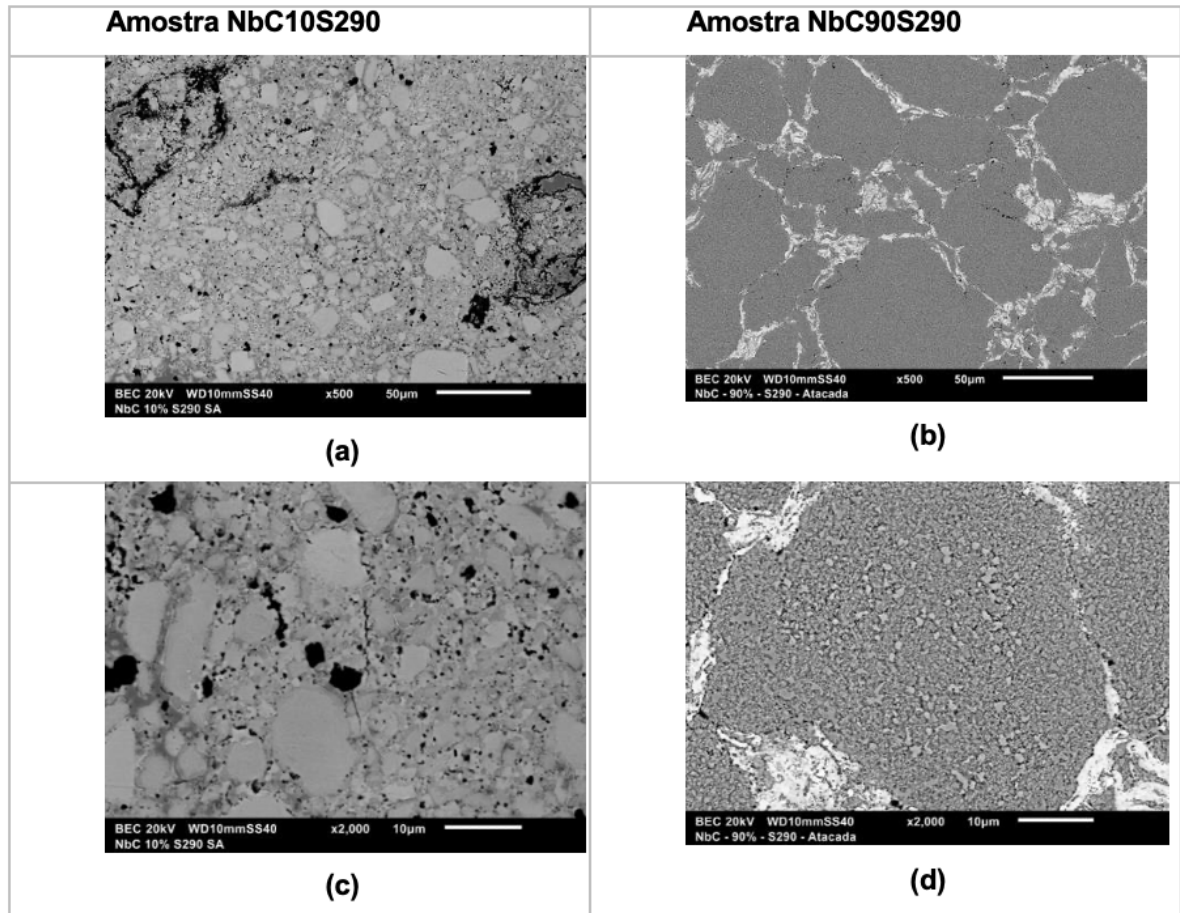
Amostras com ataque metalográfico

Nas amostras com ataque também podemos notar a presença de duas fases, porém fica mais nítido o relevo das amostras causado pelo ataque do NbC na amostra com NbC10S290, e do aço na de NbC90S290. Essas diferenças também se devem ao tipo de ataque selecionado para cada condição, como já mencionado anteriormente.

Na amostra de NbC10S290, observamos o NbC de forma mais nítida, com grãos mais regulares e facetados do que os de aço. Os pontos mais escuros, têm a aparência de poros, porém, como será apresentado posteriormente no mapa de composição química, são aglomerados de aço.

Já na amostra NbC90S290, vemos a estrutura dentro do aço mais revelada, com alguns aglomerados identificados pelo mapa de composição do EDS, como uma fase rica em Cr, provavelmente um tipo de carboneto, como pode ser visto nas seções seguintes.

Figura 18 - Imagens de MEV, elétrons retroespalhados, com ataque metalográfico (com reagentes Murakami por 30 s para a de 10% aço e Vilela por 5 s para a de 90% aço), aumentos no microscópio de 500X e 2000 X, NbC10S290 ((a) e (c)) e NbC90S290 ((b) e (d))



5.6 CONSOLIDAÇÃO - RAIOS-X DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

5.6.1 EDS pontual das amostras sem ataque

Nas figuras 19 e 21 são apresentadas imagens de MEV com 4 diferentes pontos analisados e, para cada um desses pontos temos os picos correspondentes à presença de elementos nas figuras 20 e 22. Cada análise mostra a composição semi-quantitativa do ponto em questão.

Figura 19 - Regiões avaliadas - EDS pontual da amostra NbC10S290, elétrons retroespalhados, MEV.

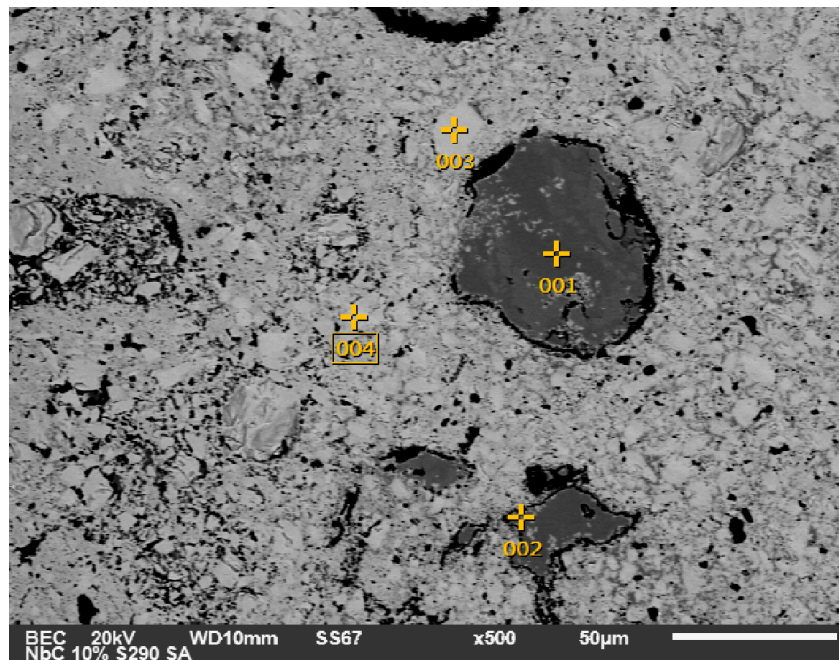


Figura 20 - Resultados das análises químicas - EDS pontual da amostra NbC10S290. Pontos 1, 2, 3 e 4 indicados na Figura 19.

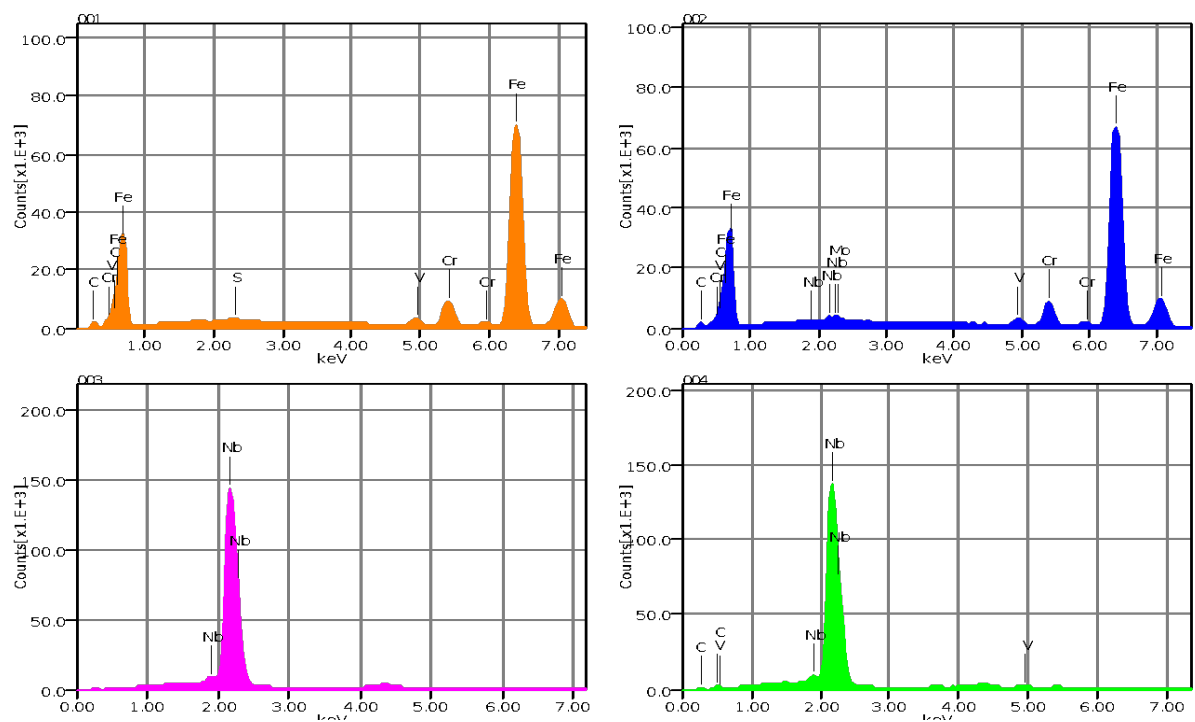


Figura 21 - Regiões avaliadas - EDS pontual da amostra NbC90S290, elétrons retroespalhados, MEV.

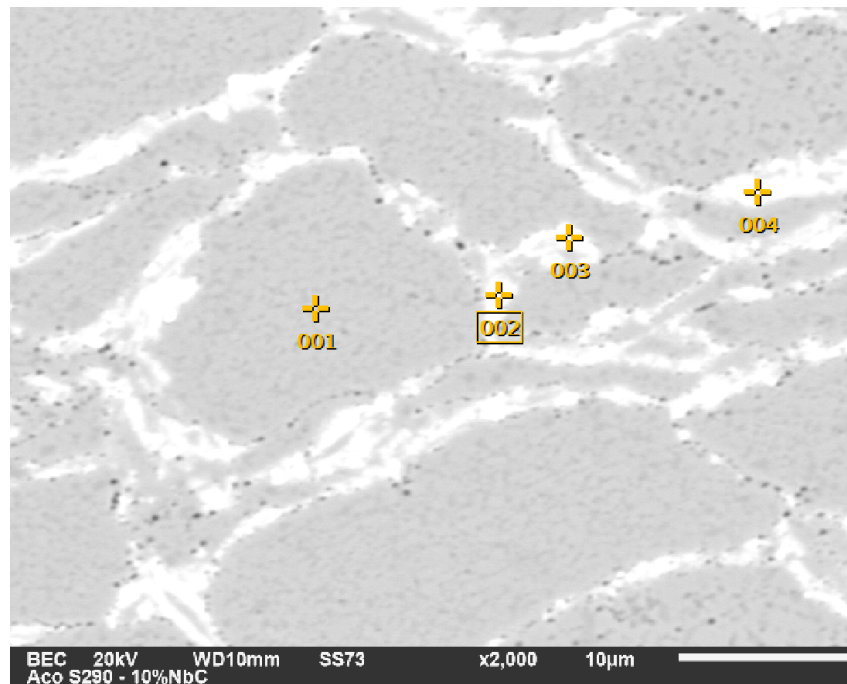
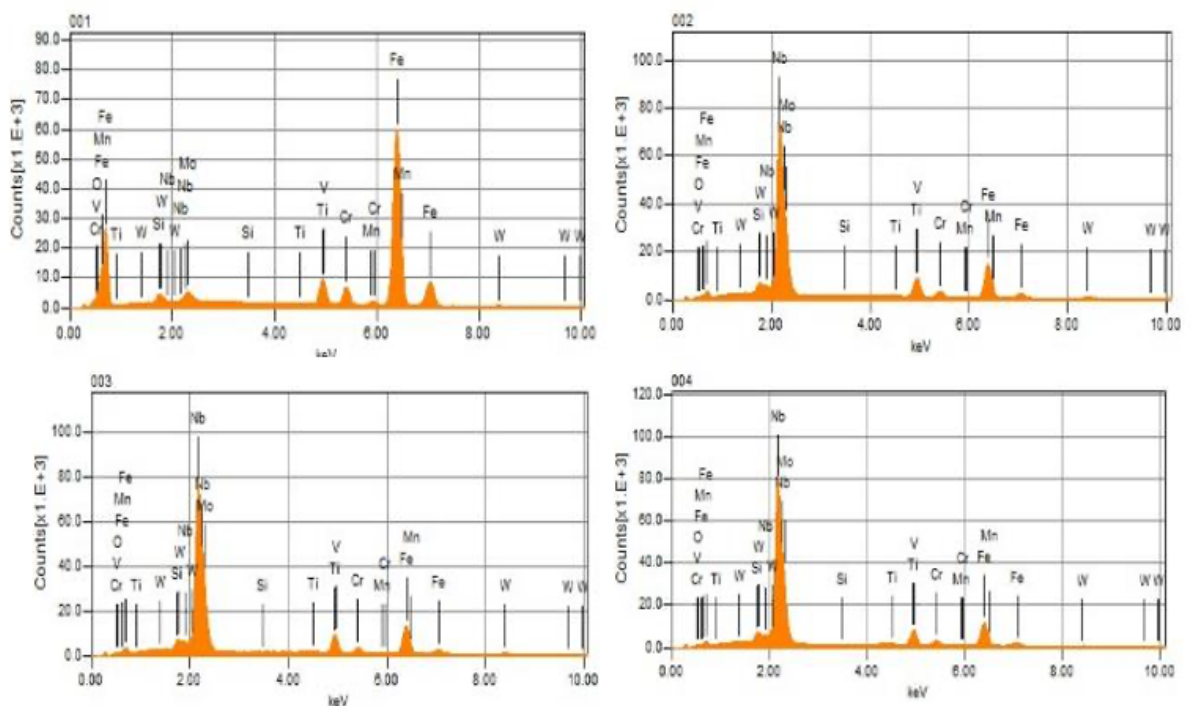


Figura 22 - Resultados das análises químicas, EDS pontual da amostra NbC90S290. Pontos 1, 2, 3 e 4 indicados na figura 21.



Os resultados das análises químicas nos pontos 1, 2, 3, 4 utilizando EDS pontual em ambas as amostras, permitem observar, que as fases mais escuras são principalmente de aço e as mais claras de NbC, e que os elementos de liga, se mostram dispersos pelo material. Além disso, podemos perceber que no EDS apareceram os mesmos elementos que na composição do aço determinada após análise.

5.6.2 EDS das amostras sem ataque metalográfico – Mapas

Na Figura 23 são apresentados os picos característicos dos elementos e suas intensidades e na Figura 24 estão representadas as disposições dos elementos na amostra NbC10S290 sem ataque metalográfico (mapa de composição). Já na Figura 25, são apresentados os picos característicos dos elementos e suas intensidades e na Figura 26 estão representadas as disposições dos elementos na amostra NbC90S290 sem ataque metalográfico. Essas imagens foram obtidas para observar a distribuição dos elementos nos materiais sinterizados.

Figura 23 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades na amostra NbC10S290.

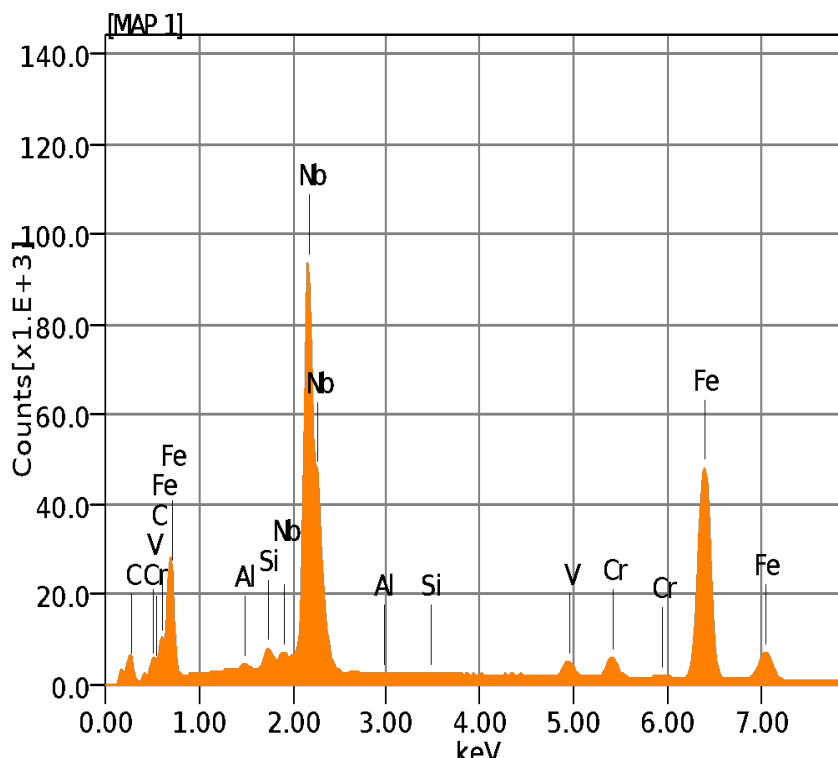


Figura 24 - Mapa de composição química da amostra NbC10S290 sem ataque metalográfico.

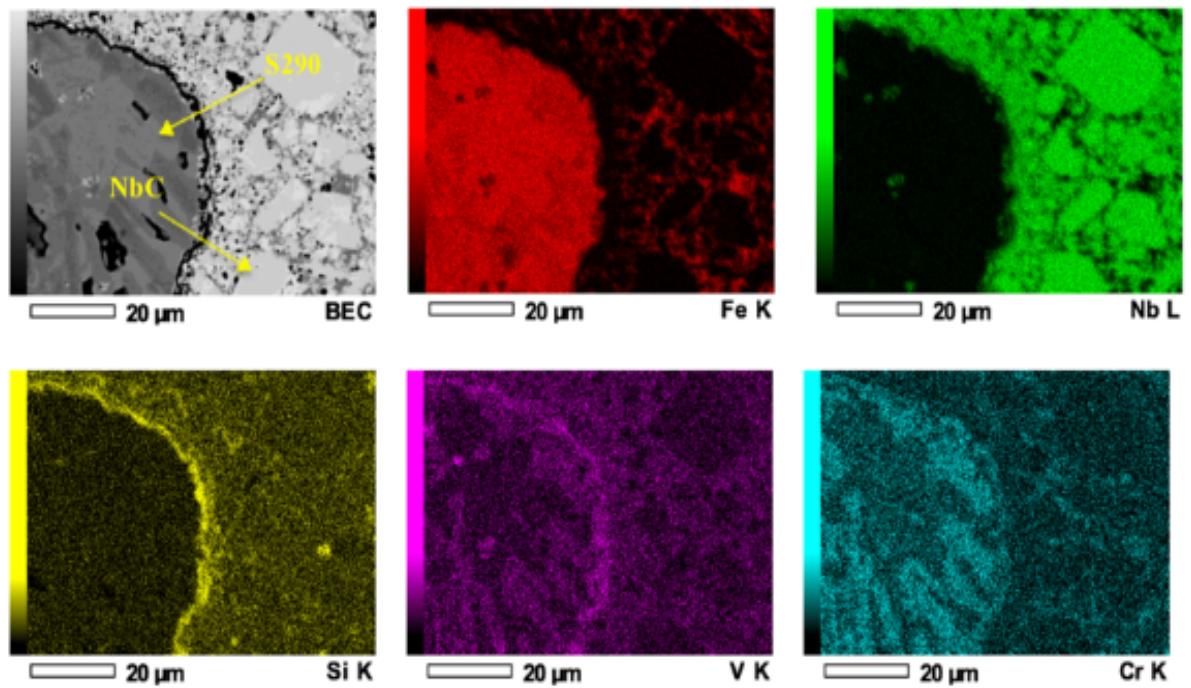


Figura 25 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades na amostra NbC90S290.

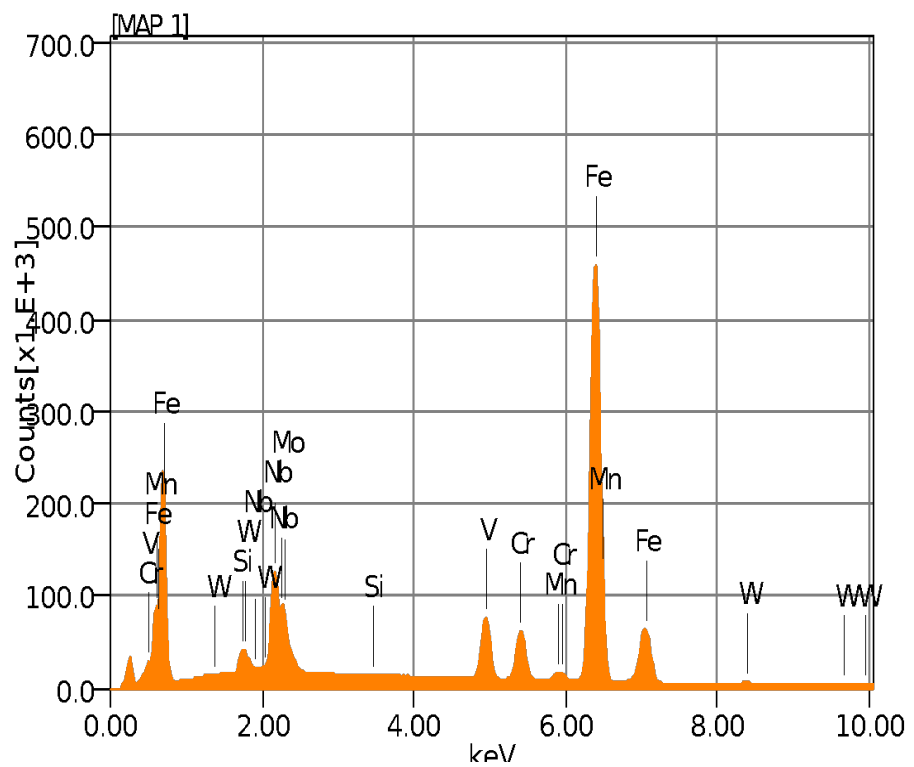
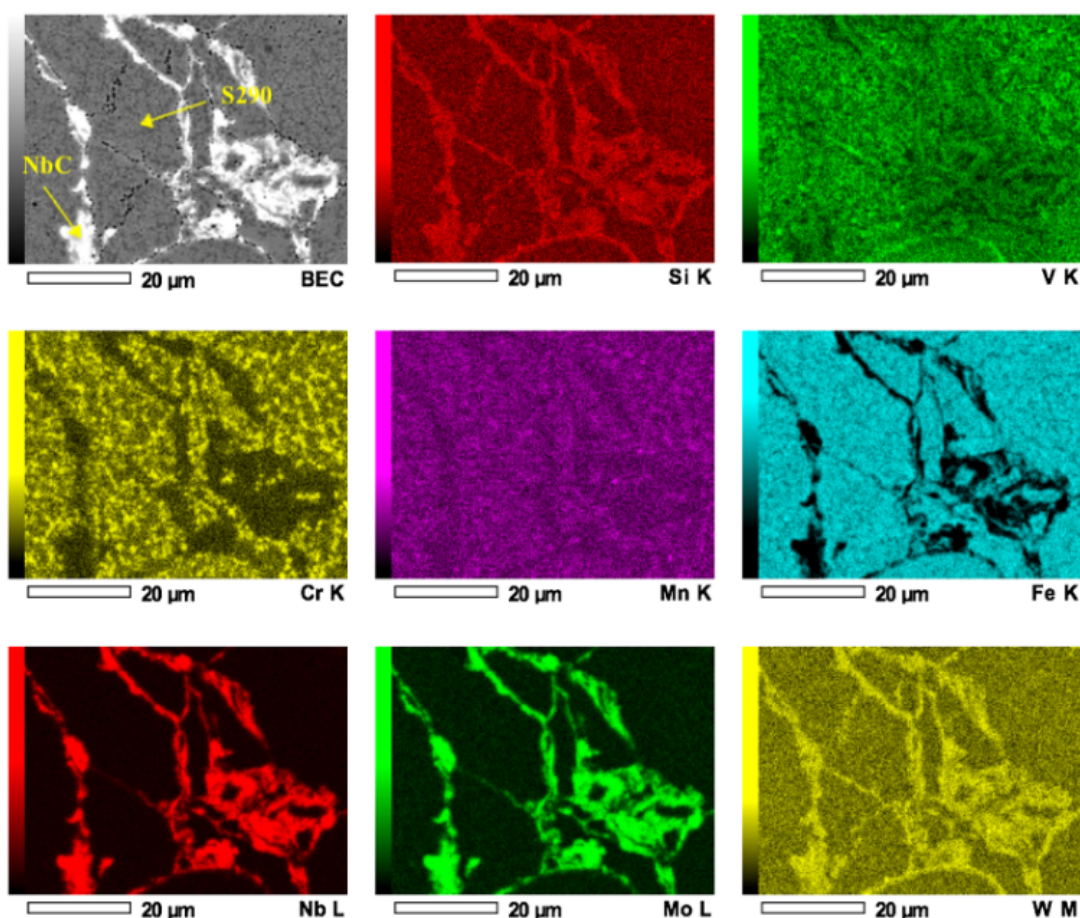


Figura 26 - Mapa de composição química da amostra NbC90S290 sem ataque metalográfico.



Os resultados das análises obtidas por EDS, permitem perceber que nas duas amostras, o Cr se concentrou preferencialmente no aço e nos seus contornos de partícula/grão, enquanto elementos como Si, W, Mo se concentraram mais no NbC. Elementos como Mn e V se mostraram mais dispersos em ambas as amostras.

5.6.3 EDS das amostras com ataque metalográfico

A análise, nas amostras atacadas, permitiu identificar a presença de mais fases e, dessa forma, foi complementar às análises feitas anteriormente.

Na Figura 27 são apresentados os picos característicos dos elementos e suas intensidades e na Figura 28 estão representadas as disposições dos elementos na amostra NbC10S290 com ataque metalográfico. Já na Figura 29, são apresentados os picos característicos dos elementos e suas intensidades e na Figura 30 estão representadas as distribuições dos elementos na amostra NbC90S290 com ataque metalográfico.

Com as informações do mapa de composição química há indicações de que, provavelmente, houve formação de carbonetos de cromo na amostra NbC90S290, e que os elementos de liga Mo, W, Si ficaram preferencialmente na fase de NbC. Já o Mn e o V se concentraram mais nas regiões ricas em aço.

Na amostra NbC10S290, podemos ver que os pontos bem escuros, semelhantes a poros, são na verdade de regiões onde há aço, e sua coloração mais escura pode estar relacionada com o ataque metalográfico ter sido mais longo que o necessário nessas regiões, gerando uma “queima” no aço.

Figura 27 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades na amostra NbC10S290 com ataque.

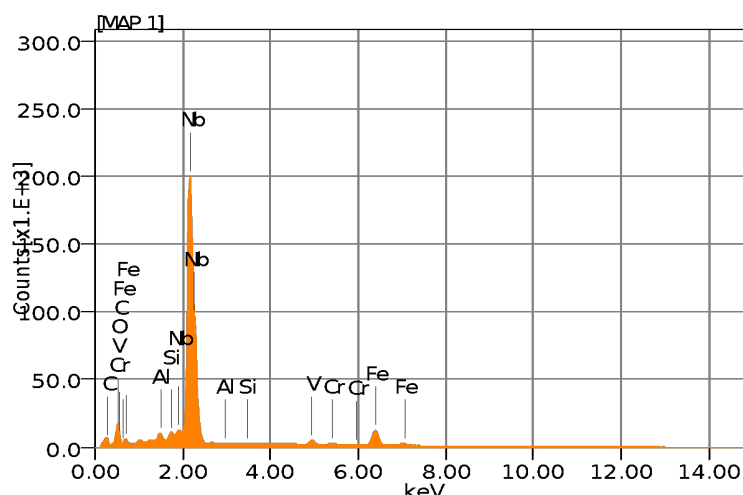


Figura 28 - Mapa de composição química da amostra NbC10S290 com ataque metalográfico.

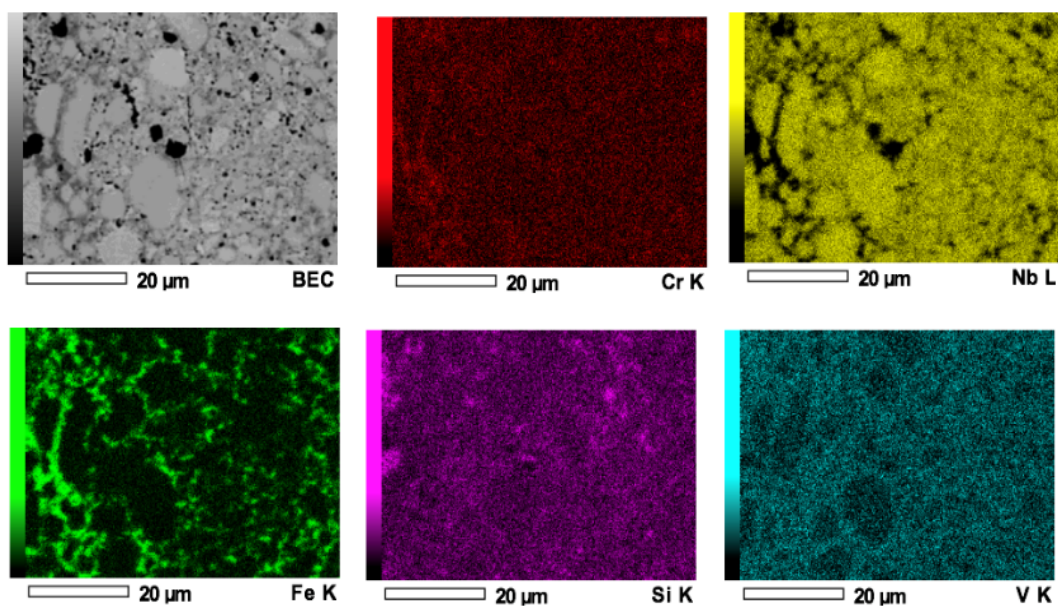


Figura 29 - Picos característicos dos elementos e suas intensidades na amostra NbC90S290 com ataque.

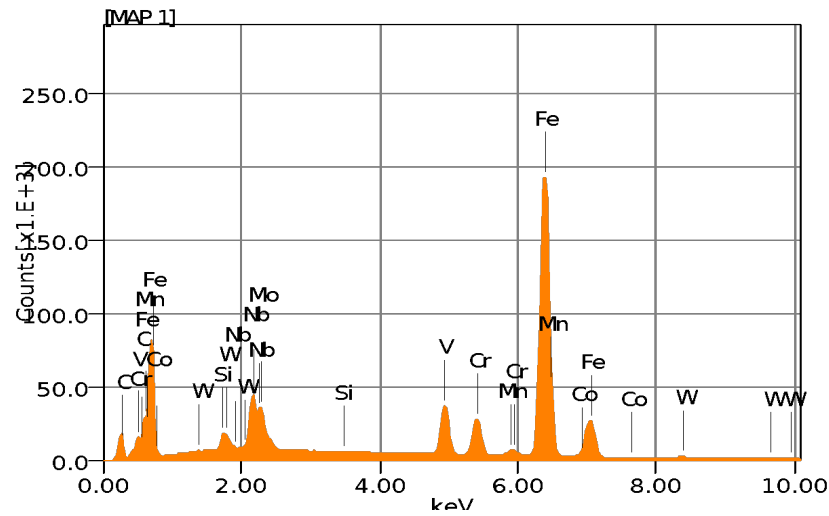
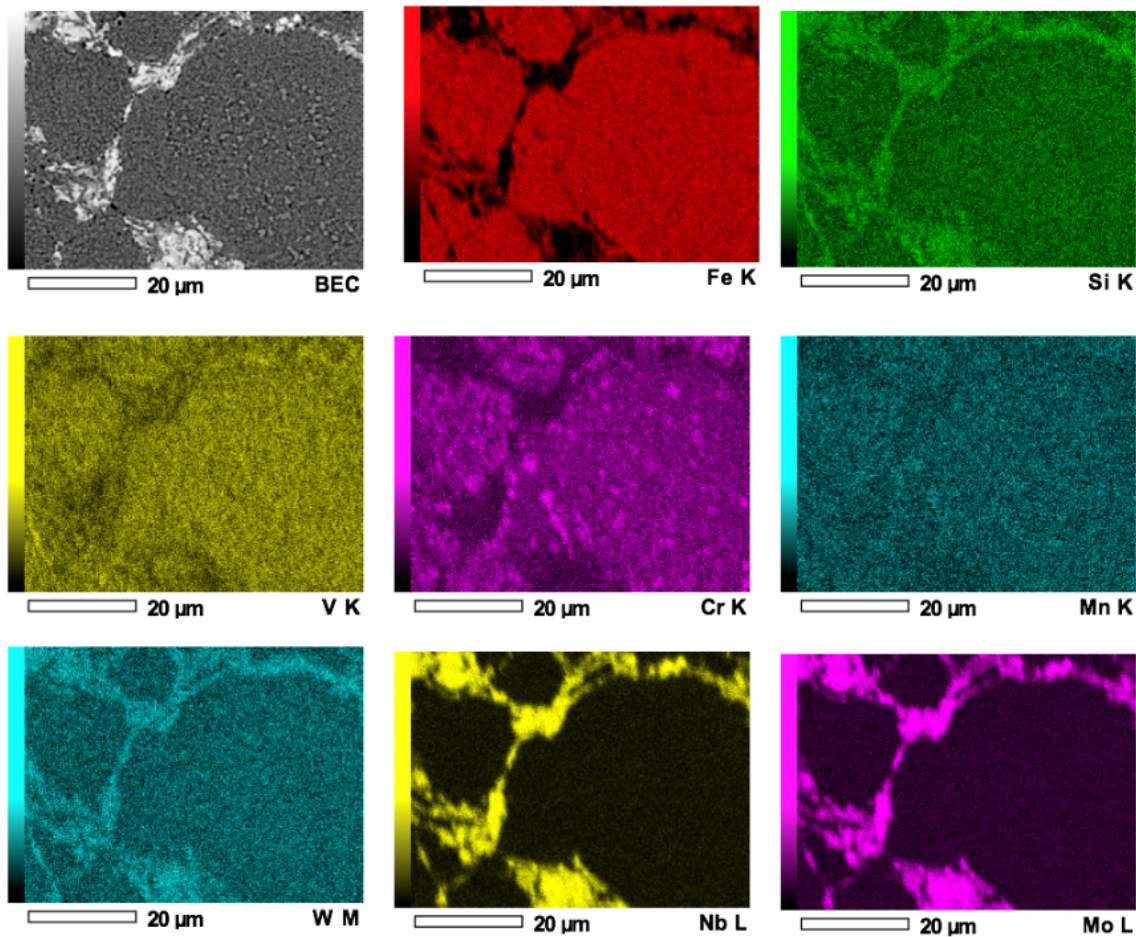


Figura 30 - Mapa composição química da amostra NbC90S290 com ataque metalográfico.



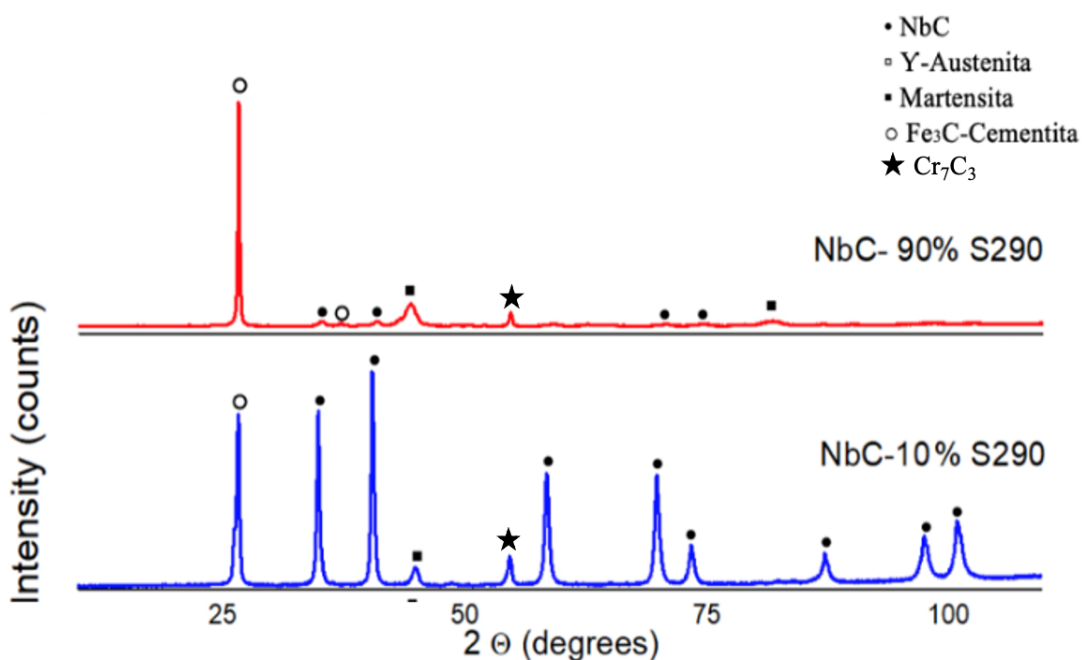
5.7 CONSOLIDAÇÃO – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Após análises, os resultados e os picos das fases obtidas por difração de raios-X estão indicados da Figura 31.

Os picos de difração da amostra NbC10S290 mostraram que há a presença majoritária de picos do NbC, e dois picos, um de martensita em torno de 2θ igual a 44° e um de cementita em torno 2θ igual a 25° . Já os picos da amostra de NbC90S290, mostram principalmente picos referentes às fases presentes em aços e picos principais do NbC. Ambas as amostras mostraram um pico em torno de 2θ igual a 53° referente ao Cr_7C_3 , como pode ser verificado pelo cartão JPCDS do Cr_7C_3 . Essas distribuições são esperadas pelas proporções mássicas das amostras e também corroboram com os resultados do EDS, figuras 24, 26, 28 e 30, que mostraram ter havido a formação de carbonetos de cromo (regiões ricas em cromo) nas amostras.

Como mencionado na seção 4.1.4, devido a dureza e as avaliações de cartões JPCDS, constatou-se que o pico a 2θ igual a 44° é de martensita e não de ferrita, como já explicado anteriormente.

Figura 31 - Difratoograma das amostras consolidadas, feito com tubo de Cu, radiação $\text{K}\alpha$, ângulo inicial de 10° e final de 110° , com passo de $0,02^\circ$.



5.8 DUREZA

As medidas de dureza das amostras NbC90S290 e NbC10S290, bem como suas respectivas médias e desvios, estão representadas abaixo nas tabelas 6, 7, 8, 9, 10, 11. As endentações foram realizadas com 30 kgf, 10kgf e 100gf, e os valores médios de dureza obtidos foram entre 900-1000 HV para a amostra NbC90S290 e de 1100-1700 HV para a amostra NbC10S290, assim a dureza da amostra NbC10S290 se mostrou maior do que a dureza da amostra NbC90S290, como esperado em função das frações volumétricas de NbC e aço S290. Além disso, podemos perceber que a microdureza da amostra NbC10S290 foi bem superior a macrodureza. Neste caso, as variações foram bem maiores do que na amostra contendo mais aço (provavelmente mais tenaz). Usualmente ocorrem variações entre macro e microdureza. Neste caso, isto pode estar relacionado com o fato de que cargas menores não causaram a ocorrência de formação de trincas materiais. A existência de poros e distribuição não homogênea pode acentuar as diferenças entre as durezas macro e micro. Não foi observado nenhuma característica na superfície da amostra, que mostrasse que a preparação metalográfica deva ter interferido na integridade superficial das amostras.

Tabela 6 - Macrodureza na amostra NbC90S290 com carga de 10kgf.

| | Dureza na transversal (HV) | Dureza na longitudinal (HV) |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Média | 942 | 926 |
| Desvio P. | 31 | 11 |

Tabela 7 - Macrodureza na amostra NbC90S290 com carga de 30kgf.

| | Dureza na transversal (HV) | Dureza na longitudinal (HV) |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Média | 1022 | 987 |
| Desvio P. | 43 | 9 |

Tabela 8 - Microdureza na amostra NbC90S290 com carga de 100gf.

| | Dureza na transversal (HV) | Dureza na longitudinal (HV) |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Média | 1001 | 993 |
| Desvio P. | 42 | 54 |

Tabela 9 - Macro dureza na amostra NbC10S290 com carga de 10kgf.

| | Dureza na transversal (HV) | Dureza na longitudinal (HV) |
|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Média | 1098 | 1086 |
| Desvio P. | 24 | 49 |

Tabela 10 - Macro dureza na amostra NbC10S290 com carga de 30kgf.

| | Dureza na transversal (HV) | Dureza na longitudinal (HV) |
|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Média | 1207 | 1217 |
| Desvio P. | 56 | 62 |

Tabela 11 - Microdureza na amostra NbC10S290 com carga de 100gf.

| | Dureza na transversal (HV) | Dureza na longitudinal (HV) |
|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Média | 1738 | 1722 |
| Desvio P. | 33 | 55 |

Com as imagens de MEV feitas das endentações, Figuras 32 e 33, foi possível observar a formação de trincas. Na amostra NbC90S290 foi possível observar trincas apenas com a carga de 30kgf (figura 32b), enquanto na amostra NbC10S290 pode-se observar trincas nas cargas de 10 e 30 kgf (figuras 33 a e b), o que mostra que apesar de sua dureza ser maior, esta amostra tem menor tenacidade do que a amostra NbC90S290.

Figura 32 - Endentações de dureza na amostra NbC90S290, (a) carga de 10 kgf, (b) carga de 30 kgf. Aumentos de 500X.

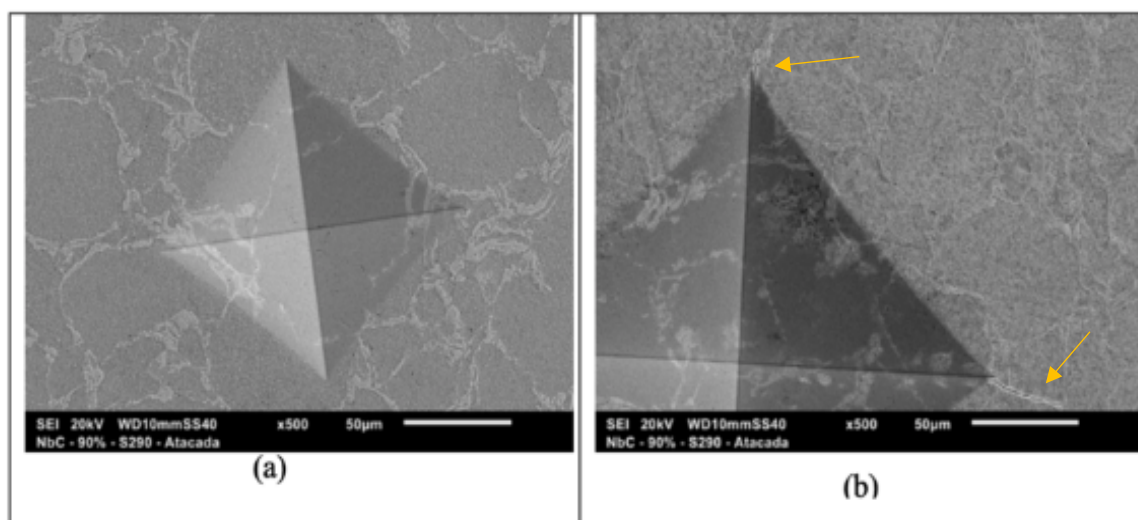
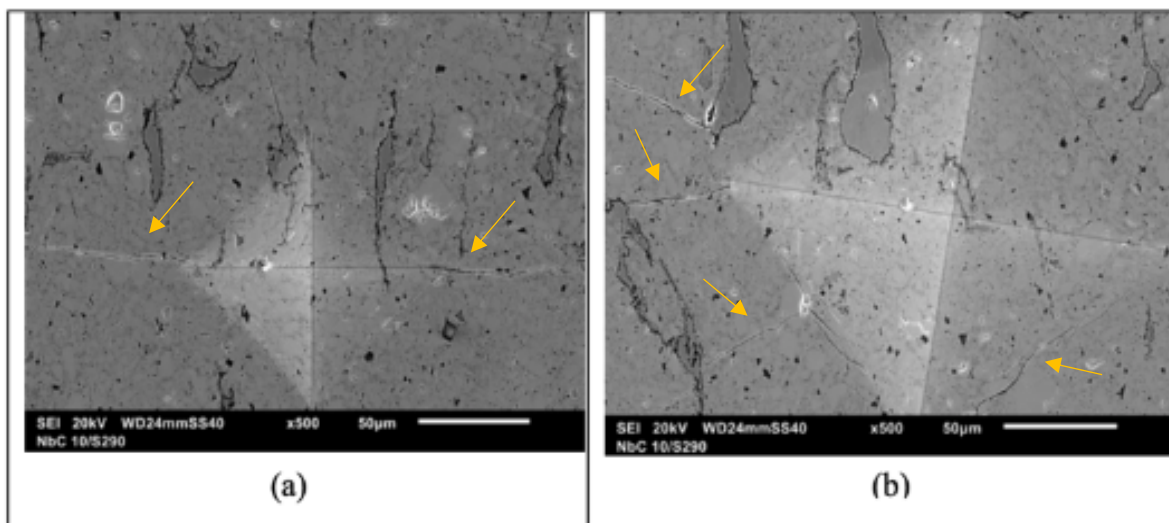


Figura 33 - Endentações de dureza na amostra NbC10S290, (a) carga de 10kgf, (b) carga de 30kgf. Aumentos de 500X no microscópio



5.9 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

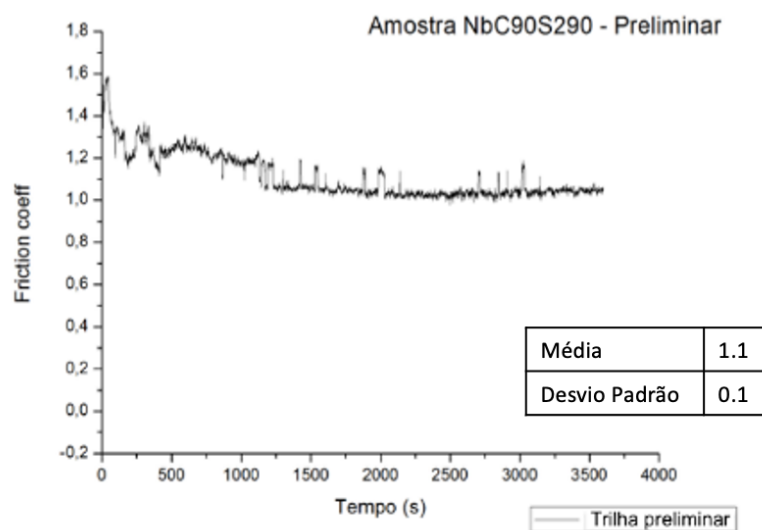
5.9.1 Coeficiente de atrito (SRV)

Os ensaios tribológicos foram realizados com os parâmetros descritos na seção materiais e métodos (item 4.3.7) e em triplicata (três ensaios em diferentes regiões de cada uma das 4 amostras: a) NbC90S290SA; b) NbC90S290CA; c) NbC10S290SA e d) NbC10S290CA. Para avaliar as trilhas de desgaste, foram feitas imagens de MEV e imagens de MO, análises químicas semi-quantitativas no EDS e posteriormente perfilometria, a qual será detalhada no item seguinte (5.9.2). Também foi feita espectroscopia Raman para avaliar os efeitos da formação de óxidos e contaminantes no coeficiente de atrito.

Ensaio Preliminar

Foi feito um único ensaio para avaliar o coeficiente de atrito na amostra NbC90S290 para que as condições de ensaio pudessem ser verificadas. Com este curso inicial constatou-se um valor de coeficiente de atrito muito elevado, próximo de 1,5 e, portanto, muito severo, podendo danificar o equipamento (curva de coeficiente de atrito dada na figura 34), de modo que a condição a seco não se mostrou indicada para os demais testes. Esta condição levou os testes seguintes a serem lubrificados com óleo lubrificante PAO8. Os demais parâmetros utilizados mantiveram-se os mesmos, como descrito no item 4.3.7 dos materiais e métodos.

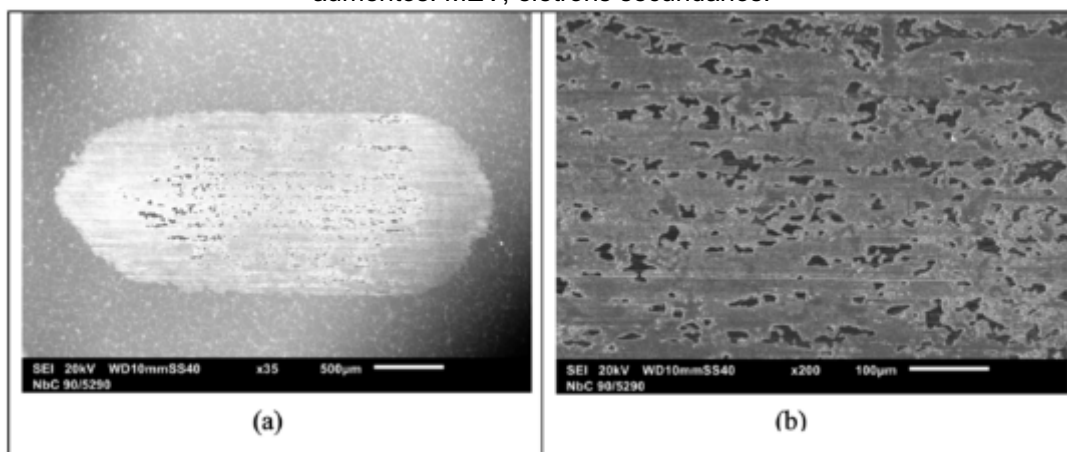
Figura 34 - Curva do coeficiente de atrito com o tempo de ensaio disco-esfera recíprocante (SRV) preliminar.



Os resultados apresentados na figura 34 indicam que se tem uma queda no valor do coeficiente de atrito resultado do *running in* que é o estágio inicial do ensaio, e sua posterior estabilização no valor de coeficiente de atrito após 1200 s. Observam-se oscilações no valor do coeficiente de atrito durante o ensaio. Estas variações podem ter causas diferentes, mas o fato de terem sido utilizadas cargas de 10 N uma vez que a célula de carga era de 2000 N, para não danificar o equipamento, pode ter sido um fator de amplificação das variações.

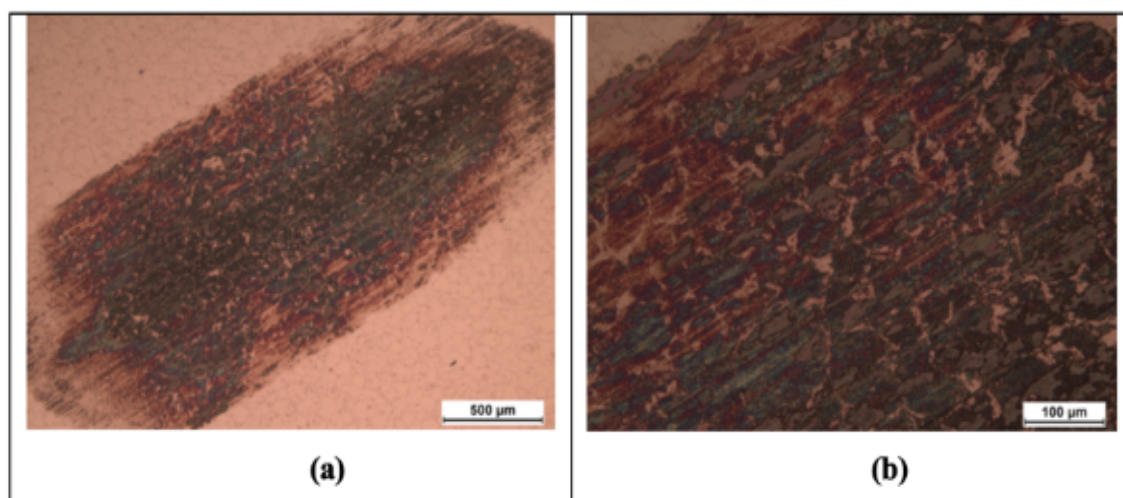
Para a amostra NbC90S290 - Preliminar, com base nas imagens obtidas por MEV (figura 35 a e b), pode-se constatar que houve preferencialmente adesão, observada nas regiões mais escuras no meio da trilha, e isto se deve à afinidade química entre a amostra e a esfera, ambas feitas de aço. Além disso, pode-se observar que houve regiões com desgaste, em linhas claras ao longo de toda a trilha formada, estas se formaram provavelmente pelo desprendimento de carbonetos que ficaram aderidos à esfera e geraram abrasão.

Figura 35 - Imagens da amostra NbC90S290 na região da trilha de desgaste com diferentes aumentos. MEV, elétrons secundários.



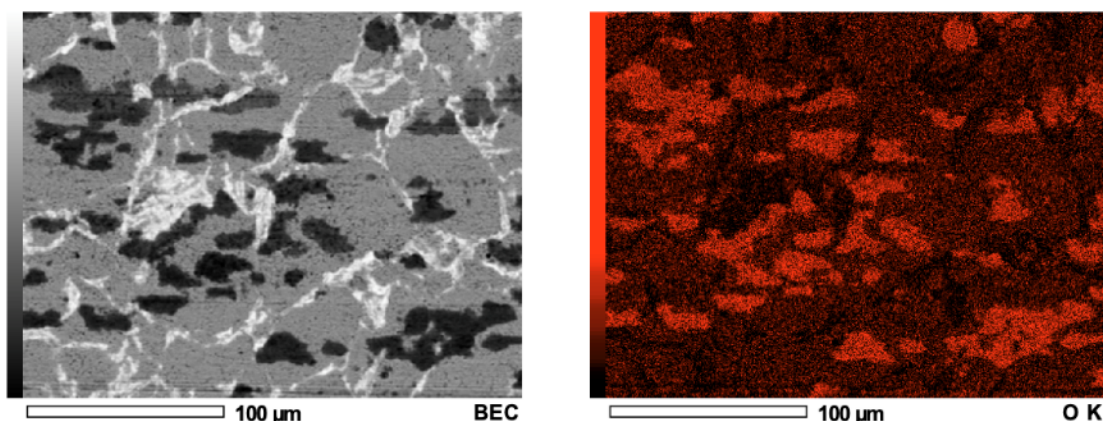
As imagens de MO (figura 36 a e b) também permitem observar a adesão e oxidação da superfície, principalmente nas regiões esverdeadas na trilha de desgaste.

Figura 36 - Imagens da amostra NbC90S290 na região da trilha de desgaste com aumentos de 50 e 200X. MO.



A adesão também foi perceptível utilizando EDS, Figura 37, o qual revelou principalmente oxigênio nas regiões escuras, comprovando a formação de óxidos na trilha de desgaste. Além do oxigênio, indicando a possível formação de óxidos, o EDS não permitiu obter mais informações relevantes, uma vez que as trilhas eram superficiais e não alteraram as microestruturas. Os resultados de espectroscopia Raman, que serão mostrados em outro item, comprovam a formação de óxidos.

Figura 37 - EDS do da trilha de desgaste preliminar, observa-se a presença de oxigênio.



Ensaio lubrificados

Após o ensaio preliminar, foram conduzidos os demais ensaios esfera-disco reciprocante (SRV) e as trilhas de desgaste foram obtidas em triplicata. Observou-se que os resultados dos ensaios se mostraram muito semelhantes dentro da mesma amostra. Em função disso, apenas uma das trilhas de cada amostra foi utilizada para análises utilizando as diferentes técnicas de caracterização. Em todas as trilhas podemos notar a presença de oxidação e de sulcos formados, como pode ser observado nas imagens obtidas por MO.

Observando-se as imagens da figura 38 pode-se perceber que, de modo geral, as amostras apresentaram comportamento muito parecido, uma leve diferença pode ser vista na comparação entre amostras atacadas e sem ataque metalográfico. Nas amostras atacadas houve um pouco menos oxidação, o que pode ter sido resultante das pequenas alterações na topografia da superfície em função do ataque metalográfico. A oxidação e consequente formação de óxidos, pode ser verificada utilizando o EDS, apresentado na figura 39, que mostra a presença do oxigênio.

Figura 38 - MO das amostras NbC90S290 sem ataque (a, b), NbC90S290 com ataque (c, d), NbC10S290 sem ataque (e, f), NbC10S290 com ataque (g, h) com diferentes aumentos.

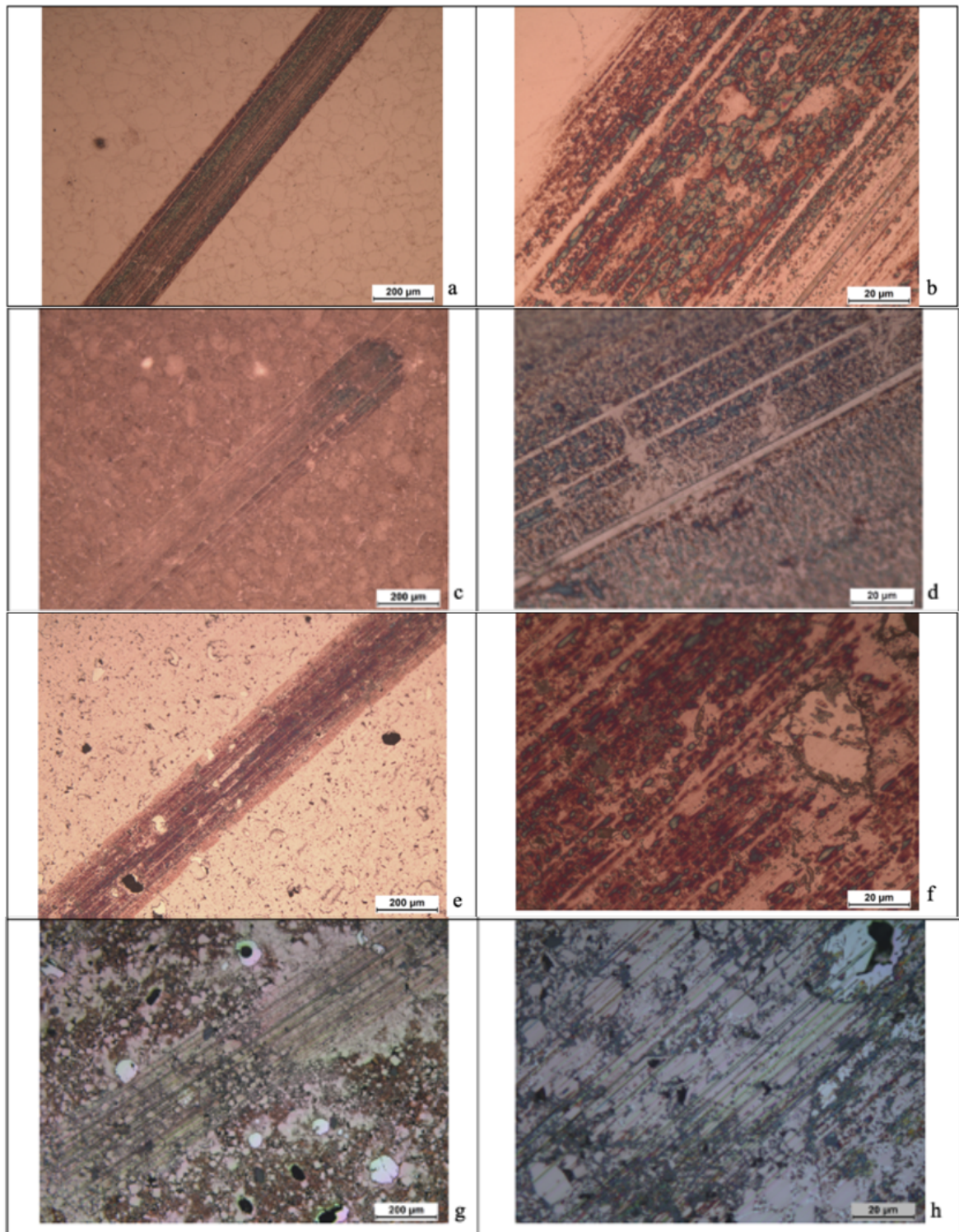
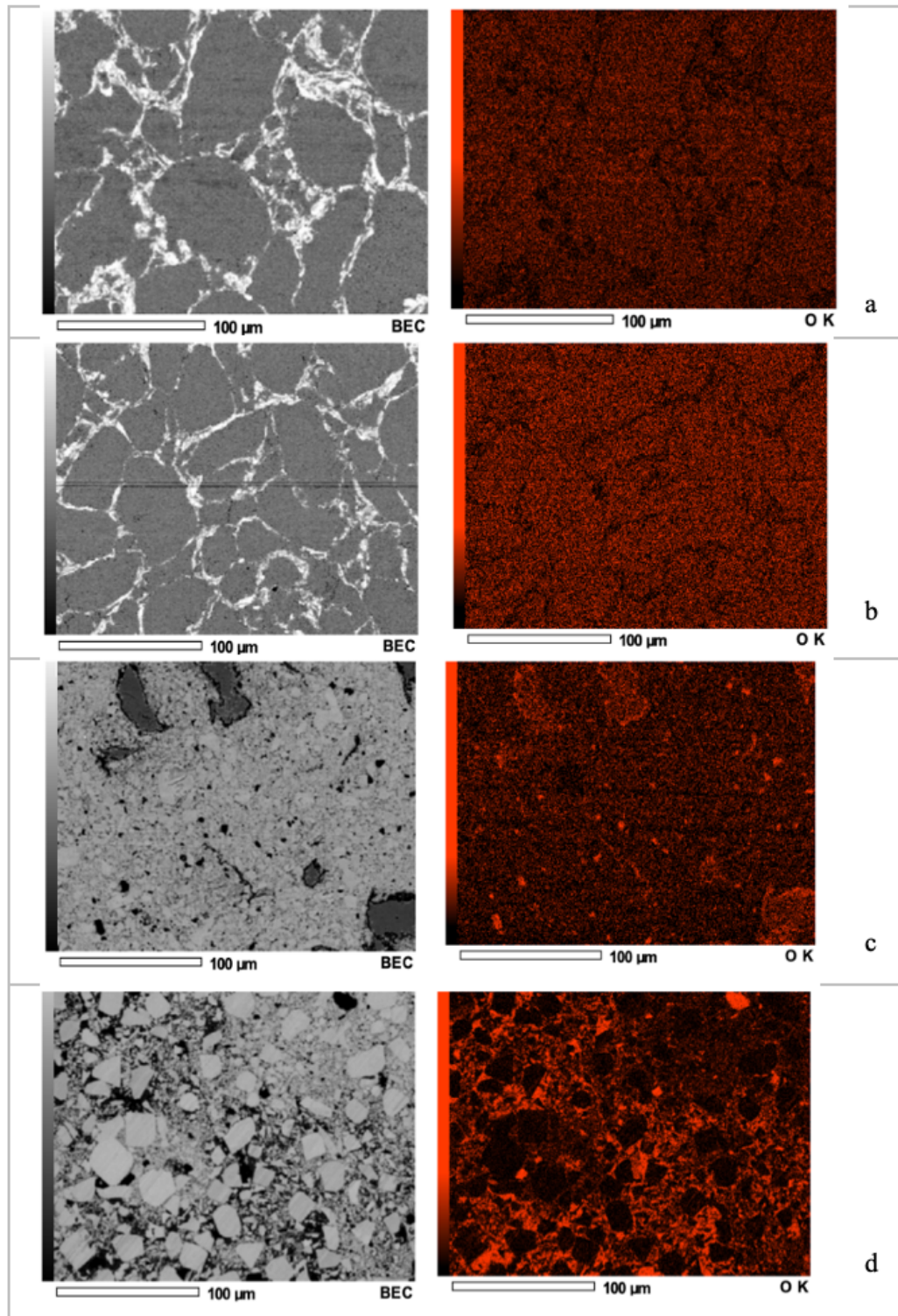
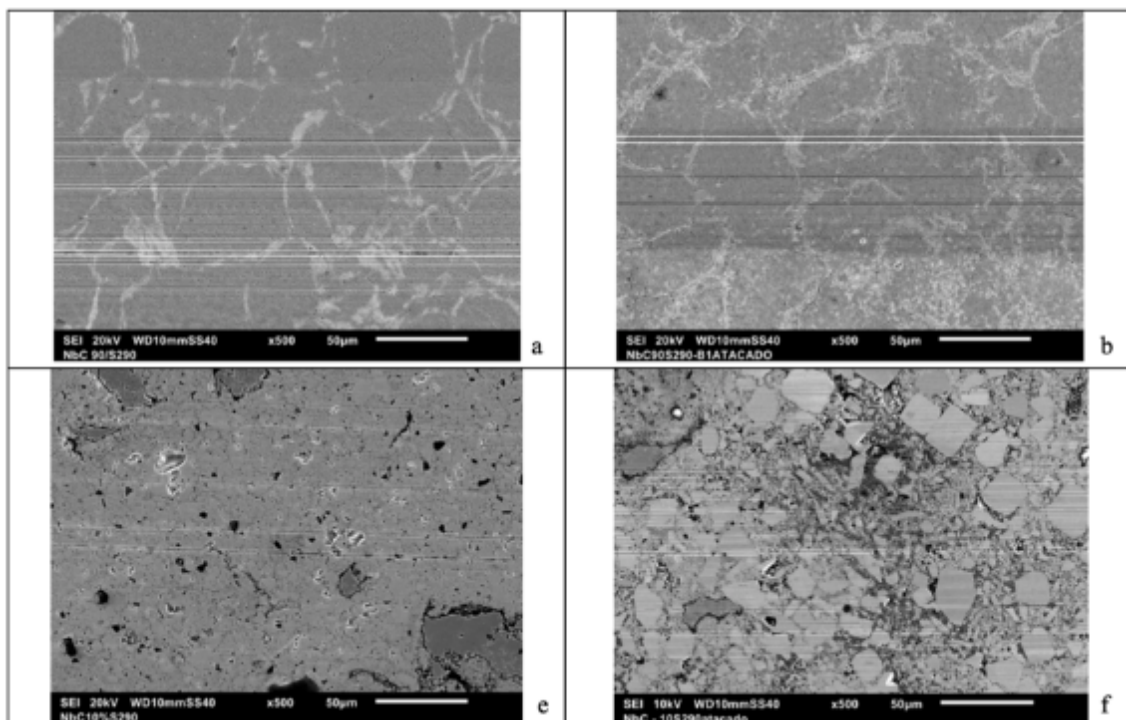


Figura 39 - EDS das trilhas de deslizamento, mostrando a presença de oxigênio, amostras NbC90S290 (a), NbC90S290 com ataque (b), NbC10S290 (c), NbC10S290 com ataque (d). MEV elétrons retroespalhados.



As imagens obtidas por MEV, figura 40, permitiram observar que o desgaste foi superficial, em função das baixas cargas e elevada dureza das amostras, e a microestrutura foi muito pouco alterada.

Figura 40 - Trilhas obtidas após ensaios esfera-disco., (a) amostra NbC90S290 sem ataque, (b) NbC90S290 com ataque, (c) NbC10S290 sem ataque, (d) NbC10S290 com ataque. Aumento de 500X. MEV elétrons secundários.



Os resultados do coeficiente de atrito com o tempo de ensaio podem ser observados na figura 41 da amostra NbC90S290 e, a figura 42 apresenta os resultados da amostra NbC10S290.

O coeficiente de atrito das amostras de NbC90S290 não apresentou uma diferença significativa entre a amostra com e sem ataque e, o valor do coeficiente de atrito ficou em torno de 0,2. Já nas amostras de NbC10S290 houve grande diferença no coeficiente de atrito, sendo que o coeficiente da amostra sem ataque (0,4) foi o dobro do coeficiente da com ataque (0,2). Isto pode ser relacionado com o fato de a amostra com ataque estar mais frágil, pois possuía mais trincas de preparação do que a amostra sem ataque. Observa-se maiores oscilações durante o ensaio com ataque, o que provavelmente foi gerado pela maior irregularidade da amostra atacada e pode ter influenciado na variação.

Além disso, os menores valores no coeficiente de atrito da amostra NbC90S290 em relação a amostra NbC10S290SA, podem ter sido gerados pela presença de grafite na superfície da amostra NbC90S290, como mostraram os resultados de espectroscopia Raman na seção 5.9.3. Na sinterização em matriz de grafite é comum

observar-se contaminação, que varia com o material sinterizado e parâmetros de processo.

Outro ponto a ser salientado é que as duas amostras de NbC90S290, com e sem ataque, foram sinterizadas juntas, na mesma matriz e com exatamente as mesmas condições de sinterização, já as amostras de NbC10S290 não puderam ser sinterizadas juntas, na mesma matriz, tendo sido sinterizadas em diferentes dias utilizando os mesmos parâmetros de entrada no equipamento. Portanto, verificou-se que pode ter havido diferenças no processo de sinterização. Os fatores dessas diferenças não foram avaliados.

Figura 41 - Curva do coeficiente de atrito pelo tempo da amostra NbC90S290 obtido no ensaio esfera-disco.

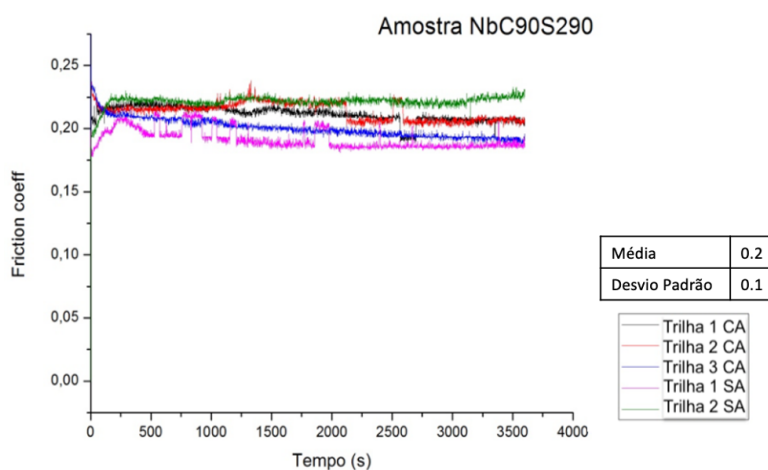
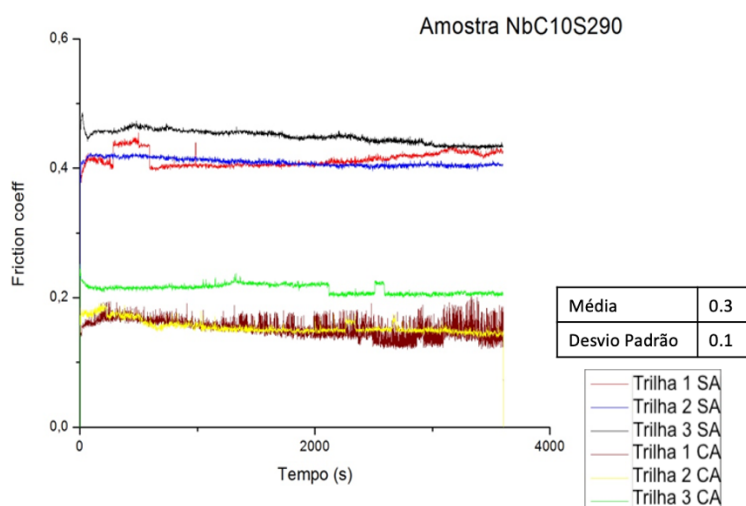


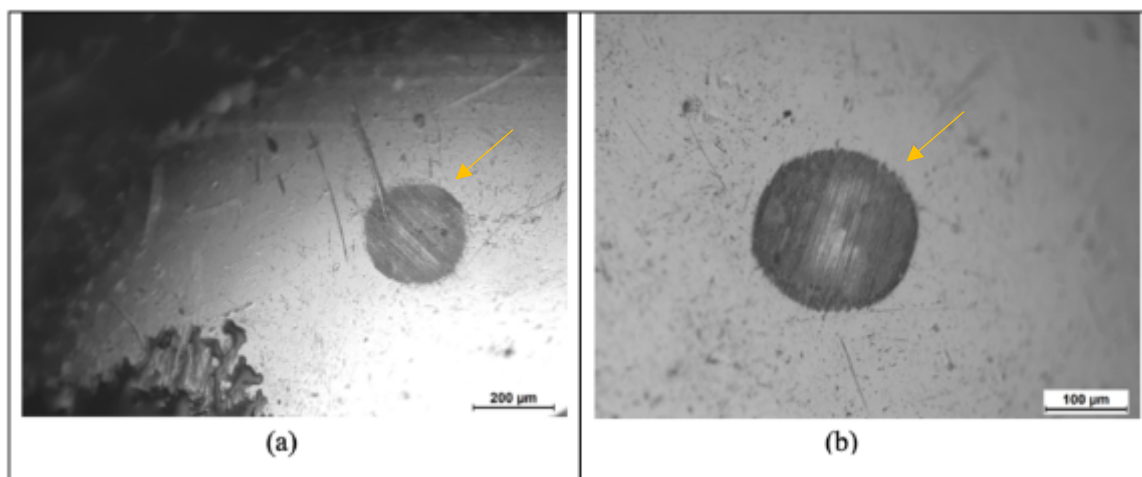
Figura 42 - Curva do coeficiente de atrito pelo tempo da amostra NbC10S290 obtido no ensaio esfera-disco.



Esferas utilizadas nos testes

Uma análise das esferas utilizadas nos ensaios também permitiu verificar que houve desgaste acentuado das mesmas, e as imagens de microscopia das figuras 43 a e b ilustram o comportamento recorrente verificado em todas as esferas utilizadas para todas as amostras.

Figura 43 - MO das esferas utilizadas nos ensaios em SRV. Aumentos de 100X (a) e 200X (b).



5.9.2 Perfilometria (CCI)

Nas análises de perfilometria, como descrito na seção materiais e métodos, foi avaliada a rugosidade das amostras. Foi também possível avaliar a topografia das mesmas e se houve adesão ou desgaste. A perfilometria 3D permitiu comparar as superfícies das amostras. A adesão pode ser indicada ou mesmo caracterizada pela presença de picos na região da trilha formada durante o ensaio. Já o desgaste, usualmente é associado à presença de vales na trilha. Foram esses os critérios para definir adesão ou desgaste.

As rugosidades das amostras foram determinadas na trilha de desgaste e fora dela, para poder comparar as mudanças após o ensaio de desgaste.

Tabela 12 - Rugosidade dentro e fora da trilha de desgaste.

| | Rugosidade dentro da trilha (Sa- μ m) | Rugosidade fora da trilha (Sa- μ m) |
|-------------------------------------|---|---|
| Amostra NbC90S290 sem ataque | | |
| Trilha 1 (Preliminar) | 0,23 | 0,03 |
| Trilha 2 | 0,05 | 0,03 |
| Trilha 3 | 0,08 | 0,03 |
| Amostra NbC90S290 com ataque | | |
| Trilha 1 | 0,04 | 0,05 |
| Trilha 2 | 0,05 | 0,04 |
| Trilha 3 | 0,05 | 0,06 |
| Amostra NbC10S290 sem ataque | | |
| Trilha 1 | 0,10 | 0,06 |
| Trilha 2 | 0,14 | 0,05 |
| Trilha 3 | 0,40 | 0,06 |
| Amostra NbC10S290 com ataque | | |
| Trilha 1 | 0,22 | 0,17 |
| Trilha 2 | 0,29 | 0,22 |
| Trilha 3 | 0,12 | 0,15 |

Com as rugosidades dentro e fora da trilha, pode-se perceber que, de forma geral, a rugosidade dentro da trilha é maior que a rugosidade fora dela. Isto era esperado após analisar as imagens feitas com microscopia, uma vez que foi possível observar mais adesão do que desgaste nas amostras. Embora tenha havido locais onde o desgaste foi mais pronunciado, como mostrado nas trilhas a e b da figura 40 por exemplo.

Além disso, pode-se observar que os valores de rugosidade fora da trilha foram maiores que os dentro da trilha em algumas medidas nas amostras atacadas metalograficamente, de forma que a irregularidade gerada pelo ataque pode ter influenciado mais nos valores de rugosidade do que o teste de desgaste, uma vez também que os testes foram muito superficiais e realizados com carga baixa (10 N).

Os perfis apresentados nas figuras 44 e 45 são cortes transversais da trilha de desgaste, nos quais a parte central apresenta a trilha e as regiões mais a esquerda e a direita são regiões fora dela. Nas trilhas pode-se perceber que houve adesão e desgaste nas amostras, havendo maior adesão nas amostras com maior teor de aço e maior desgaste e adesão nas amostras polidas. Nas amostras atacadas, tanto o desgaste quanto a adesão foram menos observados provavelmente pela maior

irregularidade das amostras. A adesão pode ser identificada pelos picos, já a abrasão, pode ser indicada pelos vales.

Figura 44 - Perfis da superfície das trilhas de desgaste das amostras NbC90S290 e NbC90S290 com ataque.

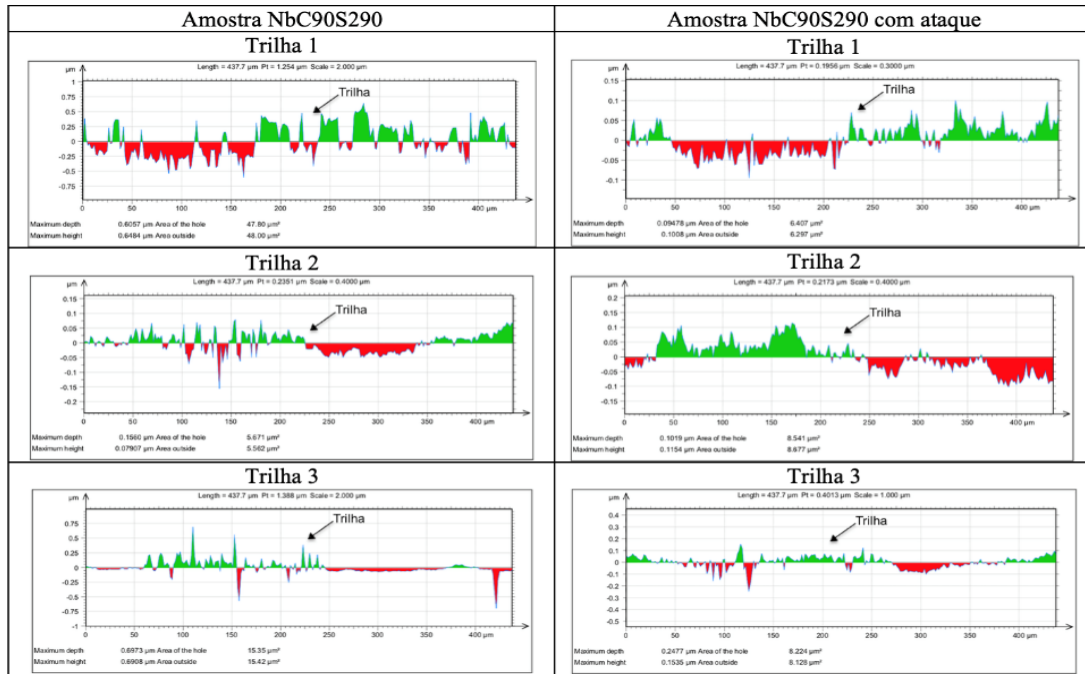
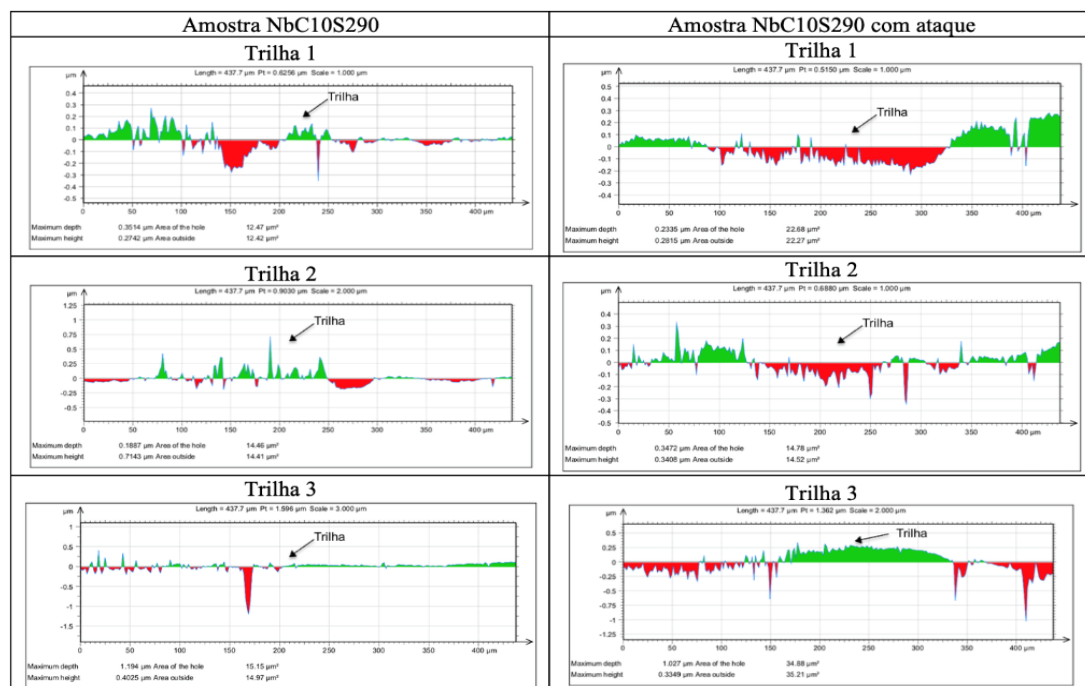


Figura 45 - Perfis da superfície das trilhas de desgaste das amostras NbC10S290 e NbC10S290 com ataque.



Com o recorte da avaliação topográfica das trilhas dado nas figuras 44 e 45, é possível observar que tanto a adesão quanto a abrasão estão na escala micrométrica, na faixa de 1 μm .

Algumas trilhas, principalmente na amostra NbC90S290, são pouco pronunciadas, sendo praticamente inexistente a ocorrência de desgaste e abrasão. Já a trilha obtida no ensaio preliminar (Trilha 1 Amostra NbC90S290) se mostrou mais acentuada, pois o ensaio foi conduzido a seco, assim, os fenômenos de abrasão e adesão se mostraram mais pronunciados do que nas amostras com lubrificação.

Pode-se perceber com a análise dos perfis topográficos (figuras 46 e 47), que houve pouca diferença entre as amostras atacadas e as sem ataque.

Figura 46 - Perfil topográfico das amostras NbC90S290 e NbC90S290 com ataque

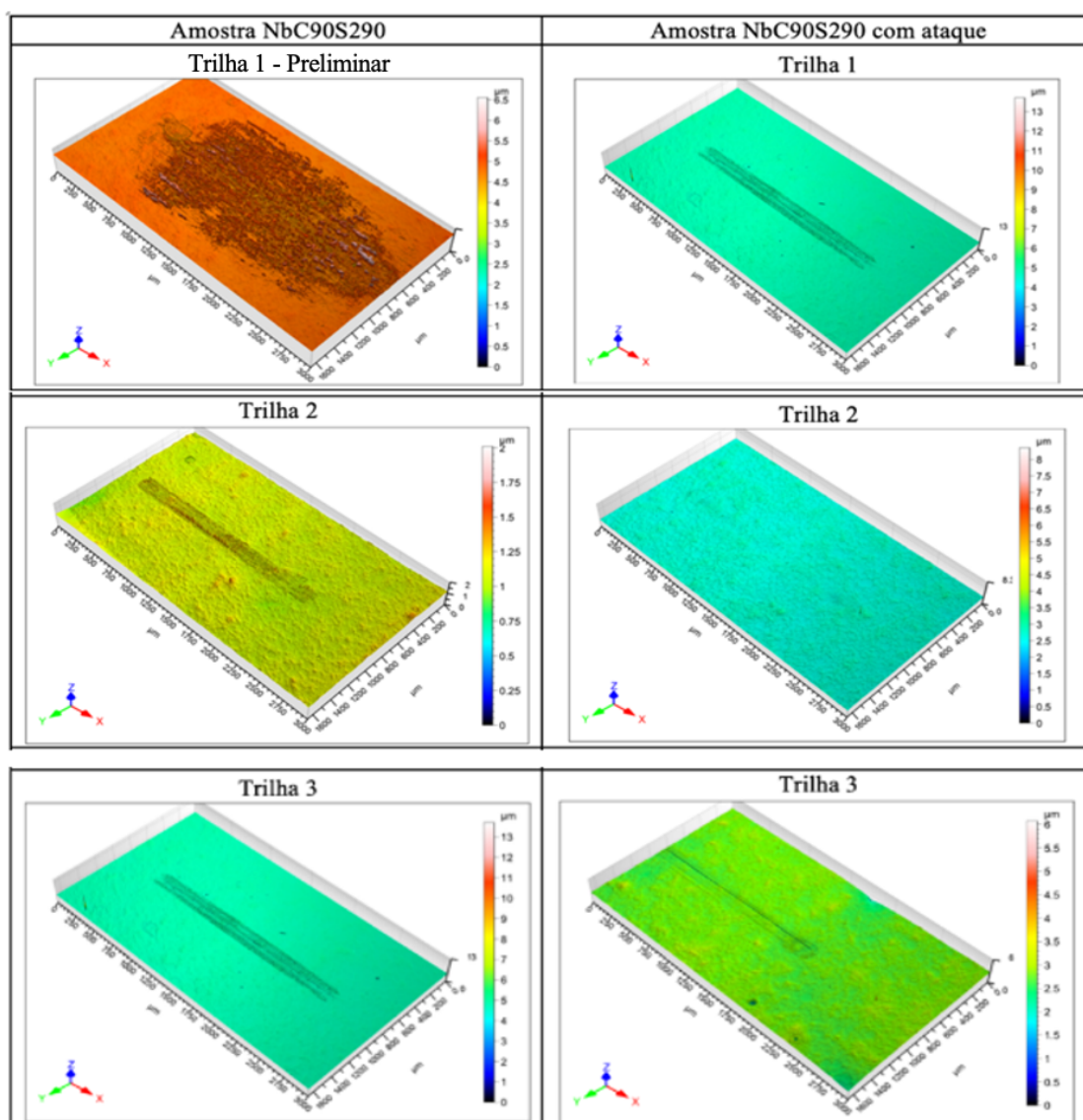
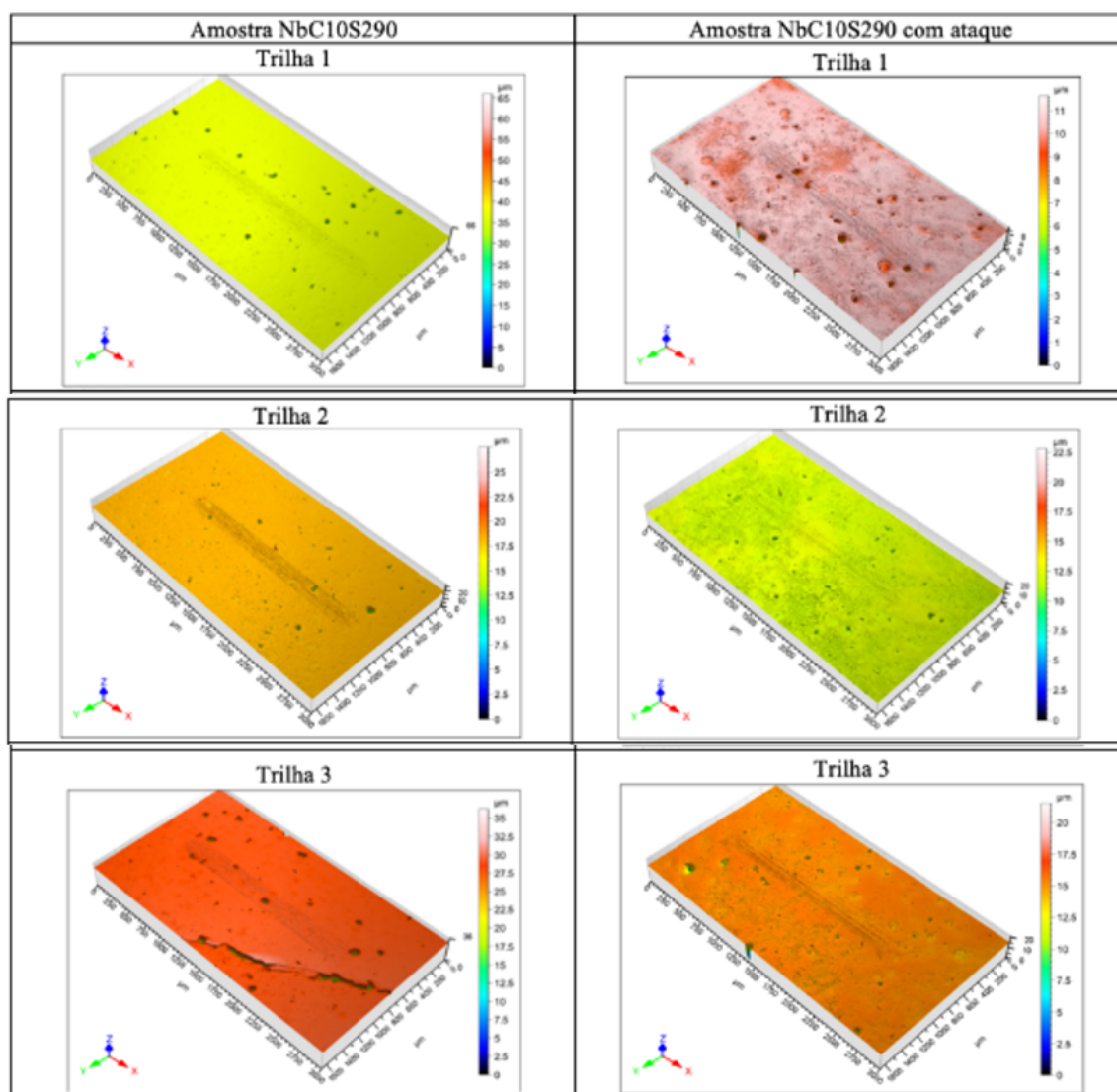


Figura 47 - Perfil topográfico das amostras NbC10S290 e NbC10S290 com ataque



Além disso, apesar de ter havido um pouco mais de adesão nas amostras com maiores porcentagens de aço (figura 46), ambas as amostras, NbC90S290 e NbC10S290, mostraram um comportamento semelhante quanto ao desgaste.

É importante comentar que a presença de discontinuidades, porosidade e de irregularidades nas amostras sinterizadas, bem como trincas, por exemplo, gera pontos não medidos pela CCI, de forma que as alturas medidas considerando os poros leva a discrepâncias nas alturas das amostras quando estas são comparadas. Outro ponto a ser mencionado é que a trilha 3 da amostra NbC90S290 com ataque teve de ser deslocada devido à presença de um poro grande muito próximo dela, que interferiria na medida de altura.

5.9.3 Espectroscopia Raman

Os resultados obtidos por Espectroscopia Raman são mostrados nas figuras 48 e 49 e se referem às regiões dentro das trilhas de desgaste. Com estes resultados é possível observar a presença de um pico a 700 e outro próximo a 1300 cm^{-1} , estes dois se referem à possibilidade de ter havido formação de magnetita (Fe_3O_4) nas amostras (SLAVOV et al, 2010), tanto na amostra NbC90S290 quanto na NbC10S290. Portanto, podemos concluir que houve oxidação nas trilhas de desgaste. A presença de oxigênio já havia sido verificada por análises semi-quantitativas de EDS, sendo assim, os resultados de espectroscopia corroboram com os de microscopia já mostrados.

Além destes picos, na figura 48, da amostra NbC90S290, verifica-se a presença de bandas de carbono, próximas a 1500 cm^{-1} (FERRARI, et al., 2007), de modo que provavelmente há grafite na superfície da trilha de desgaste, o que explicaria os menores valores de coeficiente de atrito verificados para esta amostra em relação a amostra NbC10S290 (curvas das figuras 41 e 42). Este grafite é, provavelmente, a contaminação resultante da folha de grafite usada no molde de sinterização. A amostra foi lixada e polida após a sinterização, mas pode ter ocorrido uma pequena fusão na interface entre o punção e a mistura rica em aço (NbC90S290), o que permitiu a contaminação.

Figura 48 - Resultados de Espectroscopia Raman da amostra NbC90S290SA.

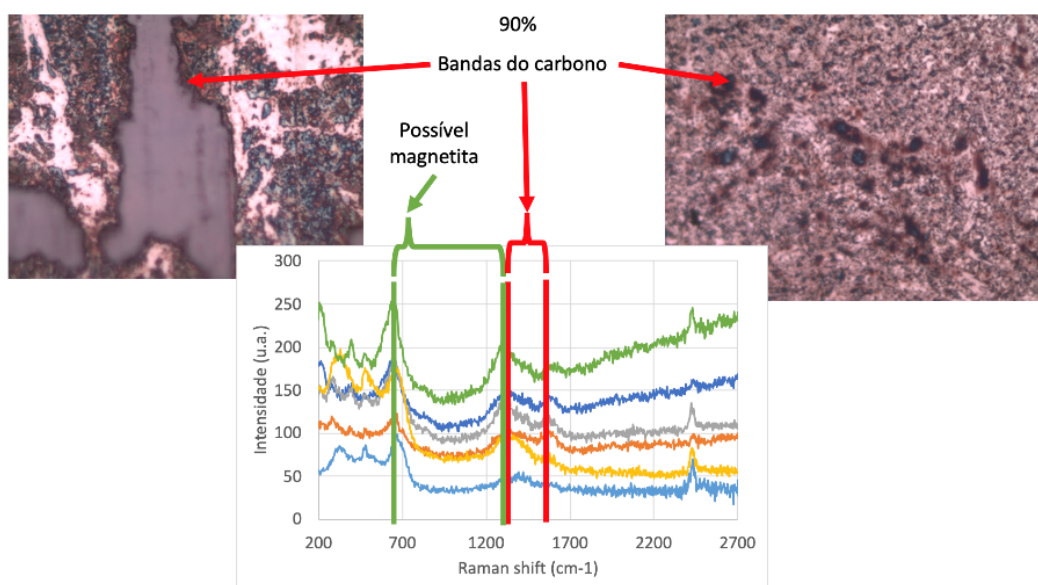
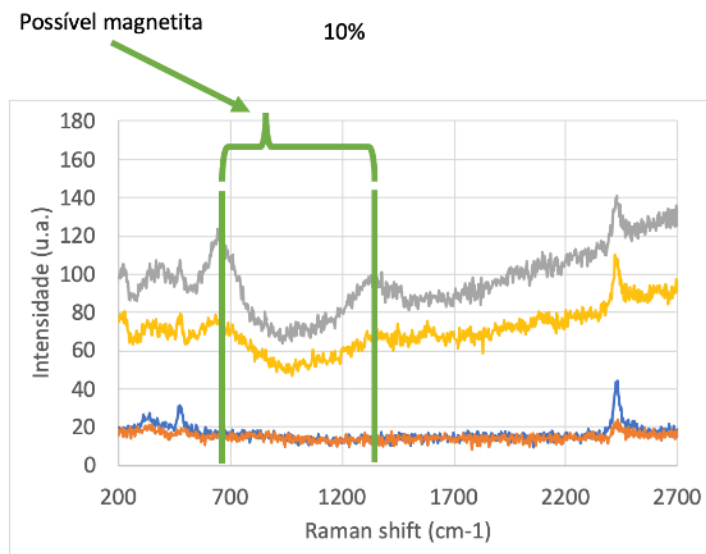


Figura 49 - Resultados de Espectroscopia Raman da amostra NbC10S290SA.



5.9.4 Determinação da fração volumétrica de poros

Buscando entender o motivo da diferença de coeficiente de atrito presente nas amostras de NbC10S290 com e sem ataque, foram feitas medidas de porosimetria, para validar se a porosidade estaria tendo influência sobre o coeficiente de atrito. Os resultados de porosimetria pelo método da grade, para a amostra NbC10S290 com ataque podem ser vistas na tabela 13 e para a amostra NbC10S290 sem ataque, na tabela 14.

Tabela 13 - Resultados do método da grade para amostra de NbC10S290 com ataque

| | Pontos na grade | Fração volumétrica de poros |
|------------------|-----------------|-----------------------------|
| Média | 2,0 | 2,5 |
| Desvio P. | 0,7 | 0,8 |

Tabela 14 - Resultado do método da grade para amostra NbC10S290 sem ataque

| | Pontos na grade | Fração volumétrica de poros |
|------------------|-----------------|-----------------------------|
| Média | 1,8 | 1,7 |
| Desvio P. | 0,5 | 0,6 |

Os resultados do método de análise de imagem, para ambas as amostras, com e sem ataque, podem ser vistos na tabela 15.

Tabela 15 - Resultados do método de Análise de Imagem

| | Amostra NbC10S290CA Fração volumétrica de poros | Amostra NbC10S290SA Fração volumétrica de poros |
|------------------|--|--|
| Média | 2,5 | 1,3 |
| Desvio P. | 1,8 | 0,3 |

Com os resultados dos dois diferentes métodos, podemos perceber que o método escolhido gera poucas diferenças nos valores de porosidade, de forma que para ambos tivemos porosidade em torno de 2,5 para a amostra NbC10S290 com ataque e em torno de 1,5 para a amostra NbC10S290 sem ataque. Comparando agora em relação ao coeficiente de atrito, as amostras sem ataque tiveram um coeficiente em torno de 0,4, já as amostras com ataque, tiveram um coeficiente em torno de 0,2. Podemos supor, então, que a porosidade maior nas amostras com ataque pode ter favorecido à lubrificação, pois os poros podem ter agido como um reservatório de lubrificante diminuindo o coeficiente de atrito na amostra mais porosa.

6 COMENTÁRIOS FINAIS E CONCLUSÕES

A proposta deste projeto consistiu na caracterização microestrutural de misturas de NbC e aço ferramenta sinterizados pela técnica de SPS. Esta técnica usualmente permite a densificação de misturas que não seria possível em outros processos. Foi feito um estudo comparativo entre as duas amostras com diferentes teores de aço e de NbC (NbC10S290 e NbC90S290).

No que se refere aos pós, estes mostraram características diferentes entre si, sendo que as partículas de aço são maiores e mais esféricas, enquanto os de NbC são mais facetados. Além disso, o tamanho da partícula de NbC é pelo menos uma ordem de grandeza menor que o aço. É importante comentar que as avaliações foram feitas de forma qualitativa. A morfologia diferenciada pode indicar processos diferentes de obtenção dos pós. Além disso, as análises de densidade mostraram que o pó de aço, provavelmente, é poroso.

As misturas de NbC e do aço ferramenta S290 foram sinterizadas via SPS a 1100°C com patamar de 2 min e taxas de aquecimento em torno de 100°C /min. Esses parâmetros permitiram uma alta densificação, sendo que a amostra NbC10S290, foi a que apresentou melhor densificação, 99%, enquanto a amostra com NbC90S290 a

densificação foi de aproximadamente 94%. No entanto, a amostra de NbC90S290 foi a que apresentou superfície com microestrutura mais homogênea, como pode ser observado nas análises de MEV e MO. A presença de regiões ricas em aço deve ter favorecido isto, embora a densificação tenha sido menor.

Foi possível notar, com o mapa de composição química dado pelo EDS, a presença de regiões ricas em Cr na amostra NbC90S290 atacada com reagente Vilella por 5 s, que foram identificados como Cr_7C_3 . Foi possível também verificar a presença de regiões ricas em Fe (aço) na amostra com NbC10S290 atacada e sem ataque, como comprovam as imagens de MEV. Com a técnica de DRX pode-se verificar que nas amostras consolidadas temos a presença de martensita, de cementita e do NbC. Portanto, pode-se concluir que as técnicas de misturas feitas e o processo de sinterização permitiram a obtenção de materiais densificados nas diferentes composições.

As durezas foram medidas e obteve-se altos valores nas duas amostras, entre 900 e 1000 HV na amostra NbC90S290 e entre 1100 e 1700 HV na amostra NbC10S290. Houve a formação de trincas junto às endentações nas duas amostras, com carga de 30kgf na amostra NbC90S290 e na NbC10S290 com carga de 10kgf, mostrando que esta está mais frágil, como esperado em função de sua maior dureza. As macrodurezas se mostraram menores do que as microdurezas, o que pode estar relacionado com a formação de trincas na macrodureza e fatores de escala.

Nos ensaios tribológicos de deslizamento esfera-disco recíprocante (SRV) foi possível perceber que houve adesão e abrasão. A adesão foi gerada principalmente pela afinidade química entre o contra corpo e as amostras, já que ambas possuem aço em sua composição. A abrasão ocorreu, provavelmente, pelo desprendimento de carbonetos e fases mais duras que ficaram aderidas no contra corpo e geraram sulcos nas amostras e nas esferas. Tanto a adesão quanto a abrasão puderam ser observadas em MO, porém a observação em MEV ficou comprometida devido ao desgaste ser superficial e a baixa carga utilizada no ensaio. Além disso, foram obtidos valores altos de coeficiente de atrito em ambas as amostras, entre 0,2 e 0,4. Foram verificadas variações nestes valores entre uma amostra e outra geradas por trincas e pela possível presença de grafite que foi identificado como contaminante.

Já com a perfilometria (CCI), a superfície das amostras pôde ser observada e um perfil topográfico delas foi feito. Os perfis revelaram que os ensaios foram de fato superficiais e que houve mais abrasão nas amostras com menor teor de aço e mais

adesão nas amostras com maior teor de aço, o que se relaciona com a afinidade entre contra corpo e amostras já mencionada. Além disso, a perfilometria também forneceu medidas de rugosidade das amostras na trilha e fora dela, estas medidas corroboram com o fato de ter havido adesão e desgaste nas amostras, principalmente adesão, já que a rugosidade dentro da trilha se mostrou, na maioria das trilhas, maior do que a rugosidade fora dela.

Com análise de espectroscopia Raman, foi possível verificar a formação de óxidos e a possível formação de magnetita em ambas as amostras. Na amostra NbC90S290 foi constatada a presença de bandas de carbono, como comentado, acredita-se que ocorreu contaminação com a folha de grafite do molde durante o processo de sinterização.

A análise da fração volumétrica de poros permitiu identificar que a diferença no coeficiente de atrito entre as amostras NbC10S290 com e sem ataque pode ter relação com a diferença de porosidade das amostras. A amostra com ataque possui uma fração de poros em torno de 2,5% e a sem ataque em torno de 1,5%, de forma que a maior porosidade pode ter agido como um reservatório de lubrificante, aumentando a lubrificação e diminuindo o coeficiente de atrito observado.

Com base no descrito, considera-se que os objetivos de caracterizar do ponto de vista microestrutural, mecânico e tribológico as amostras foram atingidos, sendo possível com este trabalho mostrar as principais características e comportamentos das misturas NbC90S290 e NbC10S290. No entanto, é importante mencionar que alguns dos resultados obtidos poderão ser mais detalhados em trabalhos futuros.

Por fim, a aluna considera que este projeto foi muito importante, aprender diversas técnicas e analisar resultados, interagir com outros alunos, mestrands, doutorandos e técnicos no laboratório, além de entender melhor sobre diversos conceitos relacionados à metalurgia do pó, cermets, misturas, técnicas de caracterização microestrutural, foram alguns dos aprendizados que contribuíram muito para seu aprendizado e crescimento acadêmico e pessoal.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGERER, P.; NEUBAUER, E.; YU, L. G.; KHOR, K. A. Texture and structure evolution of tantalum powder samples during spark-plasma-sintering (SPS) and conventional hot-pressing. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 25, p. 280-285, 2007.

ANGERER, P.; YU, L. G.; KHOR, K. A.; KORB, G.; ZALITE, I. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured submicron titanium oxide powders. **Materials Science Engineering A**, v.381, p. 16-19, 2004.

ANGERER, P.; YU, L. G.; KHOR, K. A.; KORB, G.; ZALITE, I. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 1919-1927, 2005.

BOIDI, G. Sinterização de pós por corrente elétrica pulsada (SPS) de compósitos de carboneto de nióbio (NbC) e aço ferramenta (S290). **Dissertação (Graduação em Engenharia Mecânica)** - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BOHLER:(<https://www.bohler-edelstahl.com/en/S290PM.php>, acesso em 18/10/2018)

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª Edição.** Editora LTC, 2002. 602p

CBMM: (<http://www.cbmm.com.br/pt>) acesso em 12/09/2018

CHA, S. I.; HONG, S. H.; KIM, B. K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. **Materials Science Engineering A**, v. p. 31-38, 2003.

CHEN, W.; ANSELMU, U.; GARAY, J. E.; GROZA, J. R.; MUNIR, Z. A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering / synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 394. 132-138p, 2005.

CIMM: (<http://www.cimm.com.br/portal/verbetes/exibir/576-aco-rapido>) acesso em 20/02/2018

DURANGO. D.A. Z. Influência da temperatura, velocidade e força no desgaste e no coeficiente de atrito de materiais para válvulas e sedes de válvulas de motores flex-

fuel. 2016. **Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica)** - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

FERRARI, A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. **143**, p. 47-57, 2007.

GROZA, J.; ZAVALANGOS. A., Sintering activation by external electrical field. **Materials Science and Engineering A**. v. 287, p. 171-177, 2000.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PO: (<http://www.metalurgiadopo.com.br/Paginas/detalhes.asp?iType=1&iPic=25>) acesso em 30/08/2018

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, **A METALURGIA DO PÓ: alternativa econômica com menor impacto ambiental**, Editora: METALLUM EVENTOS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS, Brasil, 320 p; Edição: 1ª Ed. 2009

GUHA, J, P; KOLAR, D. System of niobium monocarbide with transition metals, **Journal of less common metals**. 1972.

HUANG, S.G; VAN DER BIEST, O; LI, L; VLEUGELS, J. Properties of NbC-Co cermets obtained by spark plasma sintering. *Materials Letters*, v.61, p. 574-577, 2007.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. 1 ed. 280 p. 1992.

KALPAKJIAN, S; S. R. SCHMID – **Manufacturing Engineering & Technology**, 6th Edition, Prentice Hall, 2010. ISBN 0-13-608168-1;

LIU, W.; SONG X.; ZHANG, J.; YIN, F.; ZHANG, G. A novel route to prepare ultrafine grained WC-Co cemented carbides. **Journal of Alloys and Compounds**.v. **458**, p. 366-381, 2007

MACHADO, I. F.; GIRARDINI, L.; LONARDELLI, I.; MOLINARI, A. The study of ternary carbides formation during SPS consolidation process in the WC Co steel system. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. **27**, p. 883-891, 2009a

MACHADO, I. F.; LONARDELLI, I.; MOLINARI, A. The Evaluation of WC, Co and H13 Steel Interactions throughout SPS. In: **17 Plansee Seminar International Conference on High Performance P/M Materials**, 2009, Reutte- Austria. Proceedings P/M Hard Metals. Reutte : Plansee Group, 2009. v. 2. p. HM60/1-HM60/7c, 2009b.

ORRÚ, R.; LICHERI, R.; LOCCI, A.M.; CINCOTTI, A. CAO.G. Consólidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. **Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 63**, Issues 4–6, 127-287p, 2009.

PADILHA, A. F; **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. Edição Eletrônica. Editora Hemus SA, 2000. 343p.

PAUSCHITZ A, MANISH R, FRANEK F. Mechanism of sliding wear of metals and alloys at elevated temperatures. **Tribology International**, 41, 2008.

PORTER, D. A. **Phase transformation in metals and alloys**. 3ª edição, Editora CRC Press, 2009. 500p

SERACOPI, V; TERTULIANO, A. J; BOIDI, G; FORNARIS, I. G; MACHADO, I. F. Multiscale effect of thermomechanical loads on the NbC-Steel microstructure obtained by SPS. **MM&FGM, Blucher Material Science Proceedings**, Número 1, Volume 1, 2014.

SLAVOV, L. ABRASHEV, M, V. MERODIISKA, T. GELEV, C. VANDENBERGHE, R, E. MARKOVA-DENEVA, L. NEDKOV, I. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 322, p. 1904-1911, 2010.

TERTULIANO, A. J. ; LAGATTA, C. F. ; MACHADO, I. F. ; SOUZA, R. M. . Instrumented Indentation of Carbides in a Martensitic Matrix and in a Sintered Sample. **Experimental Mechanics**, v. 57, p. 1071-1079, 2017.

THUMMLER, F.; OBERACHER, R.; KLAUSMANN, R. Sintered Steel with high Carbide Content. **Modern Developments in Powder Metallurgy**, 1988. p.431-441.

WANG XINGQING; XIE YINGFANG; GUO HAILIANG; O. VAN DER BIEST; VLEUGELS, J. Sintering of WC-Co powder with nanocrystalline WC by spark plasma sintering. **Rare Metals**. v. 25, p. 246-252, 2006.

WELSH, N. C. The Dry Wear of Steels II. Interpretation and Special Features. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 257, n. 1077, p. 51–70, 1965.

WOYDT, M, MOHRBACHER, H. **Wear**, 306, 126-130p., 2013

WOYDT, M, MOHRBACHER, H. The tribological and mechanical properties of niobium carbides (NbC) bounded with cobalt and Fe₃Al, **Wear**, 321, p. 1-7, 2014

WOYDT, M., MOHRBACHER, H., VLEUGELS, J., SHUIGEN HUANG, **Metal Powder Report 00**, 00 January (2016).

ZHAO, J.; HOLLAD, T.; UNUVAR, C.; MUNIR, Z. A. Spark plasma sintering of nanometric tungsten carbide. **Int J Refract Met Hard Mater**, 27:130–9p, 2009.

ZHAO, J.; YUAN, X.; ZHOU, Y. Cutting Performance and Failure Mechanisms of an Al₂O₃/WC/TiC Micro- Nano-composite Ceramic Tool. **Int. Journ. of Refractory Metals & Hard Materials**. V. 28, p. 330-337, 2010.