

AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE MATERIAIS FERROSOS SINTERIZADOS OXIDADOS A VAPOR

ANTÔNIO C. BOZZI, JOSÉ D. B. DE MELLO*

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica, Laboratório de Tribologia e Materiais, Campus Santa Mônica, Bloco 1R, 38400-902 Uberlândia, Brasil.
ltm-demello@ufu.br

ABSTRACT: In spite of the widespread use of the sintered iron components, with or without surface treatments, in sliding situations, there are very few papers about their tribological behaviour. In this work, the effect of processing parameters on the tribological behaviour of sintered pure iron, with or without steam oxidation, was analysed. Samples with three levels of density were used, ranging from 6.55 to 7.10 g/cm³. With the objective of obtaining different types of surface oxides (magnetite, hematite and wustite), steam treatments with different parameters were performed. The physical, mechanical and microstructural properties of the samples were evaluated. Reciprocating sliding wear tests in a ball on flat geometry were performed under normal load of 8.8 and 29.4 N; stroke of 6 mm and frequency of 2 Hz. Wear was evaluated in terms of the volume loss of wear scar by using data of surface topography provided by a 3D laser interferometer and a special software. The wear mechanisms were analysed by scanning electron microscopy. Results show a great influence of the steam oxidation on the wear of the sintered pure iron.

Keywords: Sintered iron, Steam oxidation, Sliding wear, Wear mechanisms.

RESUMO: Apesar da grande utilização de componentes ferrosos sinterizados em situações que envolvem o deslizamento, há relativamente poucos trabalhos na literatura sobre o seu comportamento tribológico. Neste trabalho, o efeito de parâmetros selecionados de processamento sobre o comportamento tribológico do ferro puro sinterizado com e sem o processo de oxidação a vapor foi analisado. Amostras de ferro puro sinterizado com três diferentes densidades e dois diferentes processos de oxidação a vapor foram usadas. Além disso, parte destas amostras foram comprimidas em uma prensa para emular o processo de calibração. A caracterização tribológica foi realizada através de ensaios de desgaste por deslizamento do tipo alternado, na configuração esfera-sobre-plano, com um curso e uma frequência de 6 mm e 2 Hz, respectivamente, e três níveis de força normal (4,9, 8,8 e 29,4 N). O desgaste das amostras foi avaliado através da perda volumétrica, utilizando-se para isto dados da topografia superficial fornecidos por um interferômetro tridimensional a laser. Os mecanismos de desgaste foram avaliados através da microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o comportamento de desgaste das amostras foi influenciado principalmente pelo nível de carga e pela oxidação a vapor. A oxidação a vapor aumentou significativamente a resistência ao desgaste de todas as amostras ensaiadas nas cargas de 4,9 e 8,8 N em relação às amostras não oxidadas. Nos ensaios realizados com a carga de 29,4 N, o processo de oxidação não foi eficaz no aumento da resistência ao desgaste das amostras devido à remoção precoce da camada superficial de óxidos.

Palavras chave: Ferro sinterizado, Oxidação a vapor, Desgaste por deslizamento, Mecanismos de desgaste.

1. INTRODUÇÃO

Devido à suas boas propriedades mecânicas, precisão dimensional e baixo custo, quando produzidos em grandes quantidades, componentes de materiais ferrosos produzidos pela metalurgia do pó, com ou sem tratamentos superficiais, são freqüentemente usados em circunstâncias onde as suas superfícies estão sujeitas ao contato por deslizamento, tais como mancais de deslizamento, engrenagens, excêntricos, etc [1-3].

Em tais aplicações, quando ocorre uma falha de lubrificação e, em consequência, um contato metal-metal, geralmente ocorre o desgaste. Além disso, de acordo com Amsallem et al. [4], no caso de uma falha do filme lubrificante, o atrito de

um componente sinterizado com um contra-corpo de aço pode levar ao desgaste catastrófico.

Na maioria dos sistemas reais, a lubrificação desempenha um papel predominante. O conhecimento do desempenho dos materiais em condições não lubrificadas é importante para se compreender o seu comportamento em condições tribológicas severas, tais como durante os transientes, quando a lubrificação não é ainda totalmente efetiva. Além disso, os ensaios de desgaste a seco fornecem informações a respeito da habilidade dos materiais suportarem deformações plásticas [5]. Portanto, uma melhor compreensão do fenômeno do desgaste de componentes ferrosos sinterizados pode ser obtida pelo estudo do desgaste em condições de deslizamento a seco.

Como os materiais ferrosos sinterizados são normalmente porosos, o seu comportamento tribológico deve diferir daquele encontrado em materiais convencionais não porosos. Além da redução na resistência mecânica e, como consequência, na capacidade de suporte de carga, a presença de porosidade pode influenciar os mecanismos de desgaste que agem em materiais sinterizados de vários modos, sendo que o mais importante é devido ao fato dos poros atuarem como sítios importantes tanto para a geração como para o acúmulo de detritos de desgaste [3].

Normalmente, estes componentes são submetidos a operações secundárias da metalurgia do pó com o objetivo de se aumentar o seu desempenho tribológico e precisão dimensional. Como o desempenho tribológico dos materiais depende das propriedades das superfícies ou próximas desta utiliza-se, normalmente, neste caso, um tratamento de engenharia de superfície conhecido como tratamento a vapor ou oxidação a vapor [5-7].

A oxidação a vapor é um processo de deposição termoquímica do tipo conversão química. Neste processo de deposição, recobrimentos não metálicos são produzidos pela transformação das camadas atômicas exteriores da superfície de um metal em novos compostos não metálicos com propriedades diferentes da superfície original. Isto é efetuado por meio de uma reação induzida em um ambiente artificial *in situ* por meio do qual o metal original forma um dos elementos do composto, com os outros elementos sendo fornecidos pelo ambiente. Deste modo, são obtidos recobrimentos com uma interface sem descontinuidade e, por causa disto, apresentam uma boa adesão ao substrato [8].

Na realidade, a oxidação a vapor é o tratamento superficial mais usado em componentes ferrosos sinterizados, devido aos baixos custos e facilidade de produção. Inicialmente, este processo foi usado para vedar a rede de poros interconectados, característica do ferro sinterizado, tornando deste modo o componente impermeável aos gases e líquidos. Além disso, se reivindica que a oxidação a vapor pode melhorar outras propriedades do ferro sinterizado. É relatado na literatura que os óxidos formados nas superfícies e nos poros interconectados causam um aumento da dureza; nas propriedades mecânicas como um todo, e na resistência ao desgaste em particular, uma diminuição no coeficiente de atrito e um aumento na resistência à corrosão em ambientes moderadamente agressivos. Além disto, a oxidação a vapor produz uma camada azul/cinza, que realça a aparência estética dos componentes. As principais vantagens deste processo são a redução na resistência à tração, resistência ao impacto e ductilidade [5-7, 9,10].

Apesar da enorme importância de uma melhor compreensão do comportamento tribológico dos materiais ferrosos sinterizados, há uma carência neste estudo, com relativamente poucos trabalhos disponíveis na literatura especializada [1,4,11-22]. Trabalhos sobre os materiais sinterizados oxidados a vapor são ainda mais escassos [3-7,14,23-28].

Com relação especificamente ao desgaste de amostras sinterizadas oxidadas a vapor, os trabalhos mostraram que a camada superficial de óxidos é o principal fator que afeta o comportamento tribológico destes componentes. Se a

camada exterior de óxidos produzida pela oxidação a vapor não é danificada, a resistência ao desgaste do componente é alta. Deste modo, para a avaliação da resistência ao desgaste desta camada de óxidos, foi introduzido por Straffelini e Molinari [24] um conceito denominado de distância de durabilidade, definido como a distância de deslizamento no qual o desgaste ou destruição da camada de óxidos se inicia. Esta distância de durabilidade foi avaliada através da evolução do coeficiente de atrito, mais exatamente através do surgimento de flutuações do coeficiente de atrito, que por sua vez se relacionava com o início do processo de destruição da camada superficial de óxidos.

No entanto, o coeficiente de atrito não é o único e nem talvez o mais eficiente método para se avaliar a distância de durabilidade de amostras sinterizadas oxidadas a vapor. De acordo com De Mello e Hutchings [3,26], um outro método de avaliação pode ser realizado através do uso de medidas de resistência elétrica de contato. Deste modo, a presença de uma camada superficial de óxidos e a sua influência na resistência elétrica do contato, sugere que o monitoramento da evolução da resistência elétrica de contato durante o ensaio possa ser um método mais adequado para se determinar a distância de durabilidade. Em vista disso, o conceito de distância de durabilidade foi redefinido nestes trabalhos [3,26] como sendo a distância de deslizamento necessária para a completa destruição da camada de óxidos superficiais das amostras oxidadas a vapor.

Os resultados destes ensaios mostraram uma forte influência dos parâmetros de processamento na distância de durabilidade. As camadas mais duráveis foram obtidas pela combinação de uma alta pressão de compactação com um tamanho de pó pequeno. Para um mesmo tamanho de pó, um aumento da pressão de compactação levou a um grande aumento na distância de durabilidade. Por outro lado, para uma mesma pressão de compactação um aumento no tamanho dos pós resultou em uma grande redução desta distância. A remoção da camada de óxidos superficiais foi causada pela sua transferência para o contra-corpo e a formação localizada de partículas de detritos de desgaste, com algumas destas partículas sendo alojadas pelos poros e algumas fragmentadas e deformadas, dando início deste modo ao processo de fechamento dos poros.

Em outro trabalho, Bozzi et al. [27,28] estudaram o efeito dos parâmetros de processamento na durabilidade de amostras oxidadas a vapor processadas em condições industriais, utilizando para isto o conceito de distância de durabilidade proposto por De Mello e Hutchings. Este trabalho mostrou que o principal parâmetro que afetou a distância de durabilidade da camada superficial de óxidos foi a natureza e a morfologia desta camada, o que por sua vez foi ditado pelo parâmetro denominado ciclo que se relaciona com o tempo, umidade e temperatura de armazenagem.

Um resultado interessante deste trabalho é que apesar da porcentagem de magnetita da camada superficial de óxidos (que variou entre 70 a 95%) não ser o principal parâmetro relevante quanto à sua durabilidade e sim a morfologia desta camada, os resultados sugeriram uma diminuição da distância de durabilidade superficial com o aumento da porcentagem da magnetita presente nestas camadas.

Como se sabe, o comportamento tribológico dessas camadas de óxidos depende do tipo e da quantidade dos óxidos nela presentes [29]. Molinari e Straffellini [24] e Quinn [30], relataram que a magnetita exibe melhores propriedades de atrito e de desgaste do que a hematita. Outros autores [31,32] também relataram que os filmes de magnetita resultam em menor intensidade de desgaste do que filmes de hematita. Neste sentido, um aumento da distância de durabilidade seria esperado com o aumento da porcentagem de magnetita da camada de óxidos.

Assim, procurando-se aprofundar e elucidar estas questões suscitadas nestes trabalhos, o presente trabalho procura analisar a influência de parâmetros de processamento e, quanto às amostras submetidas à oxidação a vapor, principalmente o efeito do tipo do óxido predominante formado, no comportamento tribológico, em ensaios de desgaste por deslizamento na configuração alternada, do ferro puro sinterizado com e sem a oxidação a vapor, de amostras processadas em condições de laboratório.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram produzidas a partir de pós de ferro puro atomizado misturadas com 0,8% em peso de estearato de zinco, compactadas em uma prensa automática de dupla ação com três diferentes pressões, resultando assim em três diferentes níveis de densidade. A sinterização foi realizada em atmosfera composta de 90% N₂ + 10% H₂ a uma temperatura constante de cerca de 1120°C por 30 minutos. As densidades e porosidades destas amostras são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Densidade e porosidade das amostras utilizadas nos ensaios.

Materiais	Densidade (Nível)	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)
Ferro puro	Baixa	6,64 ± 0,07	15,73
Ferro puro	Média	6,82 ± 0,05	13,45
Ferro puro	Alta	7,03 ± 0,07	10,80

Metade das amostras foi então submetida a uma compressão em uma prensa hidráulica de ação simples na superfície ativa com o objetivo de emular a calibração, e foram denominadas de amostras com compressão. Para isto foi usada uma carga de cerca de 25 toneladas, resultando em uma pressão de compressão de cerca de 215 MPa, o que causou uma redução de cerca de 2% de sua espessura.

Para a produção de camadas de óxidos superficiais com fases compostas predominantemente de magnetita, wustita e hematita as amostras foram submetidas a três ciclos de oxidação a vapor com diferentes parâmetros que foram denominados de ciclo magnetita, ciclo wustita e ciclo hematita, respectivamente. Para a realização da oxidação a vapor através destes ciclos, foi usado um sistema composto de um forno de tratamentos térmicos da Lindberg-Bluem, modelo R-BOX, com um controlador programado de temperatura e atmosfera da Eurotherm, modelo 818; acoplado a um aparelho de geração de vapor.

A seleção e o ajuste dos parâmetros dos três diferentes ciclos de oxidação a vapor foi realizado lançando-se mão do

diagrama de equilíbrio do ferro e do vapor d'água [33]. Os diferentes ciclos de oxidação a vapor são descritos resumidamente a seguir.

No ciclo magnetita, as amostras foram aquecidas no forno sob uma atmosfera protetora até 330°C por 25 minutos, após o qual se iniciou o fluxo de vapor e aquecimento até 525°C, mantendo-as nesta temperatura por 2h e, depois da remoção do fluxo de vapor, resfriadas até a temperatura ambiente sob atmosfera protetora. No ciclo wustita, as amostras são aquecidas até 700°C sob atmosfera protetora, mantidas por 5 minutos nesta temperatura, retiradas do forno e temperadas sob um jato de ar comprimido. O ciclo hematita foi similar ao do ciclo magnetita, com a principal diferença de que a carga no forno e a vazão de vapor foram menores para favorecer as condições termodinâmicas de formação de hematita.

As amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais. As fases presentes nas camadas de óxidos, no caso das amostras oxidadas a vapor, foram determinadas por difração de raios-X e a sua quantificação foi realizada através do método de Rietveld.

Os ensaios tribológicos foram realizados em um tribômetro universal da Plint & Partners, modelo TE 67. O equipamento é interligado a um microcomputador que o controla e armazena os dados dos parâmetros medidos. Neste tribômetro, o corpo e o contra-corpo são mantidos eletricamente isolados de sua estrutura principal para se permitir a realização de medições de resistência elétrica de contato.

Foram realizados ensaios na configuração esfera-sobre-plano do tipo alternado, sem lubrificação, com carga, curso e frequência constantes. Nestes ensaios, uma esfera nova, devidamente limpa com acetona é mantida em uma montagem que não se move no plano horizontal. Esta esfera apóia-se sobre a amostra sob uma carga conhecida aplicada colinearmente com o eixo de simetria da esfera. Durante os ensaios, a amostra move-se para frente e para trás com uma frequência e curso fixos.

Os parâmetros monitorados ao longo dos ensaios foram a força tangencial e o potencial elétrico de contato, todos adquiridos com uma taxa de aquisição de 1 Hz. O coeficiente de atrito é calculado pelo próprio tribômetro, através da razão entre a força tangencial, que é medida através de uma célula de carga, e a força normal. O potencial de contato é monitorado pelo tribômetro por meio da aplicação de um pequeno potencial elétrico de um circuito Lunn-Furey nesta interface. Neste circuito, as variações na tensão através do contato são indicativos da quantidade de contato entre o corpo e o contra-corpo, na condição de que ambos sejam condutores elétricos.

Foram realizadas duas séries de ensaios tribológicos. Uma primeira série foi realizada em todas as amostras (com e sem a oxidação a vapor). As condições usadas nesses ensaios são mostradas na Tabela 2. Além dessa série de ensaios, também foi realizado uma segunda série de ensaios em amostras oxidadas a vapor, após a remoção de sua camada superficial de óxidos na superfície ativa por polimento metalográfico. Nesta série de ensaios foi usada uma carga de 8,8 N, com os outros parâmetros de ensaio análogos ao da série anterior.

Tabela 2. Condições dos ensaios tribológicos.

Parâmetros	Valores
Carga Normal (N)	4,9; 8,8; 29,4
Curso (mm)	6
Frequência (Hz)	2
Velocidade média	0,024
Tempo de ensaio	1
Temperatura (°C)	22 ± 4
Umidade relativa	≤ 50
Meio	Ar ambiente
Lubrificante	Sem
Contra-corpo	Esfera aço AISI 52100, Diâm = 5 mm

A quantificação do desgaste foi realizada através da perda volumétrica na trilha de desgaste, utilizando-se os dados da topografia superficial fornecidos por um interferômetro a laser tridimensional da UBM MESSTECHNIK GmbH, modelo Microfocus Expert IV e uma rotina computacional especialmente desenvolvida para este fim [34]. Apesar de todas as dificuldades associadas a esta técnica em relação à avaliação da perda de massa, ela foi executada tendo-se em vista não somente a insignificante variação de massa dos ensaios realizados ($<10^{-4}$ g), mas, principalmente, pelo fato da perda de massa, em grande parte das ocasiões, não refletir o verdadeiro desgaste sofrido pelos materiais porosos como resultado do alojamento dos detritos de desgaste pela porosidade aberta, podendo deste modo levar a conclusões errôneas.

Devido à importância crucial da quantificação consistente do volume de desgaste na caracterização tribológica das amostras, o programa especialmente desenvolvido para este fim foi validado e calibrado em uma série de ensaios preliminares [33,34].

Finalmente, os mecanismos de desgaste das amostras foram analisados através da microscopia eletrônica de varredura das superfícies de desgaste das amostras, no MEV da Carl Zeiss, modelo Leo 940A.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantificação dos óxidos presentes nas camadas superficiais das amostras oxidadas a vapor com os ciclos magnetita, wustita e hematita, obtida pela análise dos respectivos difratogramas através do método de Rietveld, é mostrada na Tabela 3, onde se pode ver que o ciclo magnetita produziu uma camada superficial com 99% de magnetita e o ciclo wustita produziu uma camada superficial com 55% de magnetita e 40% de wustita.

Tabela 3. Porcentagem de óxidos nas camadas superficiais das amostras oxidadas a vapor.

Ciclo de oxidação	Porcentagem de óxidos (%)			
	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe
Magnetita	99	-----	-----	balanço
Wustita	55	-----	40	balanço
Hematita	99	-----	-----	balanço

Como se observa desta tabela, a oxidação a vapor através do ciclo hematita produziu uma camada superficial de óxidos idêntica em composição de fases à produzida pelo ciclo magnetita, ou seja, sem a predominância de hematita que se buscava neste ciclo, sendo que por isso as amostras produzidas por este ciclo foram descartadas nos estudos posteriores.

Os valores médios da espessura das camadas superficiais de óxidos, avaliados por microscopia ótica da seção transversal, de amostras oxidadas pelos ciclos magnetita e wustita foram de $3,8 \pm 0,3$ e $4,6 \pm 0,4$ μm , respectivamente; independentemente da densidade das amostras e da compressão. Os outros resultados da caracterização física, mecânica e microestrutural são apresentados e discutidos em [33].

3.1 AVALIAÇÃO DO DESGASTE

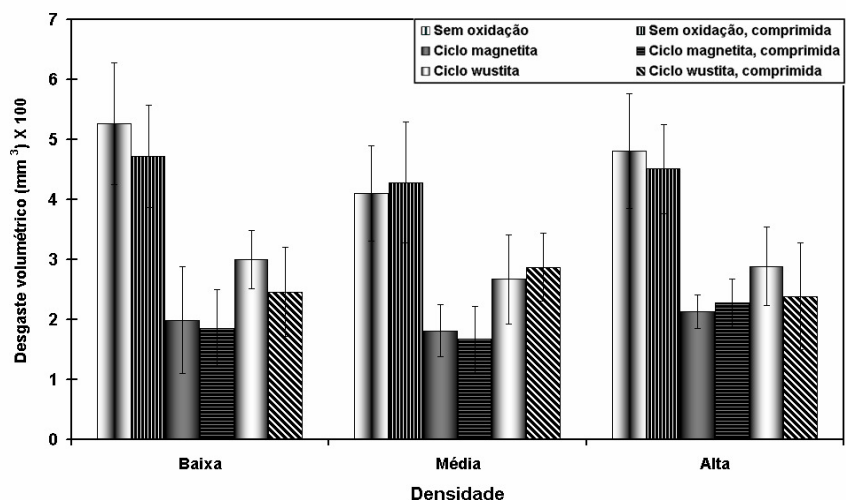
Os resultados do desgaste volumétrico dos ensaios tribológicos das amostras são apresentados na Figura 1 a seguir.

O desgaste volumétrico das amostras nos ensaios tribológicos com carga de 4,9 N é apresentado na Figura 1 (a), onde se observa que a oxidação a vapor, tanto no ciclo magnetita como no ciclo wustita, causou uma redução no desgaste de cerca de 50% em média. O desgaste das amostras oxidadas a vapor não foi influenciado pela densidade e pela compressão, sendo ligeiramente maior para as amostras oxidadas no ciclo wustita. Quanto às amostras não oxidadas, observou-se que os seus valores foram estatisticamente iguais, não sendo assim, influenciados pela densidade e pelo processo de compressão.

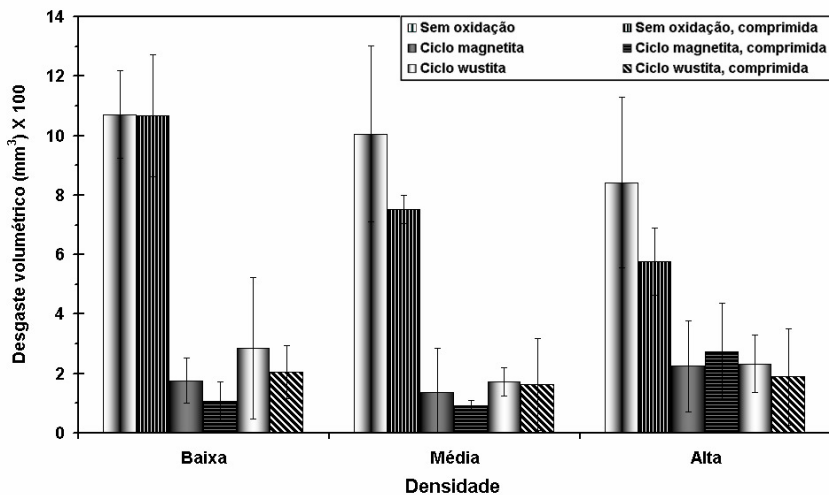
O desgaste volumétrico das amostras nos ensaios com carga de 8,8 N é apresentado na Figura 1 (b), onde se pode observar que a oxidação a vapor, nos ciclos magnetita e wustita, causou uma grande redução no desgaste, chegando a atingir mais de 80% para as amostras de baixa e média densidade. O desgaste das amostras oxidadas a vapor foi bastante próximo, independentemente do ciclo de oxidação realizado, densidade e compressão. Nessas amostras, também se observou uma grande dispersão de resultados. Quanto às amostras não oxidadas, estatisticamente não se observou a influência da densidade e da compressão no desgaste destas amostras.

O desgaste volumétrico das amostras nos ensaios com carga de 29,4 N é apresentado na Figura 1 (c). Neste caso, o desgaste das amostras em todas as condições foi estatisticamente igual, independentemente da presença de oxidação a vapor, da compressão e da densidade.

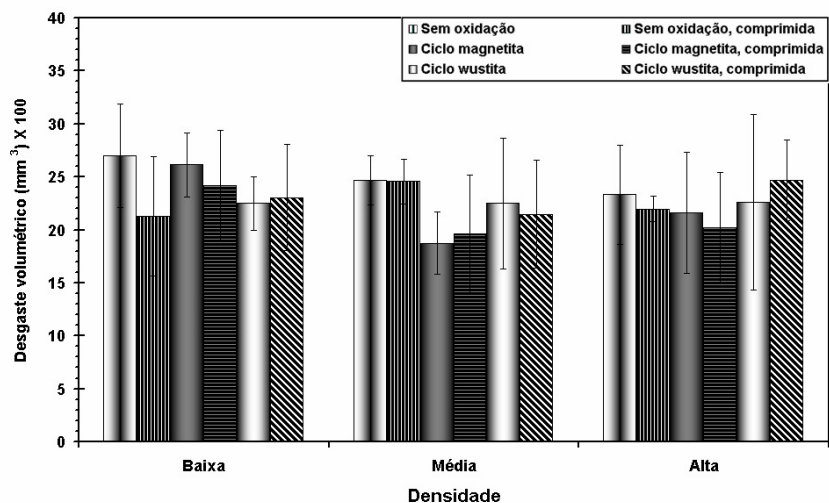
Como pode ser observado nas Figuras 1 (a), 1 (b) e 1 (c), a densidade do sinterizado não influenciou significativamente o comportamento em desgaste das amostras em todas as condições. Isto pode ser explicado simplificada e como sendo devido ao fato do comportamento global em desgaste por deslizamento desses materiais sinterizados depender das contribuições relativas de vários processos que podem atuar de forma oposta em um dado sistema tribológico e que leva a uma relação entre densidade e desgaste inconclusiva ou outras vezes independente da densidade do sinterizado [14].



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Volume de desgaste das amostras nos ensaios tribológicos em função da densidade e condição da amostra. (a) Carga = 4,9 N. (b) Carga = 8,8 N. (c) Carga = 29,4 N.

A Figura 2 reúne os resultados de todos os ensaios tribológicos realizados, e que foram apresentados nas Figuras 1 (a), 1 (b) e 1 (c), com o objetivo de sintetizar todos estes resultados e melhor mostrar os efeitos da carga e da condição das amostras.

Com a ajuda desta figura, pode-se observar efeito do aumento da carga dos ensaios tribológicos no desgaste. Assim, observa-se que todas as amostras sem oxidação apresentaram um aumento gradativo e aparentemente linear do desgaste com o aumento da carga dos ensaios e que os seus valores foram significativamente superiores aos apresentados pelas amostras oxidadas, independentemente do ciclo de oxidação, da densidade e do processo de

compressão, para os ensaios tribológicos com uma carga de 4,9 e 8,8 N. Este aumento gradativo do desgaste das amostras sem oxidação sugere a ausência de transições de desgaste para faixa de cargas utilizadas.

Já, para todas as amostras oxidadas, o desgaste não aumentou de modo significativo com o aumento da carga de 4,9 para 8,8 N. Contudo, ao se aumentar a carga dos ensaios de 8,8 N para 29,4 N, o desgaste das amostras aumentou em aproximadamente uma ordem de grandeza, de valores médios próximos de $0,02 \text{ mm}^3$ para cerca de $0,20 \text{ mm}^3$, e deste modo os seus valores praticamente se igualaram com os valores das amostras sem oxidação.

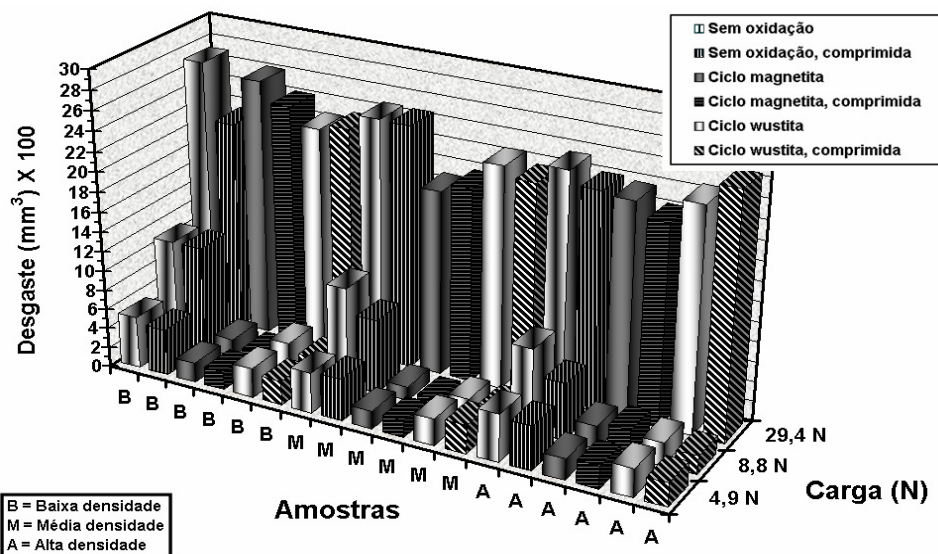


Fig. 2. Volume de desgaste das amostras nos ensaios tribológicos em função da carga e da condição da amostra.

Este enorme aumento do desgaste das amostras oxidadas a vapor, ao se aumentar a carga do ensaio de 8,8 para 29,4 N, ao contrário do observado com as amostras não oxidadas, que apresentaram um aumento de desgaste mais suave, é um forte indicio de uma transição de mecanismo de desgaste. Isto significa, de acordo com a literatura, mudanças no comportamento do deslizamento os quais são observados quando uma das variáveis externas são mudadas intencionalmente ou, em termos mais práticos, mudanças bruscas nas taxas e mecanismos de desgaste com aumento da carga e/ou velocidade [11].

É interessante observar que o desgaste das amostras não foi afetado de maneira significativa pelo ciclo de oxidação a que foram submetidas, pois, estatisticamente os valores de desgaste das amostras oxidadas pelo ciclo magnetita foram idênticos aos das amostras oxidadas pelo ciclo wustita. Em outras palavras, o desgaste das amostras, aparentemente, não foi afetado pelo conteúdo de magnetita e wustita das camadas superficiais formadas pela oxidação a vapor.

Como já citado, resultados de trabalhos anteriores [27,28] mostraram que as propriedades de desgaste das diferentes fases de óxido de ferro ainda são assunto controverso. Trabalho de Molinari e Straffellini [35] apresentou os resultados de resistência ao desgaste por deslizamento de amostras de ferro sinterizado submetidos a diferentes ciclos

de oxidação a vapor, produzindo camadas superficiais de óxidos constituídas somente de magnetita e de magnetita mais hematita e concluíram que as amostras oxidadas a vapor com uma camada superficial constituída somente de magnetita apresentam uma maior resistência ao desgaste do que as amostras com camadas constituídas de magnetita e hematita. Contudo, eles relatam que estes resultados dependem das condições tribológicas específicas, podendo até mudar a ordem de resistência ao desgaste destes materiais em outras condições tribológicas.

Deste modo, a comparação entre o desgaste das amostras oxidadas a vapor nos ciclos magnetita e wustita deve ser vista deste ângulo. Assim sendo, acredita-se que a semelhança entre os valores de desgaste das amostras oxidadas nestes dois ciclos se deva à alta severidade dos ensaios, que não permite discriminar melhor entre os valores de desgaste obtidos pelos dois ciclos.

Os resultados da segunda série de ensaios, para se avaliar o desgaste do composto formado pela oxidação a vapor (matriz de ferro, poros, mais os óxidos nas paredes dos poros interconectados) após a destruição da camada superficial de óxidos, são mostrados na Figura 3, juntamente com os resultados das amostras sem oxidação e com oxidação, para efeito de comparação.

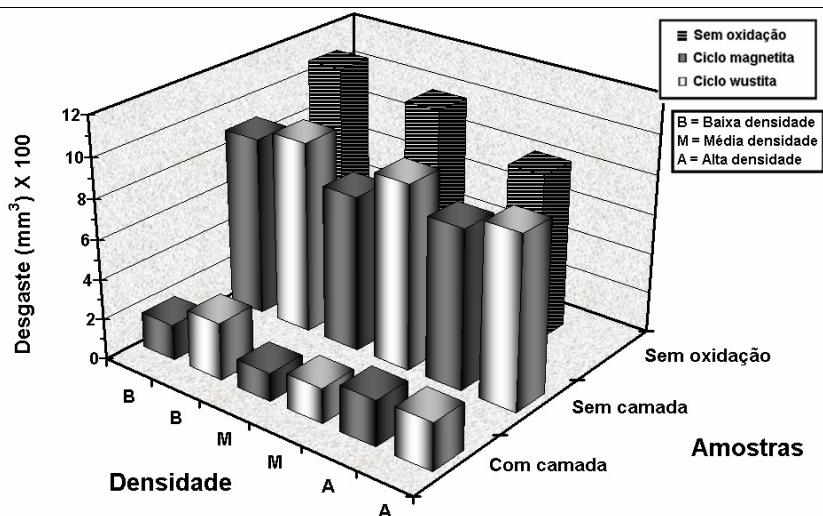


Fig. 3. Comparação entre o volume de desgaste das amostras sem compressão oxidadas a vapor após a remoção da camada superficial de óxidos de sua superfície ativa e o de amostras na mesma condição, sem oxidação e oxidadas a vapor sem a remoção da camada superficial, em ensaios com carga de 8,8 N.

Os resultados destes ensaios mostraram que, após a remoção da camada superficial de óxidos, o volume de desgaste de todas as amostras oxidadas, tanto pelo ciclo magnetita, como pelo ciclo wustita, aumentou significativamente, passando de aproximadamente $0,02 \text{ mm}^3$ para $0,10 \text{ mm}^3$, com seus valores se igualando com os valores alcançados pelas amostras nas mesmas condições antes da oxidação a vapor.

Portanto, uma análise desses resultados com os apresentados pelas amostras oxidadas nas condições tribológicas mais severas, Figura 1 (c), sugere que os altos valores de desgaste alcançados pelas amostras oxidadas nas condições severas é devido à completa destruição da camada superficial de óxidos, ou em outros termos, que o aumento da resistência ao desgaste causado pela oxidação a vapor é devido principalmente à presença de uma camada superficial de óxidos, com a formação de óxidos no interior da porosidade interconectada contribuindo muito pouco este aumento.

Desta forma, pode-se explicar o menor desgaste, nos ensaios com uma carga de 4,9 e 8,8 N, apresentados pelas amostras oxidadas a vapor, em comparação com as amostras não oxidadas, como resultado da presença de uma camada superficial de óxidos de elevada dureza que, provavelmente, atuou durante grande parte do ensaio prevenindo o contato metal-metal. Já, o grande desgaste destas amostras oxidadas nos ensaios com uma carga de 29,4 N, é devido à rápida destruição da camada superficial de óxidos e exposição do substrato, originando assim o contato metal-metal.

Para sintetizar as relações entre carga do ensaio, camada superficial de óxidos e desgaste das amostras foi construído um diagrama de resistência ao desgaste em função da carga dos ensaios para as amostras oxidadas a vapor. Este diagrama é mostrado na Figura 4, onde se tem a resistência ao desgaste, definida como o recíproco do volume de desgaste dos ensaios tribológicos em função da carga utilizada.

Assim, na faixa de maiores cargas, região assinalada como "A" nessa figura, o desgaste ocorreu predominantemente no

substrato (sinterizado), devido à rápida remoção da camada superficial de óxidos e em maiores valores. Esta situação é representada pelos ensaios tribológicos realizados com a carga de 29,4 N.

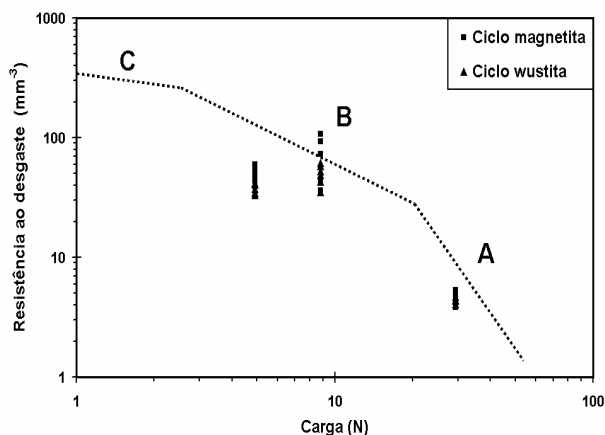


Fig. 4. Diagrama da resistência ao desgaste versus carga para os ensaios tribológicos das amostras oxidadas a vapor nos ciclos magnetita e wustita.

Nos níveis de carga intermediários, região assinalada com "B", a resistência ao desgaste aumentou devido ao fato de que a camada de óxidos atuou durante uma significativa parte do ensaio, agindo como um lubrificante sólido. Deste modo, esta situação pode ser representada pelos ensaios tribológicos com cargas de 4,9 e 8,8 N.

De acordo com resultados do trabalho de Molinari e Straffellini [24], é de se esperar que, para níveis de carga mais baixos, região assinalada com "C", a camada de óxidos superficiais não seja significativamente danificada após o fim dos ensaios e a resistência ao desgaste seja alta por causa da insignificante remoção destas camadas de óxidos. Esta situação não foi encontrada nos presentes ensaios, devido à sua elevada severidade.

O volume de desgaste das amostras nos ensaios tribológicos, apresentados nas Figuras 1 (a), 1 (b) e 1 (c) apresentaram uma grande dispersão absoluta de resultados, como pode ser visto pelas barras de dispersão indicando dois desvios padrões em torno do valor médio. Entretanto, uma melhor indicação da dispersão dos resultados é o coeficiente de variação, que é dado pela razão entre o desvio padrão da amostra dividido pela média da amostra e indica a dispersão relativa dos resultados. Deste modo, os coeficientes de variação respectivos foram avaliados, resultando em valores mínimos e máximos de cerca de 6 a 109%, respectivamente, sendo, geralmente, muito altos para as amostras oxidadas a vapor, nos ensaios cargas menores, principalmente nos ensaios tribológicos realizados com a carga de 8,8 N. Além disso, à primeira vista, estes resultados sugeriam haver uma correlação entre o coeficiente de variação e o valor do desgaste das amostras.

Estes altos valores de dispersão de resultados não são

incomuns, pois, como é conhecido, um dos principais obstáculos dos ensaios de desgaste é a pequena reprodutibilidade dos seus dados experimentais. Como exemplo, Almond e Gee [36] relataram uma dispersão na faixa de 57 a 75% para dados de desgaste em ensaios pino-sobre-disco realizados em aços resistentes ao desgaste de um projeto entre laboratórios do Reino Unido. Bozzi e De Mello [37], em ensaios de abrasão de recobrimentos de WC-12%Co depositado por aspersão térmica a alta velocidade sobre chapas de aço baixo carbono, relataram dispersões, dadas em termos do coeficiente de variação, de até 70%, que foram explicadas como sendo devido à alta heterogeneidade dos recobrimentos por aspersão térmica.

Procurando elucidar os motivos desta alta dispersão, a Figura 5 apresenta os valores do coeficiente de variação do volume de desgaste em função do volume de desgaste médio das amostras.

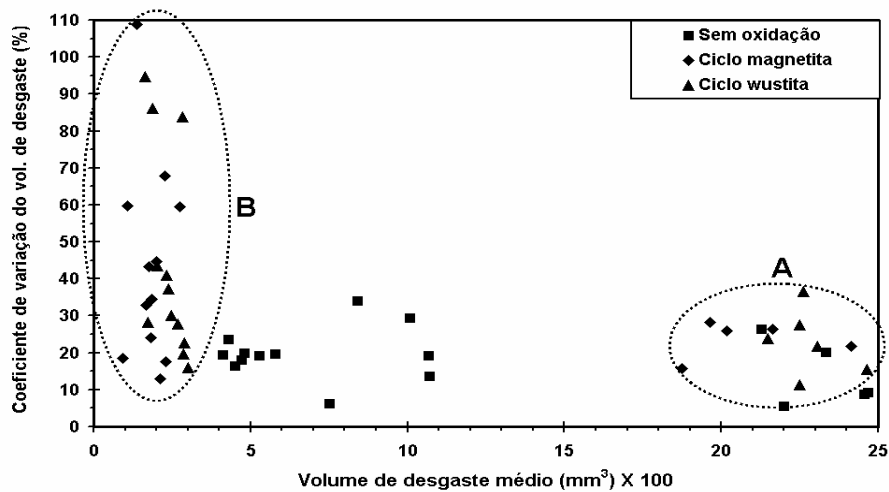


Fig. 5. Coeficiente de variação do volume de desgaste em função do volume médio de desgaste dos ensaios tribológicos.

Nesta figura, observa-se que não há uma correlação consistente entre o coeficiente de variação e o volume médio de desgaste nos ensaios tribológicos realizados. Contudo, continuando a análise, uma observação mais detalhada desta figura, mostra que para as amostras sem oxidação a vapor, o coeficiente de variação não foi influenciado pelo volume médio de desgaste, apresentando um valor da ordem de 20%.

Para o caso das amostras das amostras oxidadas, o coeficiente de variação pode ser agrupado em duas regiões ou domínios bastante distintos: um domínio para altos valores de desgaste médio, indicado na Figura 5 por “A” e outro domínio para baixos valores de desgaste médio, indicado nesta figura por “B”. No domínio apontado por “A”, o coeficiente de variação apresentou uma pequena dispersão de valores, além de seu valor médio ser próximo do valor médio para as amostras sem oxidação a vapor. Este domínio corresponde aos ensaios realizados com uma carga de 29,4 N. Por outro lado, no domínio apontado por “B”, os valores do coeficiente de variação apresentaram uma grande dispersão de valores. Este domínio corresponde aos ensaios realizados com cargas de 4,9 e 8,8 N.

Usando um mapa de desgaste esquemático para os ensaios realizados com as amostras oxidadas a vapor pelos ciclos magnetita e wustita, pode-se propor que as condições operacionais dos ensaios assinalados como “B” nas Figuras 4 e 5 se localizaram em uma janela de transição de desgaste no recobrimento para desgaste no substrato, e como tal, espera-se que o desgaste das amostras nestas condições apresente saltos ou não-linearidades nos seus valores [38], como de fato apresentou ao se aumentar a carga dos ensaios de 8,8 para 29,4 N. Este mapa pode ser construído esquematicamente, reinterpretando a Figura 4 e é mostrado na Figura 6.

Como se vê no mapa de desgaste esquemático proposto para o ferro puro oxidado a vapor, construído com a partir da Figura 4, o desgaste “severo” predominante no substrato é representado pela região indicada por “A”, que corresponde aos ensaios tribológicos com carga de 29,4 N. A região correspondente a baixas taxas de desgaste é representada por “C”, onde predomina o desgaste “suave” do recobrimento, e a região de transição de desgaste predominante no recobrimento para desgaste predominante no substrato é indicada por “B”, que corresponde aos ensaios com cargas de 4,9 e 8,8 N. Observa-se que, com o aumento da carga

(pressão normalizada), o desgaste muda de predominantemente no recobrimento para predominantemente no substrato.

homogênea, com as observações vindo de fato de duas ou mais distribuições populacionais superpostas (substrato e recobrimento).

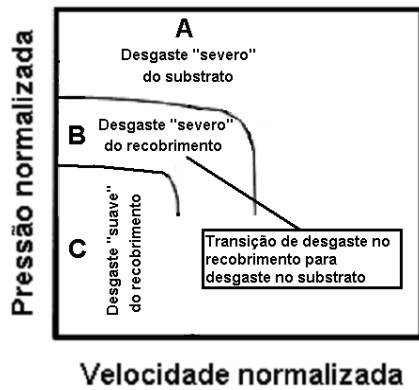


Fig. 6. Mapa de desgaste esquemático proposto para o ferro puro sinterizado oxidado a vapor nos ciclos magnetita e wustita com base nos ensaios tribológicos realizados.

Assim, os valores do desgaste nos ensaios na região de transição “B” resultam da superposição das propriedades de desgaste de dois materiais (recobrimento e substrato), cujas propriedades são bastante diferentes como mostrado na Figura 3. Em termos estatísticos, esta amostra não é

3.2 MECANISMOS DE DESGASTE

As Figuras 7, 8 e 9, mostram as características morfológicas das superfícies de desgaste, após os ensaios com cargas de 4,9; 8,8 e 29,4 N, respectivamente, em amostras de média densidade, sem compressão, não oxidadas e oxidadas nos ciclos magnetita e wustita, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, usadas para a avaliação dos mecanismos de desgaste predominantes.

As superfícies de desgaste após os ensaios com carga de 4,9 N, Figura 7, apresentaram um aspecto morfológico praticamente idêntico para as amostras em todas as condições. Observou-se a predominância de mecanismos de desgaste por deformação plástica por abrasão, como é indicado pelos vários sulcos de desgaste paralelos à direção do deslizamento. Neste caso, foram observadas características de abrasão pelos micromecanismos de microcorte e microsulcamento, com predominância do microsulcamento. Em algumas regiões observou-se o microlascamento.

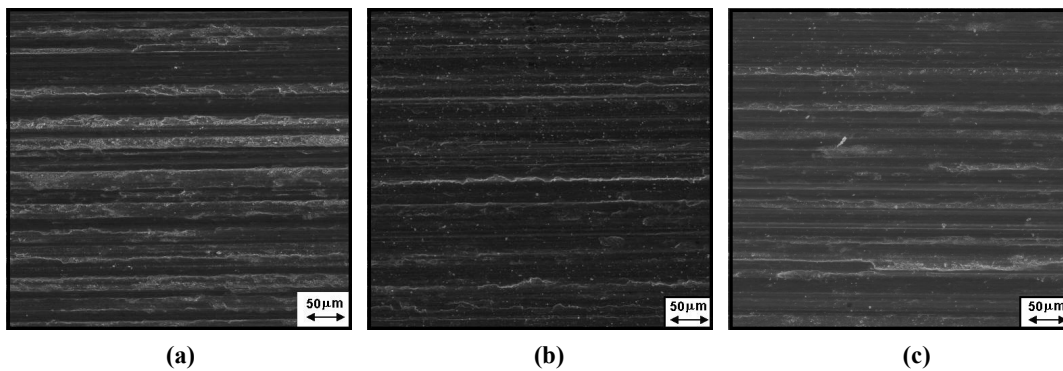


Fig. 7. Aspecto da trilha de desgaste após ensaios em amostras de média densidade, sem compressão. Carga = 4,9 N. MEV. (a) Sem oxidação. (b) Ciclo magnetita. (c) Ciclo wustita.

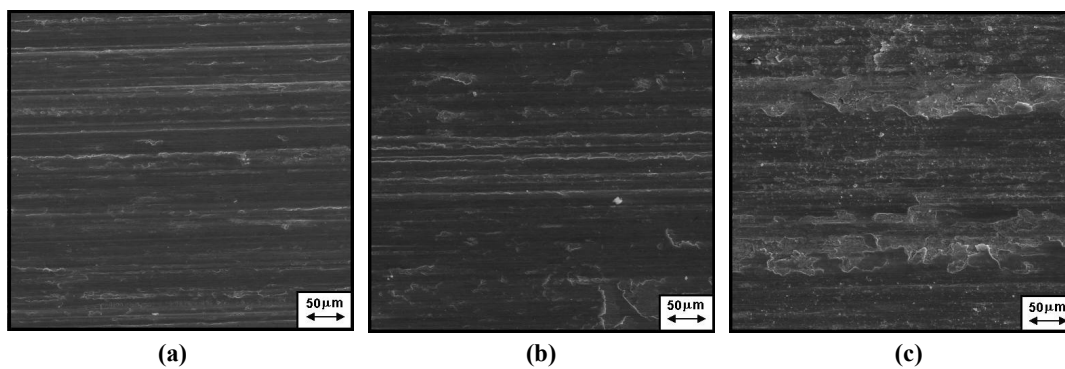


Fig. 8. Aspecto da trilha de desgaste após ensaios em amostras de média densidade, sem compressão. Carga = 8,8 N. MEV. (a) Sem oxidação. (b) Ciclo magnetita. (c) Ciclo wustita.

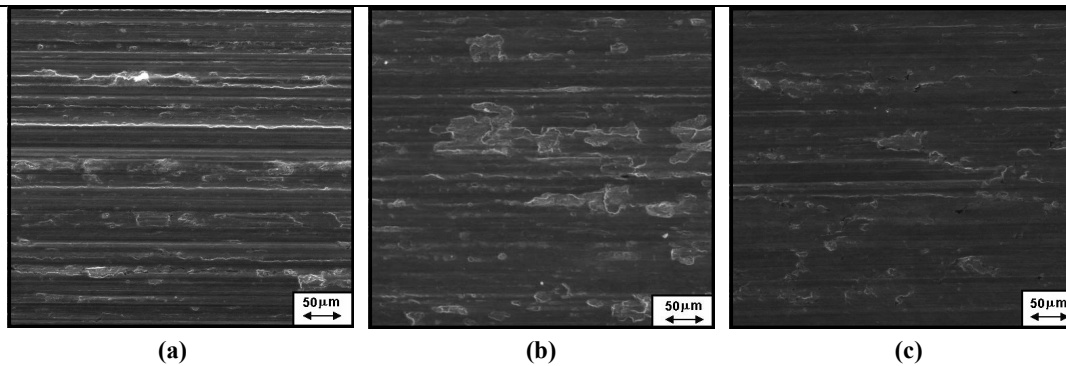


Fig. 9. Aspecto da trilha de desgaste após ensaios em amostras de média densidade, sem compressão. Carga = 29,4 N. MEV. (a) Sem oxidação. (b) Ciclo magnetita. (c) Ciclo wustita.

As superfícies de desgaste formadas após os ensaios com carga de 8,8 N, Figura 8, também apresentaram um aspecto morfológico praticamente idêntico para as amostras em todas as condições. O mecanismo de desgaste por deformação plástica também predominou nestes ensaios para todas as amostras, onde se observaram vários sulcos de desgaste paralelos à direção de deslizamento devido à abrasão pelos micromecanismos de microcorte e microsulcamento, com predominância do microsulcamento. Além disso, observou-se a fragmentação ou microlascamento, que acredita-se que seja da camada de tribo-óxidos, principalmente nas amostras oxidadas no ciclo wustita.

Da mesma forma, as superfícies de desgaste formadas após os ensaios com carga de 29,4 N, Figura 9, também apresentaram um aspecto morfológico praticamente idêntico para as amostras em todas as condições. O mecanismo de desgaste por deformação plástica também predominou nestes ensaios para todas as amostras, com abrasão através dos micromecanismos de microcorte e microsulcamento também atuou, com este processo sendo aparentemente mais intenso nas amostras sem oxidação, além da presença do microlascamento da camada de tribo-óxidos.

Deste modo, as superfícies de desgaste das amostras após os ensaios tribológicos, independentemente das condições de processamento e da carga usada, foram praticamente idênticas, com a predominância dos mecanismos de desgaste por deformação plástica através da abrasão, pelos mecanismos de microcorte, microsulcamento e também com o microlascamento, principalmente nos ensaios com as maiores cargas (8,8 e 29,4 N). Observou-se também, que todas as superfícies de desgaste não apresentaram a porosidade característica das suas superfícies originais, ocorrendo portanto o fechamento dos poros superficiais devido ao processo de desgaste.

A predominância, no caso das amostras oxidadas a vapor, dos mecanismos de deformação plástica por abrasão ao final dos ensaios, pode ser explicada como sendo devido à destruição completa ou quase completa de sua camada superficial de óxidos, expondo o seu substrato bem mais macio à ação abrasiva de óxidos pré-existentes, ou seja, formados pela destruição desta camada superficial de óxidos, além de partículas de desgaste metálicas altamente deformadas e/ou partículas metálicas oxidadas do contra-corpo e do próprio substrato. No caso das amostras sem oxidação, partículas metálicas altamente deformadas e

partículas oxidadas, provenientes do contra-corpo e da amostra, também atuam como abrasivos. Em todos os casos, além dessas partículas soltas atuando como um terceiro corpo e causando a abrasão da amostra, também pode atuar como abrasivos, asperidades duras do contra-corpo, causando deste modo abrasão por deslizamento.

4. CONCLUSÕES

A oxidação a vapor através dos ciclos magnetita e wustita, produziu camadas superficiais de óxidos compostas de 99% de magnetita, e de 55% de magnetita e 40% wustita, respectivamente, com uma espessura média de cerca de 4 µm.

Nos ensaios com as cargas de 4,9 e 8,8 N, a oxidação a vapor através dos ciclos magnetita e wustita foi efetiva na redução do desgaste das amostras, devido à atuação desta camada durante a maior parte do tempo de ensaio.

Já, nos ensaios com a carga de 29,4 N, a oxidação a vapor através dos ciclos magnetita e wustita não foi efetiva na redução do desgaste das amostras, devido à precoce destruição desta camada superficial de óxidos, o que resultou em um valor de desgaste similar para as amostras sem e com oxidação a vapor.

O desgaste de todas as amostras não foi influenciado pela densidade e pelo processo de compressão. No caso das amostras oxidadas a vapor este também não foi influenciado pela natureza da camada de óxidos.

A oxidação interna da porosidade interconectada praticamente não contribuiu para o aumento da resistência ao desgaste apresentado pelas amostras oxidadas a vapor.

A elevada dispersão dos valores de desgaste das amostras oxidadas a vapor nos ciclos magnetita e wustita em ensaios com cargas de 4,9 e 8,8 N, foi explicada como sendo devido à elevada heterogeneidade da camada superficial de óxidos e à transição de desgaste predominante nesta camada de óxidos para desgaste predominante no substrato.

Os mecanismos de desgaste atuantes, avaliados através da microscopia eletrônica de varredura da superfície de desgaste no final dos ensaios, para as amostras em todas as condições e cargas foram muito semelhantes, com a predominância da deformação plástica através da abrasão pelos micromecanismos de microcorte e microsulcamento, com algum microlascamento da camada de tribo-óxidos nos ensaios com carga de 8,8 e 29,4 N.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Empresa Brasileira de Compressores S.A. (Embraco) pelo apoio financeiro deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Gopinath, The Influence of Speed on the Wear Behaviour of Sintered Iron-based Materials, *Wear* **71** (1981) 161-178.
- [2] J.D.B. De Mello, R. Binder, A.N. Klein, I.M. Hutchings, Effect of Compaction Pressure and Powder Grade on Microstructure and Hardness of Steam Oxidised Sintered Iron, *Powder Metallurgy* **44** (2001) 53-61.
- [3] J.D.B. De Mello, I.M. Hutchings, Effect of Processing Parameters on the Surface Durability of Steam-Oxidized Sintered Iron, *Wear* **250** (2001) 435-448
- [4] C. Amsallem, A. Gaucher, G. Guilhot, The Unlubricated Frictional Behavior of Sintered Iron, *Wear* **23** (1973) 97-112.
- [5] G. Straffelini, A. Molinari, Dry Sliding Wear of Ferrous PM Materials, *Powder Metallurgy* **44** (2001) 248-252
- [6] K. Razavizadeh, B.L. Davies, The Effects of Steam Treatment on the Wear Resistance of Sintered Iron and Fe-Cu Alloys, *Wear* **69** (1981) 355-367.
- [7] G. Straffelini, A. Molinari, Dry Sliding Behaviour of Steam Treated Sintered Iron Alloys, *Wear* **159** (1992) 127-134.
- [8] B. Bhushan, and B.K. Gupta, *Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments*, McGraw-Hill, New York, USA, (1991) p. 879.
- [9] P. Beiss, Steam Treatment of Sintered Parts, *Powder Metallurgy* **34** (1991) 173-177.
- [10] K. Razavizadeh, B.L. Davies, Influence of Powder Type and Density on Pore Closure and Surface Hardness Changes Resulting from Steam Treatment of Sintered Iron, *Powder Metallurgy* **4** (1979) 187-192.
- [11] T.S. Eyre, R.K. Walker, Wear of Sintered Metals, *Powder Metallurgy* **19** (1976) 22-30.
- [12] A.I. Taskinen, M.K. Tikkanen, Modern Developments in Powder Metallurgy, *MPIF/APMI*, **17**, (1984) 545-560.
- [13] S.C. Lim, J.H. Brunton, The Unlubricated Wear of Sintered Iron, *Wear* **113** (1986) 371-382.
- [14] A. Molinari, G. Straffelini, Wear Processes in High-Strength Sintered Alloys under Dry Rolling-Sliding, *Wear* **173** (1994) 121-128.
- [15] B. Dubrujeaud, M. Vardavoulias, M. Jeandin, The Role of Porosity in the Dry Sliding Wear of a Sintered Ferrous Alloy, *Wear* **174** (1994) 55-61.
- [16] E.R. Leheup, D. Zhang, J.R. Moon, The Effect of Density on Fretting Wear of Sintered Iron, *Wear* **176** (1994) 111-119.
- [17] E.R. Leheup, D. Zhang, J.R. Moon, Low Amplitude Reciprocating Wear of Sintered Iron, *Wear* **176** (1994) 121-130.
- [18] E.R. Leheup, D. Zhang, J.R. Moon, Fretting Wear of Sintered Iron under Low Normal Pressure, *Wear* **221** (1998) 86-92.
- [19] J. Wang, H. Danninger, Dry Sliding Wear Behavior of Molybdenum Alloyed Sintered Steels, *Wear* **222** (1998) 49-56.
- [20] A. Molinari, G. Straffelini, P. Campestrini, Influence of Microstructure on Impact and Wear Behaviour of Sintered Cr and Mo Steel, *Powder Metallurgy* **42** (1999) 235-241.
- [21] G. Straffelini, T. Marcu Puscas, A. Molinari, Identification of Rolling-Sliding Damage Mechanisms in Porous Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* **31** (2000) 3091-3099.
- [22] G. Straffelini, A. Molinari, Effect of Hardness on Rolling-Sliding Damage Mechanisms in PM Alloys, *Powder Metallurgy* **44** (2001) 344-350.
- [23] K. Razavizadeh, B.L. Davies, The Effect of Steam Treatment on the Wear Resistance of Sintered Iron and Fe-Cu Alloys, *Wear* **69** (1981) 355-367.
- [24] A. Molinari, G. Straffelini, Surface Durability of Steam Treated Sintered Iron Alloys, *Wear* **181-183** (1995) 334-341.
- [25] A. Molinari, G. Straffelini, Tribological Behavior of Steam Treated Ferrous Parts, *The International Journal of Powder Metallurgy* **33** (1997) 55-62.
- [26] J.D.B. De Mello, I.M. Hutchings, Tribological Behaviour of Steam-Oxidized Sintered Iron, in: *Proceedings of the Second World Tribology Congress*, Vienna, Austria, (2001) 105-112.
- [27] A.C. Bozzi, R. Binder, J.D.B. De Mello, Efeito dos Parâmetros Industriais de Processamento na Durabilidade da Camada Superficial de Óxidos do Ferro Sinterizado Oxidado a Vapor, in: *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica*, Uberlândia, Brasil, **3**, (2001) 225-235.
- [28] A.C. Bozzi, R. Binder, J.D.B. De Mello, Effect of Industrial Processing Parameters on the Surface Durability of Steam Oxidised Sintered Iron, in: *Proceedings of the Sixth International Tribology Conference (AUSTTRIB '02)*, Perth, Australia, **1** (2002) 383-390.

-
- [29] J.T. Gao, S.Y. Zhao, X.Y. Liu, Effects of Chemical Composition and Morphological Structure of Surface Oxides on the Antifrictional Properties of Medium Carbon Steel, *Wear* **147** (1991) 295-310.
- [30] T.F.J. Quinn, *Physical Analysis for Tribology*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., (1991) p. 486.
- [31] J.L. Sullivan, S.S. Athwal, Mild Wear of a Low Alloy Steel at Temperatures up to 500°C, *Tribology International* **16** (1983) 123-131.
- [32] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*, Tribology Series 10, Elsevier Science Publishers B. V., (1987) p. 560.
- [33] A.C. Bozzi, Obtenção e Comportamento Tribológico do Ferro Sinterizado e do Ferro Sinterizado Oxidado a Vapor em Ensaio de Desgaste por Deslizamento, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, (2004) p. 206.
- [34] L. Jacomine, L.D.P. Barcelos, J.C.G. Milan, S.D. Franco, J.D.B. de Mello, Quantificação da Perda de Volume em Desgaste Via Interferometria Laser e Análise de Imagem, *Anais do 59^o Congresso Anual da ABM – Internacional*, São Paulo, Brasil, (2004) 4375-4384.
- [35] A. Molinari, G. Straffelini, Quality Control of Steam Treated Sintered Iron: Importance of Oxide Characterization, *Surface Engineering* **14** (1998) 331-333.
- [36] E. A. Almond, M.C. Gee, Results from a U.K. Inter-laboratory Project on Dry Sliding Wear, *Wear* **120** (1987) 101-116.
- [37] A.C. Bozzi, J.D.B. De Mello, Wear Resistance and Wear Mechanisms of WC-12%Co Thermal Sprayed Coatings in Three-Body Abrasion, *Wear* **233-235** (1999) 575-587.
- [38] J.A. Williams, Wear Modelling: Analytical, Computational and Mapping: a Continuum Mechanics Approach, *Wear* **225-229** (1999) 1-17.