

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

**EXTRAÇÃO DE LIGANTES E SINTERIZAÇÃO POR PLASMA
DE METAL DURO**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

JAIRO ARTURO ESCOBAR GUTIÉRREZ

FLORIANÓPOLIS, ABRIL DE 2002

EXTRAÇÃO DE LIGANTES E SINTERIZAÇÃO POR PLASMA DE METAL DURO

Jairo Arturo Escobar Gutiérrez

Esta Tese Foi Julgada para a Obtenção do Título de

DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing. – Orientador.



Prof. Dachamir Hotza, Dr. Ing.
Coordenador do curso – PGMAT/UFSC

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Joel Louis René Muzart, Dr. Sc. – Presidente




Prof. Uilame Umbelino Gomes, Dr.Eng. – Relator



Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção, Ph.D.



Prof. Carlos Viana Speller, Dr. D'État.



Prof. Paulo A. Pereira Wendhausen, Dr. Ing.

*A mi amada Claudia, nuestra hija y los que han
de venir como frutos de nuestro amor.*

A mis Padres, mis hermanas, tia y sobrina

Ubi dubium ibi libertas: Onde há dúvida, há liberdade.

Provérbio latino

*Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil –
e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.*

Albert Einstein (1879 - 1955)

*Ando escravo da Alegria,
e hoje em dia, minha gente, isso não é normal.*

*Se o amor é fantasia,
eu me encontro ultimamente em pleno carnaval.*

(Escravo da Alegria, Toquinho/ Mutinho, 1980)

Agradecimentos

Agradeço a Deus, que esteve e está presente em cada segundo da minha vida e, sem cuja luz, não poderia ter tornado realidade cada sonho que colocou no meu coração e na minha mente.

Existem pessoas às quais gostaria de agradecer pela sua participação mais ativa no processo de concepção, desenvolvimento e quase-culminação deste trabalho:

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein, meu orientador e amigo, por sua contínua e ativa participação em todas as etapas deste trabalho e, sobretudo, pela sua confiança e acolhida desde o primeiro até o último dia da minha experiência no Brasil.

Ao Prof. Joel L. R. Muzart, meu co-orientador, por sua disposição para as contínuas discussões que enriqueceram o trabalho, pelo aprendizado que me possibilitou e, sobretudo, pela confiança depositada.

Ao Prof. Uilame Umbelino Gomes e Prof. Fernando Cosme Rizzo pela sua participação na Banca Examinadora e oportunos comentários.

A Ricardo Machado, pelo companheirismo, amizade, dedicação e, sobretudo, paciência comigo nos dois anos de duro trabalho.

Ao Laboratório de Materiais LABMAT, pela estrutura técnica e suporte financeiro que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa.

À UFPR em pessoa do Prof. Sívio Brunatto por ceder a carcaça do reator que permitiu a realização deste trabalho.

À empresa Durotec S.A., pela doação do molibdênio que possibilitou a realização de grande parte desta tese.

À Fundação Tupy S.A, na pessoa do amigo Jefferson Alexandre Brzotek, pela doação da grafita utilizada nos eletrodos.

À empresa Lupatech S.A., de Caxias do Sul – RS, pelas medições do teor de carbono.

Ao Prof. João Cardozo de Lima do Departamento de Física da UFSC, por permitir acesso aos bancos de dados JCPDS para as análises das difratometrias de raios X.

Ao Prof. Paulo A. Wendhausen pela amizade e colaboração logística, fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Carlos Speller, pela amizade, apoio como coordenador do curso e aportes realizados como membro da Banca Examinadora.

Ao amigo Cristiano Binder, pela realização dos ensaios do teor de carbono, cooperação e convívio durante a parte experimental.

Ao amigo Elídio Angeletto pelo apoio nas análises no DTA-TGA.

Ao técnico Joaquim Dutra pela competência na realização de cada peça que eu imaginei.

Aos operadores do MEV e do difratômetro de raios X.

Às secretarias e colaboradoras do PGMAT e LabMat: Rosângela, Eliane, Renata, Tatiana, Priscila e Aline.

Aos bolsistas, Ricardo, Galiotto, Hugo, Luiz Enrique, Orley, Zeca, Carlos, Tabalipa, e também a Dorly (seria injusto não lhe agradecer), pelo apoio nos distintos estágios deste trabalho e, sobretudo, pela disposição para a execução de tarefas para fortalecer um trabalho em equipe.

Aos companheiros de doutorado e grandes amigos, Eduardo, Cesarino, Mauricio, Collares, Suzy, Rubens, Claudia e Junior. Também a Clarisse, Heloisa, Pavanatti, Maria Antonia, Carlos Queiroz, Luciano Mendes, Sandro, Merlin, Susana e Mara.

À sociedade Colombiana e Brasileira que através dos Convênios Internacionais CAPES-PEG-PG financiaram o meu doutorado.

À minha esposa, Claudia, e minha Filha que fazem da minha vida um sol de alegria, de cada minuto uma eternidade de amor e deste mundo um êxtase de paz. Obrigado pela sua paciência e imensa compreensão.

A meus pais, Campo Elias e Leonor, pelo amor, apoio, cumplicidade e ensinamento de valores que entendo mais a cada dia que passa.

À minha família, como um todo, por ser o mais seguro que tenho na minha vida.

Aos irmãos Janaína, Julio e Grazielie, Eduardo, Cesarino e Alexsandra, Clarisse e Pingo pela integração cultural Brasil-Colômbia e, por terem sido uma extensão da nossa família no Brasil.

Aos amigos colombianos que conviveram conosco nesta bela época: Laura, Santiago e Fabio, Hugo e Giovanna, Alex e família, Armando e Maria, e Wilson.

Aos amigos latino-americanos: Victor e Olívia, Edgardo e Marcela, Hugo e ao Padre Joaquim.

Ao Depto. de História e Antropologia que me permitiram conhecer outros cantos do Brasil.

Ao Brasil, por me permitir conhecer suas grandes belezas (Florianópolis, Ouro Preto, Lençóis, Bonito, Foz, Natal, Porto Alegre, João Pessoa, BH, Salvador, etc), sua grande música (Vinicius de Moraes, Toquinho, Capital Inicial, Legião Urbana, Elis, Villa-Lobos, Timbalada, etc), seu idioma, e, sobretudo, sua grande gente. Obrigado por ser a minha segunda Pátria.

Aos que esqueci, peço desculpas, e lhes digo Muito Obrigado ("Muchas Gracias").

BIOGRAFIA

O Autor nasceu em Bogotá, Colômbia, em 1974. Realizou estudos de Engenharia Mecânica na Universidad de Los Andes, culminando-os em 1996. Durante o último ano de faculdade trabalhou na área de Bioengenharia, concluindo o curso com a realização de uma monografia nesta área, ganhando o prêmio à Melhor Monografia concedida pelos ex-alunos e professores do Departamento de Engenharia Mecânica.

Posteriormente, realizou o Mestrado em Engenharia Mecânica na mesma universidade trabalhando na área de Polímeros, especificamente, em pesquisas relacionadas com a reciclagem de plásticos, ganhando o título de mestre em março de 1998. Neste período, foi Professor de disciplinas nos Departamentos de Engenharia Mecânica e Matemáticas, e participou de pesquisas e projetos no CITEC (Centro de Inovação Tecnológica- Universidad de Los Andes).

Finalmente, o autor iniciou os estudos de Doutorado na Universidade Federal de Santa Catarina em março de 1998, com bolsa Convênio (PEC-PG) entre os governos de Colômbia e Brasil, culminando-os em abril de 2002. Como trabalho de doutorado foi realizada uma Tese na área de Metalurgia do Pó e Plasma, que depois de ser aprovada com Louvor, é aqui divulgada. Posteriormente o Autor retomou para Colômbia para continuar seu trabalho docente e de pesquisa na Universidad de Los Andes.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Metal duro e metalurgia do pó	3
2.2 Processo de produção do metal duro	4
2.2.1 Obtenção dos pós de WC e Co	5
2.2.2 Mistura e moagem.....	6
2.2.3 Adição de parafina e compactação	7
2.2.4 Adição de ligantes e moldagem por injeção.....	8
2.2.5 Remoção de ligantes	10
2.2.6 Pré-sinterização	12
2.2.7 Sinterização.....	13
2.2.8 Revestimentos do metal duro	14
2.3 Manutenção do teor de carbono	16
2.4 Plasma: descargas elétricas.	18
2.4.1 Desenvolvimento histórico	19
2.4.2 Fundamentos de descargas elétricas.....	19
2.4.3 Descarga Luminescente Anormal (DLA)	21
2.4.4 Principais fenômenos em um plasma pouco ionizado	22
2.4.5 Região catódica.....	24
2.4.6 Região anódica	25
2.4.7 Região luminescente.....	25
2.4.8 Interações plasma - superfície.....	26
2.4.9 Sinterização por plasma	28
CAPITULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.	31
3.1 Caracterização dos pós de WC e Co e de sua mistura.....	31
3.2 Obtenção de amostras	32

3.2.1	Moagem / mistura dos pós de WC e Co.....	32
3.2.2	Obtenção de amostras por compactação uniaxial	33
3.2.3	Amostras produzidas via moldagem de pós por injeção.....	34
3.3	Reator de Plasma.....	35
3.3.1	Câmara do reator	36
3.3.2	Termopares	37
3.3.3	Alimentação de gases.....	37
3.3.4	Sistema de vácuo.....	37
3.3.5	Sistema elétrico e fonte de tensão	37
3.4	Cátodos e ânodos: configurações e materiais.	38
3.4.1	Configurações do cátodo-ânodo.....	40
3.4.2	Materiais utilizados nos eletrodos.....	41
3.4.3	Eletrodos: configurações finais.....	42
3.5	Caracterização das descargas	45
3.5.1	Caracterização da descarga: primeira parte.	47
3.5.2	Caracterização da descarga: segunda parte.....	48
3.6	Estudo da extração de ligantes por plasma	49
3.6.1	Extração de parafina de amostras compactadas.....	49
3.6.2	Extração de polipropileno em amostras injetadas.....	52
3.7	Pré-sinterização	52
3.7.1	Pré-sinterização em forno resistivo - dilatômetro.....	53
3.7.2	Pré-sinterização em reator de plasma.....	53
3.8	Sinterização.....	54
3.9	Teor e manutenção do carbono no processamento de metal duro por plasma.....	55
3.10	Caracterização de amostras.....	56
3.10.1	Propriedades físicas.....	56
3.10.2	Medição do teor de carbono	56
3.10.3	Macroscopia	56
3.10.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microsonda (EDAX).....	56
3.10.5	Microscopia ótica.....	57
3.10.6	Difratometria de raios X	58

CAPITULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1 Caracterização dos pós de WC e Co e de sua mistura	59
4.1.1 Composição química.....	59
4.1.2 Granulometria: tamanho e distribuição.....	60
4.1.3 Forma e estrutura.....	62
4.1.4 Superfície específica.....	63
4.1.5 Escoabilidade.....	63
4.1.6 Densidades.....	63
4.2 Obtenção de amostras	65
4.2.1 Mistura e moagem dos pós de WC e Co.....	65
4.2.2 Obtenção de amostras por compactação uniaxial.	65
4.2.3 Obtenção de amostras por moldagem por injeção	66
4.3 Caracterização da descarga	70
4.3.1 Caracterização da descarga: primeira parte	70
4.3.2 Caracterização da descarga: segunda parte.....	78
4.4 Estudo da extração de ligantes por plasma	84
4.4.1 Extração da parafina de amostras compactadas em plasma. Primeira parte: configuração ânodo.....	84
4.4.1.1 Influência da temperatura.....	84
4.4.1.2 Influência da atmosfera	92
4.4.1.3 Mecanismos: extração em plasma X extração em forno resistivo	95
4.4.1.4 Influência do tempo de patamar.....	99
4.4.1.5 Influência da taxa de aquecimento	100
4.4.2 Extração da parafina de amostras compactadas em plasma. Segunda parte: configuração cátodo.....	101
4.4.3 Extração do polipropileno de amostras injetadas.....	106
4.4.3.1 Influência da temperatura e da atmosfera	106
4.4.3.2 Mecanismos na extração do polipropileno.....	111
4.5 PRÉ-SINTERIZAÇÃO	113
4.5.1 Comportamento dimensional durante o ciclo de pré-sinterização.....	113
4.5.2 Caracterização das amostras processadas	116
4.5.2.1 Pré-sinterização em forno resistivo.....	116
4.5.2.2 Pré-sinterização por plasma: Cátodo e ânodo de aço inoxidável	117

4.5.2.3	Pré-sinterização por plasma: Cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafita	123
4.6	SINTERIZAÇÃO	128
4.6.1	Densificação durante o ciclo de sinterização	128
4.6.2	Caracterização das amostras processadas	133
4.6.2.1	Sinterização em forno resistivo	133
4.6.2.2	Sinterização por plasma: Cátodo de grafita recoberto de tungstênio e ânodo de grafita	137
4.6.2.3	Sinterização por plasma: Cátodo de molibdênio e ânodo de grafita	144
4.6.3	Formação de filmes de diamante – adição de metano à mistura gasosa	153
4.6.3.1	Influência da temperatura de sinterização na formação do filme quando do uso de 0,5% de CH ₄ na mistura gasosa	154
4.6.3.2	Influência da quantidade de metano adicionada na formação do filme durante a sinterização	156
4.7	ANÁLISE DO TEOR DE CARBONO E DA SUA MANUTENÇÃO NO PROCESSAMENTO DE METAL DURO POR PLASMA	161
4.7.1	Teor de carbono dos pós WC, Co, sua mistura e após da adição do ligante.	161
4.7.2	Teor de carbono no processo de extração de ligantes	162
4.7.3	Teor do carbono na etapa de pré-sinterização	167
4.7.4	Teor de carbono no processo de sinterização do metal duro.....	170
4.7.5	Manutenção do teor de carbono no metal duro processado por plasma	172
	CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	174
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	176
	CAPITULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	177

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Etapas principais do processamento de componentes de metal duro WC-Co.....	4
Figura 2.2. Seção vertical através do diagrama ternário W-C-Co [39].	16
Figura 2.3. Propriedades mecânicas em função do teor de carbono – Fase eta-η e grafita livre.	17
Figura 2.4. Descarga de corrente contínua [75].....	20
Figura 2.5. Regiões luminescentes em função da posição entre os eletrodos em uma descarga luminescente.	21
Figura 2.6. Distribuição dos potenciais em cada região da descarga luminescente anormal [69].	22
Figura 2.7. Representação esquemática das colisões íons - átomo ou íons - molécula.	25
Figura 2.8. Esquema das interações plasma/superfície no cátodo. Interações superficiais.....	27
Figura 2.9. Esquema das interações plasma/superfície no cátodo. Interações internas.....	27
Figura 3.1. Desenho esquemático do reator de plasma.	35
Figura 3.2. Esquema da câmara do reator de plasma.....	36
Figura 3.3. Esquema da configuração cátodo-ânodo confinados. Posicionamento do metal duro no ânodo da descarga.	39
Figura 3.4. Configuração 1: cátodo e ânodo vertical.	41
Figura 3.5. Configuração tipo cátodo e ânodo horizontais.....	41
Figura 3.6. Fotografia da configuração 1 com cátodo e ânodo de aço inoxidável 304.....	43
Figura 3.7. Fotografia da configuração 1 com cátodo e ânodo de aço inoxidável e grafita.....	44
Figura 3.8. Cátodo de grafita recoberto com tungstênio.....	44
Figura 3.9. Evolução da construção do cátodo de molibdênio e a configuração molibdênio-grafita. (a) cátodos de Mo utilizados e (b) detalhe da configuração ânodo-cátodo.....	45
Figura 3.10. Esquema da base de encaixe para auxiliar a medição da massa, evitando manuseio direto da amostra.	51
Figura 4.1. Distribuição granulométrica do pó de Co.....	61
Figura 4.2. Distribuição granulométrica do pó de WC.....	61
Figura 4.3. Micrografia do pó de (a) WC, (b) Co e (c) WC-Co.....	62
Figura 4.4. Grânulos formados após da adição da parafina na mistura de pós de WC e Co.....	65
Figura 4.5. Evolução da mistura do pó com o ligante em função do torque.....	67
Figura 4.6. Características reológicas da massa injetável, com ligante PF-PP-AE.....	67
Figura 4.7. Fotografia de amostras injetadas.....	68
Figura 4.8. Amostras injetadas em forma de cone. Medidas em milímetros.....	68
Figura 4.9. Variação da temperatura em função a. do tempo de pulso ligado (Ton) para diversas pressões e b. da pressão na câmara para vários Ton. Atmosfera de H ₂ puro.	71
Figura 4.10. Variação da temperatura em função a. do tempo ligado da fonte (Ton) para diferentes pressões e b. da pressão na câmara para vários Ton. Atmosfera de Ar puro.....	72
Figura 4.11. Variação da temperatura em função a. do tempo de pulso ligado Ton para diversas pressões e b. da pressão na câmara para vários Ton. Atmosfera de 70Ar-30H ₂	74

Figura 4.12. Comparação da variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado para as atmosferas gasosas H ₂ , Ar e 70Ar-30H ₂ . Pressão na câmara de 10 Torr.	75
Figura 4.13. Comparação da variação da densidade de corrente em função do tempo de pulso ligado para as atmosferas gasosas H ₂ , Ar e 70Ar-30H ₂ . Pressão na câmara de 10 Torr.	76
Figura 4.14. Comparação da variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado quando usados fluxos de gases de 2 e 5 cm ³ /s. Atmosfera de 70Ar-30H ₂ e pressão de 10 Torr. ...	77
Figura 4.15. Análises químicas (microsonda do MEV) do metal duro utilizado na caracterização com um fluxo de a. 2 cm ³ /s. e b 5 cm ³ /s.	78
Figura 4.16. Variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado para distintos materiais. Pressão de 5 Torr e voltagem pico de 450 V.	79
Figura 4.17. Variação da temperatura em função da pressão na câmara, para diversas voltagens pico da fonte. Cátodo e ânodo de grafita.	81
Figura 4.18. Variação da temperatura em função da pressão na câmara para diversas voltagens pico da fonte. Cátodo de grafita recoberta com W e ânodo de grafita.	81
Figura 4.19. Variação da temperatura em função da pressão na câmara para diversas voltagens pico da fonte. Cátodo de Mo com geometria aberta e ânodo de grafita.	82
Figura 4.20. Variação da temperatura em função da pressão na câmara para diversas voltagens pico da fonte. Cátodo de Mo com geometria fechada e ânodo de grafita.	83
Figura 4.21. Perda de massa durante a extração da parafina no reator de plasma (atmosferas de H ₂ , Ar e Ar-30H ₂) e no forno resistivo (H ₂).	84
Figura 4.22. Resultados da análise térmica da parafina usando o DTA e TGA.	89
Figura 4.23. Fotografia de amostra durante a extração da parafina, detalhando as linhas de fluxo na saída da parafina líquida.	91
Figura 4.24. Análises de TGA (a) e DTA (b) para a parafina, em atmosferas de ar seco, argônio e nitrogênio.	93
Figura 4.25. Perda de massa nas extrações realizadas no forno a vácuo e comparadas com as realizadas no plasma e no forno sob fluxo de H ₂	95
Figura 4.26. Evolução da perda de massa em função do tempo na temperatura de 500 °C, em plasma e em forno resistivo, sob fluxo de hidrogênio.	100
Figura 4.27. Esquema da configuração utilizada quando foi usada a amostra de metal duro como cátodo da descarga.	102
Figura 4.28. Comparação da perda de massa durante a extração da parafina, quando usada a amostra como cátodo ou ânodo da descarga.	103
Figura 4.29. Fotografia de amostra processada no cátodo da descarga e detalhe da interfase entre a região que ocorreu arco e na que não ocorreu.	104
Figura 4.30. Micrografias de amostra processada no cátodo da descarga. a. região livre de micro-arcos e b. região com presença de micro-arcos.	104
Figura 4.31. Micrografia de amostra processada no cátodo da descarga. Detalhe da região com presença de micro-arcos e análise química (microsonda).	104

Figura 4.32. Evolução da perda de massa com a temperatura durante os ensaios de extração de polipropileno, no reator de plasma e no forno resistivo, usando distintas atmosferas.	106
Figura 4.33. Resultados da análise térmica do polipropileno usando o DTA e TGA (atmosfera de Ar). .	110
Figura 4.34. Comportamento dimensional do metal duro durante o processo de pré-sinterização: a. contração volumétrica e b. densidade relativa.	114
Figura 4.35. Fotografias de amostras pré-sinterizadas no forno resistivo	116
Figura 4.36. Micrografias da superfície de amostras pré-sinterizadas no forno resistivo.....	117
Figura 4.37. Fotografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de aço inoxidável 304.	118
Figura 4.38. Micrografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de aço inoxidável.	119
Figura 4.39. Disposição da amostra com respeito à descarga: regiões da amostra com e sem exposição à descarga.	120
Figura 4.40. Espectros de composição química de amostras pré-sinterizadas no plasma com cátodo e ânodo de aço inoxidável: (a) na base e (b) na superfície lateral da amostra.	120
Figura 4.41. Espectro e composição química da superfície lateral da amostra com camada homogênea de depósito. Pré-sinterização em plasma com cátodo e ânodo de aço inoxidável a 950 °C.	122
Figura 4.42. Fotografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafita.	123
Figura 4.43. Micrografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de aço inoxidável.	125
Figura 4.44. Densidade relativa do metal duro durante o processo de sinterização.	129
Figura 4.45. Parâmetro de densificação do metal duro durante o processo de sinterização.	130
Figura 4.46. Teor de carbono em amostras sinterizadas no forno resistivo e no reator de plasma.	131
Figura 4.47. Comportamento dimensional do metal duro durante o processo de sinterização por plasma com adição de 0,5% CH ₄	132
Figura 4.48. Fotografias de amostras sinterizadas no forno resistivo.	133
Figura 4.49. Micrografias na região interna de amostras sinterizadas no forno resistivo.....	134
Figura 4.50. Difrátogramas de raios-X do (a) interior e da (b) superfície de amostras sinterizadas no forno resistivo em distintas temperaturas.	135
Figura 4.51. (a) Fase eta (η) na microestrutura do metal duro com descarbonetação. Microscópio ótico, 275X. (b) Detalhe da fase eta (η), em microscópio eletrônico de varredura. Ataque: reagente de Murakami.	137
Figura 4.52. Fotografias de amostras sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita	138
Figura 4.53. Micrografias da superfície de amostras sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de grafita recoberto com tungstênio e ânodo de grafita	139

Figura 4.54. Micrografias de amostras sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita. Seção transversal para evidenciar a profundidade dos elementos depositados	140
Figura 4.55. Micrografias da região interna de amostras sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita.	141
Figura 4.56. Composição química da superfície lateral de amostras sinterizadas no plasma com configuração cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita em (a) 700 °C e (b) 1100 °C.....	142
Figura 4.57. Difratogramas de raios-X da superfície de amostras sinterizadas a diversas temperaturas no reator de plasma, usando cátodo de grafita-W e ânodo de grafita.....	143
Figura 4.58. Fotografias de amostras sinterizadas no reator de plasma usando cátodo de Mo e ânodo de grafita.....	144
Figura 4.59. Difratogramas da superfície de amostras sinterizadas (entre 950-1380 °C) no reator de plasma, usando cátodo de Mo e ânodo de grafita.	146
Figura 4.60. Micrografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de molibdênio e ânodo de grafita.	149
Figura 4.61. Caracterização microscópica da superfície de amostras sinterizadas no reator de plasma com cátodo de Mo e ânodo de grafita.....	150
Figura 4.62. Micrografia de um corte transversal de uma amostra pré-sinterizada (em 1100°C) no reator de plasma com cátodo de Mo e ânodo de grafite. Detalhe da camada formada e o surgimento de trincas na mesma.	151
Figura 4.63. Caracterização da evolução do depósito e da formação de filmes durante a sinterização por plasma com cátodo de Mo e ânodo de grafita.....	152
Figura 4.64. Evolução da microestrutura interna em amostras sinterizadas por plasma usando cátodo de Mo e ânodo de grafita.	153
Figura 4.65. Difratogramas da superfície de amostras sinterizadas a diferentes temperaturas com adição de 0,5 % de CH ₄	154
Figura 4.66. Micrografias da evolução do filme formado durante a sinterização no plasma, com adição de 0,5% CH ₄	156
Figura 4.67. Difratogramas das superfície de amostras sinterizadas a 1350°C com diferentes adições de CH ₄ (entre 0,3 e 3% em volume).	157
Figura 4.68. Morfologia dos diversos estágios na formação do filme de diamante.	159
Figura 4.69. Diagrama de Ellingham para a formação de metano e de monóxido e dióxido de carbono.	164
Figura 4.70. Perda de massa em função da temperatura de extração utilizando diversos materiais como eletrodos da descarga.....	167
Figura 4.71. Teor de carbono em amostras pré-sinterizadas no forno resistivo e no reator de plasma.	167
Figura 4.72. Perda de massa ao longo do ciclo de pré-sinterização realizada no plasma (diversos materiais utilizados como eletrodos) e no forno resistivo.	170
Figura 4.73. Teor de carbono em amostras sinterizadas no forno resistivo e no reator de plasma.	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Sistemas ligantes para obtenção de metal duro via MPI	9
Tabela 3.1. Valores dos parâmetros utilizados no processo de moagem/mistura	33
Tabela 3.2. Composição do aço inoxidável 304 utilizado como eletrodos [99].....	42
Tabela 3.3. Resumo dos testes realizados na etapa de pré-sinterização.	54
Tabela 4.1. Composição química do pó de WC usado neste trabalho [102].....	59
Tabela 4.2. Composição química do pó de Co usado neste trabalho [103].....	60
Tabela 4.3. Superfície específica dos pós de Co e WC.	63
Tabela 4.4. Resumo da caracterização dos pós de WC e Co e da sua mistura.....	64
Tabela 4.5. Densidades e fator de compactação de amostras obtidas via compactação*	66
Tabela 4.6. Extração da parafina no forno e no reator de plasma em função da temperatura. Valores médios da perda de massa e a diversas atmosferas.....	85
Tabela 4.7. Teor de carbono em amostras após da extração da parafina em ciclos tipo escada (até 600°C), realizada no forno e no reator de plasma, em distintas atmosferas *	86
Tabela 4.8. Parcela atribuída a cada fator na perda de massa total durante os ensaios de extração de parafina.	87
Tabela 4.9. Extração de parafina com ciclo simples: taxa de 5 °C/min, temperatura de 500°C por 30 min, em plasma e forno resistivo a diversas atmosferas	88
Tabela 4.10. Percentagens relativas de perda de massa durante a extração da parafina, por intervalos de temperatura	88
Tabela 4.11. Valores relativos e acumulativos da extração da parafina em função da temperatura.....	90
Tabela 4.12. Influência do tempo do patamar na extração da parafina no plasma de H ₂ a 300°C	99
Tabela 4.13. Perda de massa para distintas taxas de aquecimento.....	100
Tabela 4.14. Teor de carbono após extração do polipropileno em ciclos diretos (até 500°C), realizada no forno e no reator de plasma, em diversas atmosferas *.....	107
Tabela 4.15. Parcela atribuída a cada fator na perda de massa total durante os ensaios de extração. .	108
Tabela 4.16. Extração do polipropileno com ciclo simples: taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura de extração de 500°C por 30 min, em plasma e forno resistivo a diversas atmosferas	108
Tabela 4.17. Percentuais relativos da perda de massa do polipropileno em função da temperatura	109
Tabela 4.18. Valores relativos e acumulativos da extração do polipropileno em função da temperatura.	110
Tabela 4.19. Análises químicas obtidas por microsonda da superfície externa de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de aço inoxidável (sem formação de camada)	121

Tabela 4.20. Análise química obtidas por microsonda da superfície externa de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma usando cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafita a 850 °C (com formação de camada) *	126
Tabela 4.21. Teor de carbono no pó de WC, na mistura WC-10%Co e após a adição de ligantes.....	161
Tabela 4.22. Teor de carbono na extração de parafina em amostras compactadas – ciclo de escada-realizada no forno e no reator de plasma em diversas atmosferas	162
Tabela 4.23. Teor de carbono após extração de parafina em amostras compactadas – ciclo direto a 500°C- realizada no forno e no reator de plasma em diversas atmosferas.....	163
Tabela 4.24. Teor de carbono em amostras após a extração do polipropileno em ciclos diretos (até 500°C), realizada no forno e no reator de plasma em diversas atmosferas *	165
Tabela 4.25. Teor de carbono em amostras após a extração da parafina no plasma (ciclo escada – 500 °C), usando materiais distintos como cátodo	165
Tabela 4.26. Teor de carbono em amostras sinterizadas no plasma em 1350 °C, com adição de distintos teores de metano à mistura gasosa.....	172

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Amperes.
AE	Ácido esteárico
Ar	Argônio
BASF	Empresa Badische Anilin & Soda Fabrik
BET	Método de Brunauer-Emmet-Teller para medição da superfície específica dos pós.
CH ₄	Metano
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
CVD	Chemical Vapor Deposition
DLA	Descarga Luminescente Anormal
DSC	Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria de varredura diferencial
DTA	Differential Thermal Analysis – Análise térmico diferencial.
H ₂	Hidrogênio
LCM	Livre Caminho médio
mA/cm ²	Miliamperes por centímetro quadrado – unidade de densidade de corrente
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MPI	Moldagem de Pós por Injeção
PE	Polietileno
PF	Parafina
PEG	Polietileno-Glicol
PP	Polipropileno
PVD	Physical Vapor Deposition
sccm	Standard Centimeter Cubic per Minute.
TGA	Termogravimetric Analysis – Análise termogravimétrico.
Ton	Tempo de pulso ligado. Fonte de corrente contínua pulsada [10 -180µs].
WC	Carbeto de tungstênio
uma	Unidade de massa atômica
η	Fase eta, causada pela descarbonetação do metal duro.
γ	Coefficiente de emissão de elétrons secundários.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a utilização de plasma (descarga luminescente anormal de corrente contínua – DLA) para a extração de ligantes e a sinterização de metal duro, WC - 10% Co. A pesquisa iniciou-se com a obtenção de amostras de metal duro, através da compactação uniaxial em matriz e da moldagem por injeção. Objetivando a definição das diversas variáveis da descarga, foi realizada uma caracterização do processo de aquecimento por plasma. Desta forma, foram obtidas as condições necessárias para viabilizar os processos térmicos na obtenção do metal duro usando esta técnica. Também, foi estudada a viabilidade da extração de ligantes por plasma (parafina em compactados e polipropileno em injetados) através de medições de perda de massa, avaliando a influência dos parâmetros: temperatura e tempo da extração, mistura gasosa e taxa de aquecimento. Posteriormente foi estudada a sinterização em plasma (DLA) em diversos estágios da fase de aquecimento, até a temperatura de 1380 °C. A evolução microestrutural e estrutural do metal duro, em função da temperatura, foi estudada através do parâmetro de densificação, análises por microscopia ótica e eletrônica e difração de raios X. Concomitantemente, estudou-se o efeito da utilização de distintos materiais como cátodo e ânodo da descarga, bem como de distintas misturas gasosas. Observou-se a formação de filmes sobre o metal duro, devido ao depósito de átomos provenientes do cátodo (“sputtering”). Finalmente, foi medido o teor de carbono no metal duro durante o seu processamento, devido à possibilidade de descarbonetação. No processamento por plasma foi estudada a manutenção do teor de carbono estequiométrico usando uma mistura gasosa de Ar-H₂-CH₄. Nestes estudos constatou-se a formação de cristais de diamante na camada superficial do metal duro, concomitantemente a sua sinterização. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que a utilização de plasma (DLA) para o processamento térmico do metal duro, em um ciclo único, é viável e eficaz.

ABSTRACT

In this work the dewaxing/debinding and the sintering processes of hardmetals (WC-10%Co) were studied, using an abnormal glow discharge. Compacting and injection molding techniques were used in order to obtain the hardmetal samples. Plasma heating process was characterized. Several variables were defined to obtain the suitable conditions to hardmetals processing by plasma (abnormal glow discharge). Dewaxing and debinding processes were studied by means of mass loss measurements, assessing the influence of: temperature and extraction time, gas mixture and heating rate. Plasma sintering was studied in several steps of the heating stage until reaching 1380 °C. Microstructural and structural hardmetal evolution as a function of the process temperature was studied through densification parameter, SEM, optic microscopy and X-ray diffraction analysis. Simultaneously, it was studied the influence of the use of several materials as cathode and anode of the discharge as well as of different gases mixture on the sintering process. It was observed a thin film formation on the hardmetal caused by deposition of atoms sputtered from cathode during the plasma sintering process. Finally, the carbon content in hardmetals processing was measured in both resistance furnace and plasma reactor processing. During the later, the maintenance of stoichiometric carbon content using methane addition to gases mixture was studied. In this study, it was verified a diamond film formation on the hardmetal surface, simultaneously with the plasma sintering process.

As a conclusion of the this research, it can be said that the viability of hardmetals processing (thermal stages) within a unique cycle using abnormal glow discharge was demonstrated.

RESUMEN

En este trabajo fue estudiada la utilización y aplicación del plasma (descarga luminiscente anormal - DLA) en la extracción de aditivos poliméricos y en la sinterización del metal duro tipo WC-10%Co. La investigación se inició con la obtención de muestras de ensayo a través de la compactación uniaxial con matriz y de la técnica de moldaje por inyección. Con el objetivo de definir las diversas variables de la descarga, fue estudiado y caracterizado el proceso de calentamiento por plasma. De esta manera fueron definidas las mejores condiciones para ejecutar los procesos térmicos en el procesamiento de metal duro usando esta técnica. También fue estudiada la viabilidad de la extracción de aditivos poliméricos (parafina en muestras compactadas y polipropileno en las inyectadas) usando la tecnología de plasma. Con este fin, se realizaron mediciones de pérdida de masa y se evaluó la influencia de parámetros tales como: temperatura y tiempo de extracción, mezcla gaseosa y tasa de calentamiento. Posteriormente, fue estudiada la sinterización por plasma (DLA) en diversas etapas durante la fase de calentamiento, hasta una temperatura máxima de 1380 °C. Fue estudiada la evolución estructural y microestructural del metal duro en relación a la temperatura del proceso, por medio del parámetro de densificación, de análisis con microscopía óptica y electrónica y por la técnica de difracción de rayos-X. Al mismo tiempo, fue estudiado el efecto de la utilización de diversos materiales como cátodos y ánodos de la descarga, así como de varias mezclas gaseosas. Se observó la formación de películas en el metal duro, debido al depósito de átomos provenientes del cátodo ("sputtering"). Por último, fue medido el contenido de carbono en el metal duro durante su procesamiento, por causa de su posible descarbonización. En el proceso por plasma se estudió el mantenimiento del contenido de carbono estequiométrico usando una mezcla gaseosa de Ar-H₂-CH₄. En estos estudios se verificó la formación de cristales de diamante en la superficie del metal duro, simultáneamente al proceso de sinterización por plasma.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se concluye que el procesamiento por plasma es una técnica viable y eficaz para procesar térmicamente el metal duro en un único ciclo.

1 INTRODUÇÃO

O elevado desenvolvimento tecnológico ocorrido nas últimas décadas e a rapidez com que este ocorre, requer um alto desempenho dos materiais de engenharia e, em decorrência, impulsiona o desenvolvimento de técnicas de fabricação dos materiais e componentes. Por outro lado, o mercado exige uma elevada competitividade, produtividade, qualidade e economicidade destas técnicas de fabricação. Neste contexto, as técnicas da metalurgia do pó vêm tendo crescimento contínuo, pois possuem como características naturais a elevada produtividade e o baixo custo.

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

- ser um processo alternativo mais econômico quando da fabricação de grandes lotes de peças de alta precisão em série;
- ser, para muitos materiais, o único processo de fabricação tecnologicamente viável em função da microestrutura exigida ou das propriedades físicas e mecânicas do próprio material [1].

O metal duro é um exemplo desta última situação, com origem na década dos 20 e que até hoje se expande em todas suas aplicações [2-6].

As atuais tendências tecnológicas na produção do metal duro estão direcionadas à obtenção de componentes de geometria complexa via moldagem por injeção [7-9], ao refinamento do grão (ultrafinos e nano estruturas) [10-18], ao melhoramento dos revestimentos (mistura de métodos e de materiais) [18-25] e à redução de poluentes e de custos de produção [26].

De modo pioneiro, o uso da descarga luminescente anormal (DLA) para o processamento de materiais a partir do pó tem sido estudado no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Inicialmente, foram estudadas e desenvolvidas aplicações da DLA em tratamentos termoquímicos visando endurecimento superficial de materiais (nitretação, cementação e carbonitretação) [27-30]. Posteriormente, veio o desenvolvimento do processo de sinterização de materiais metálicos por plasma, no qual foi evidenciada a ativação no transporte de matéria [31-33]. Nestes estudos se identificaram algumas vantagens do processamento por plasma quando comparado com os processos tradicionais em fornos a vácuo ou com fluxo gasoso, tais como atmosferas mais puras devido à baixa pressão utilizada, economia de energia pela natureza do aquecimento e ausência de poluição ambiental [31, 34, 35]. Atualmente, uma série de estudos está sendo realizada, cujos resultados só propiciaram a ampliação do campo da tecnologia do plasma no processamento de materiais, não só de materiais particulados, mas também de outros materiais.

Neste contexto, e levando-se em conta às novas tendências no processamento do metal duro, vislumbrou-se a possibilidade de desenvolver um trabalho de caráter inédito para a realização, em um ciclo único, das etapas térmicas (extração de ligantes, pré-sinterização e sinterização) e de deposição de camadas envolvidas na obtenção do metal duro, utilizando uma descarga luminescente anormal.

De uma forma mais global, este trabalho fornecerá informações sobre a viabilidade do uso da descarga luminescente anormal para a remoção de aditivos orgânicos (ligantes e lubrificantes), a sinterização e a deposição de camadas, acoplados em um ciclo único.

Em função deste objetivo, foram realizados os seguintes estudos:

- Caracterização da descarga com ênfase no processo de aquecimento da amostra de metal duro (posicionada no ânodo), sendo usados como cátodos diversos materiais tais como aço inoxidável, grafita, molibdênio e grafita recoberta com tungstênio.
- Obtenção de amostras via moldagem de pós por injeção.
- Extração de ligantes – parafina para amostras compactadas e polipropileno em amostras injetadas.
- Pré-sinterização do metal duro usando distintos materiais como cátodos.
- Projeto e construção de configurações cátodo - ânodo com capacidade para trabalhar a altas temperaturas (1500 – 1600 °C).
- Sinterização e formação de camadas no metal duro.
- Identificação da(s) camada(s) depositada(s).
- Manutenção do teor de carbono durante o processamento de metal duro por plasma

A apresentação deste trabalho segue a divisão clássica dos trabalhos científicos: uma revisão bibliográfica concisa, uma descrição do procedimento experimental detalhando a metodologia e os materiais utilizados, uma apresentação dos resultados e a discussão pertinente de cada estudo realizado, uma enumeração das conclusões e, finalmente, as referências bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METAL DURO E METALURGIA DO PÓ

Os metais duros constituem um grupo de materiais conhecidos como compósitos sinterizados que associam fases duras (carbeto) com uma fase metálica. Como fase dura são utilizados carbeto de metais de transição dos grupos IV e VI da tabela periódica, sendo o mais usado o carbeto de tungstênio (WC); por outro lado, como fase ligante são utilizados os metais do grupo do ferro, sendo o cobalto (Co) o mais importante na manufatura do metal duro [36]. O processo de fabricação, as microestruturas e as propriedades dos metais duros tem sido amplamente estudados ao longo das várias décadas após a sua descoberta, chegando atualmente a nano-estruturas com revestimentos complexos que fazem deles materiais únicos para diversas aplicações [3, 4, 6, 37].

Os metais duros foram desenvolvidos na Alemanha por volta de 1920 por Karl Schröter, que transferiu sua tecnologia a Fried Krupp para produzi-los comercialmente. Estes surgiram como resposta à demanda de um material suficientemente resistente ao desgaste para matrizes utilizadas na manufatura de arames de tungstênio. Na primeira patente os metais duros consistiam em WC, como fase dura, e o Fe como fase ligante. Em uma segunda patente, Schröter utilizou o Co como metal ligante dando origem à composição de WC-Co. Esta é ainda hoje a mais importante do ponto de vista de quantidades comercialmente produzidas [3].

O metal duro é amplamente utilizado em aplicações onde se requer elevada dureza e resistência ao desgaste aliada à alta tenacidade, estabilidade térmica e dimensional, bem como, boa resistência à corrosão. Assim sendo, o metal duro WC-Co é utilizado como ferramenta de corte para metal, mineração, furação de rochas, furação de circuitos de computadores, matrizes para conformação de metais e aplicações onde as resistências ao desgaste e à corrosão são requeridas. Principalmente, são usados em operações de usinagem em cavaco descontínuo ou aqueles que não causam desgaste da ferramenta por formação de cratera [177, 38].

Em todas estas aplicações o metal duro tem sofrido uma contínua expansão em sua produção. O consumo anual mundial em 1930 foi de 10 toneladas; em 1935 de 100 toneladas; já nos começos de 1940 foi de 1000 toneladas, passando para 10.000 toneladas em 1960 até perto de 30.000 toneladas no presente [2, 19]. Em termos de seus componentes, o metal duro WC-Co é a principal aplicação do tungstênio (W) que corresponde a quase 60% de sua

produção [2]. Por outro lado, 15% do cobalto (Co) consumido no mundo (aproximadamente 3500 toneladas) são utilizadas na produção do metal duro [5].

No caso da fabricação do metal duro, a metalurgia do pó apresenta-se como uma técnica de fabricação muito eficaz e, além disso, indispensável para obtenção da microestrutura requerida no material. Isto porque não é possível produzi-lo por métodos de fundição devido à decomposição do carbeto de tungstênio em altas temperaturas [39]. O processamento de materiais a partir do pó permite o uso de diversas técnicas alternativas e o seu desenvolvimento está avançando continuamente na direção da otimização da microestrutura e da redução de custos de fabricação, envolvendo sólidos conhecimentos científicos e tecnológicos de engenharia e ciência dos materiais.

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO METAL DURO

Na Figura 2.1 apresenta-se um fluxograma do processo básico de fabricação de componentes de metal duro tipo WC-Co.

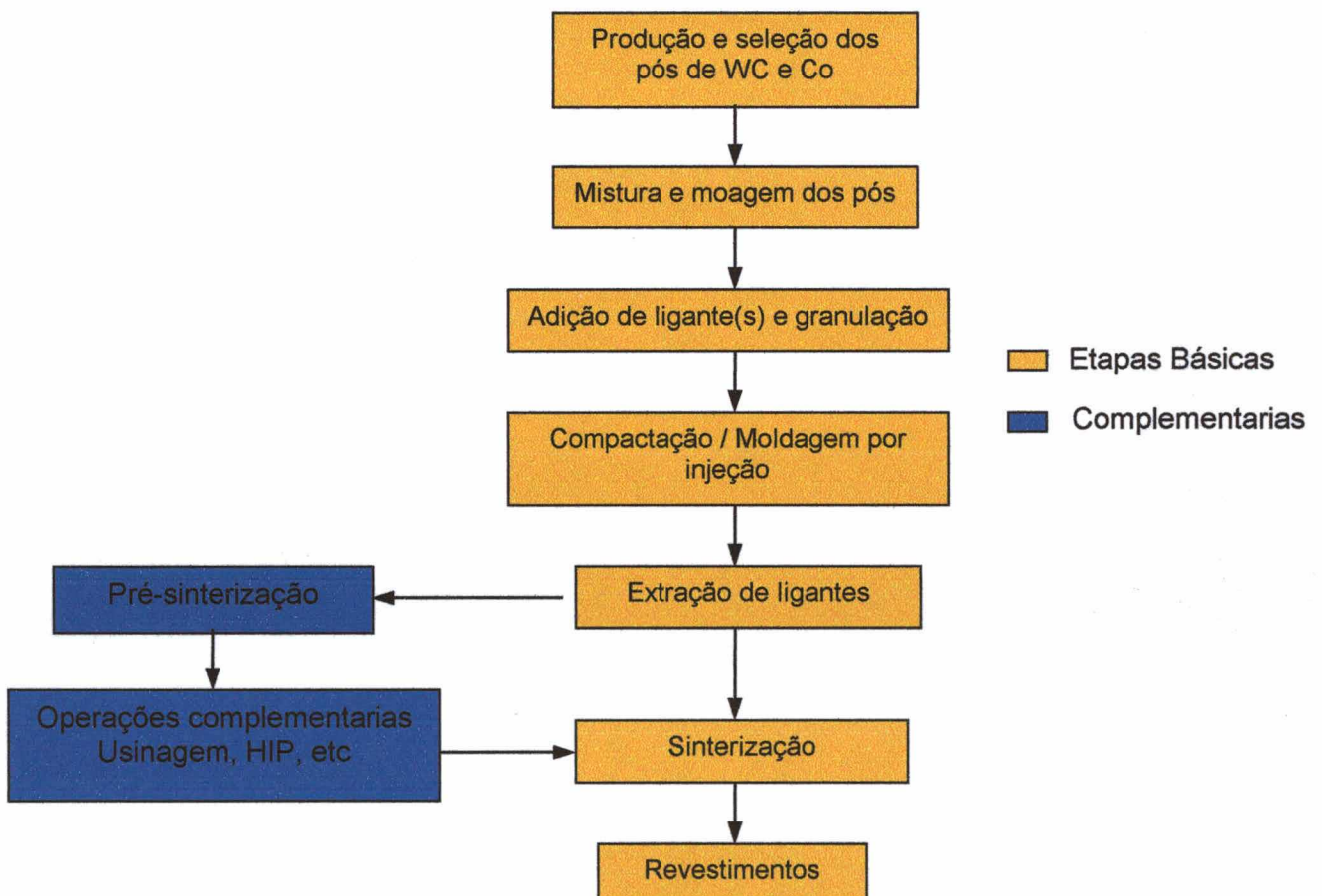


Figura 2.1. Etapas principais do processamento de componentes de metal duro WC-Co.

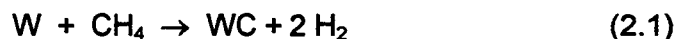
2.2.1 Obtenção dos pós de WC e Co

A primeira etapa para a produção do metal duro é a obtenção dos pós de WC e Co. Esta etapa é particularmente importante nas recentes tendências da indústria do metal duro em obter estruturas com tamanhos de grãos mais finos. Atualmente, estas estruturas podem ser obtidas através do uso de partículas de WC ultrafinas ou pela cominuição de partículas de tamanho mais grosseiro [40]. O termo de “ultrafino” não é implicitamente claro com respeito ao tamanho da partícula devido à falta de padronização da terminologia, mas pode ser encontrada no trabalho de Roebuck [41] uma aproximação bem racionalizada do uso correto desta terminologia.

Obtenção do pó de WC.

O método preferencial para produzir WC é a carbonetação do pó de W metálico, sendo este obtido pela redução de óxidos de W. Alternativamente, uma carbonetação direta dos óxidos de W pode ser realizada. Em ambos os casos, a matéria prima pode ser o ácido túngstico (H_2WO_4) ou os óxidos originados do paratungstato de amônia.

O processo de carbonetação tem como objetivo produzir WC estequiométrico com 6,13 %C em peso, ou com um pequeno excesso (0,01 a 0,03 %) de carbono livre. Este excesso procura evitar a formação da fase frágil η no produto final do metal duro a qual é indesejável pelas conseqüências negativas nas propriedades do metal duro (item 2.3). A carbonetação inicia-se com a mistura do W com o C puro, feita em moinhos de bolas, de atrito ou em “blenders” especiais. A temperatura de carbonetação varia entre 1200 e 1600 °C; quanto menor a temperatura, mais finos serão os pós obtidos [40]. A carbonetação é realizada em atmosfera de hidrogênio (H_2) que reage com o C para formar hidrocarbeto gasosos, que por sua vez reagem com o W para formar o WC:



Existem processos alternativos utilizados para a produção de WC, como exemplo cita-se três deles [42]:

- O primeiro, chamado de Menstruum, que forma WC dentro de um metal auxiliar fundido como níquel ou cobalto. O minério de W e o C são adicionados ao metal fundido e reagem em temperaturas próximas a 2000 °C;
- O segundo, igualmente emprega metais auxiliares em uma reação exotérmica. Neste, é feita uma redução de uma mistura de minério de W e óxido de Fe com Al metálico e, simultaneamente, é feita a carbonetação pela adição de carbeto de cálcio e carbono;
- O terceiro é utilizado para obtenção de WC de nano-grão (cristalitos de 20-30 nm) a partir de precursores organo-metálicos.

Obtenção do pó de Co.

O pó de Co metálico é obtido pela redução de seus óxidos com H_2 . Dentre os óxidos de Co, o mais utilizado é o chamado de heterogenite (óxidos negros) o qual contém, comumente, em torno de 70 % deste metal. As temperaturas típicas de redução oscilam entre 600 e 700 °C. De forma geral, quanto menor for a temperatura de redução, mais fino será o tamanho do pó [36, 39].

2.2.2 Mistura e moagem

Esta etapa é relevante no processamento do metal duro porque a homogeneidade microestrutural (dispersão das fases presentes) e a distribuição do tamanho de partícula do WC e do Co dependem diretamente do tipo de moagem e dos parâmetros da mistura [43]. industrialmente, esta etapa é realizada em moinhos de bolas ou de atrito, sendo o primeiro o mais utilizado. O segundo é considerado como moinho de alta energia, gerando mistura e moagem em espaços de tempo mais curtos em relação aos tempos necessários no moinho de bolas [3, 44].

A técnica e os parâmetros utilizados na mistura e na moagem dos pós, determinam a dispersão, o tamanho e a distribuição do tamanho das partículas do WC e do Co. Para o caso do moinho de bolas, os parâmetros levados em conta são velocidade de rotação, carga de elementos moedores (esferas de metal), distribuição de tamanho dos elementos moedores e carga do material a ser moído para que o tempo da moagem e a potência consumida na operação sejam mínimos [44, 45]. Para determinar a *velocidade de rotação* se aplicaram as leis da física relacionadas à cinemática e à dinâmica dos corpos, objetivando-se determinar as condições de operação para que o moinho funcione no seu máximo de eficiência. Do ponto de vista físico, um moinho é um equipamento que utiliza energia mecânica de movimento para triturar partículas do material a ser cominuído. A energia é utilizada em parte para romper as forças coesivas do material, além de ser consumida, também, na forma de energia térmica e sonora, devido ao atrito e aos impactos que ocorrem no interior do moinho. Obviamente, um moinho trabalhará no seu máximo de eficiência quando a energia utilizada para romper as forças coesivas for máxima e a energia transformada em calor e som for mínima. A literatura mostra [45] que a velocidade de rotação para obter um tempo de moagem mínimo deve estar em torno de 80 % do valor crítico ¹. Entretanto, este valor ainda não pode ser considerado como ótimo, pois deve-se minimizar ainda a potência consumida no impacto e no atrito entre os elementos moedores.

¹ O valor crítico corresponde àquela velocidade a partir da qual se inicia a centrifugação dos elementos moedores.

Ponderando estes outros fatores, obteve-se para a velocidade de rotação um valor que deveria oscilar entre 55 e 65 % do valor crítico.

Tipicamente, é adicionado no processo de mistura e moagem um líquido orgânico (álcool ou hexano) que é removido posteriormente por evaporação. A reação do O₂ presente no líquido, na atmosfera e nos pós, com o pó de WC, pode causar pequenas perdas de carbono durante esta etapa [39, 44].

2.2.3 Adição de parafina e compactação

Os pós ou as misturas dos pós, devem ser acondicionados para serem convertidos em peças pela técnica de conformação utilizada (compactação, moldagem por injeção ou extrusão).

Neste sentido, para o caso da *compactação*, um dos principais requisitos da mistura de pós é a boa escoabilidade, que deve ser suficientemente elevada para garantir o preenchimento uniforme da matriz. Quando a escoabilidade é muito baixa, surgem defeitos nos componentes compactados, principalmente, gradientes de densidade. Os defeitos gerados no preenchimento não se corrigem na compactação e, no caso do metal duro, se agravam durante a sinterização [46]. Devido às características dos pós de WC e Co, estes não apresentam escoabilidade suficiente e, por isso, a mistura destes deve ser granulada. Na granulação, um número grande de partículas pequenas forma um grânulo que, para efeito de escoabilidade, comporta-se como uma partícula grande. Os grânulos devem permanecer intactos durante o manuseio e o enchimento da matriz, mas devem, necessariamente, ser destruídos pela pressão de compactação. Para a granulação da mistura de pós de WC-Co, é adicionada parafina em quantidades de 1,5 e 2,0 % em massa.

Na *compactação*, a massa é densificada até um certo valor de densidade, chamado de densidade a verde, cujo valor obtido depende da pressão aplicada e da conformabilidade ou compressibilidade dos pós. A *compactação a frio*, é feita em matrizes cuja cavidade tem a geometria final desejada, mas com dimensões maiores do que as finais, prevendo a retração que ocorre na sinterização. Quando são necessárias grandes quantidades de compactados de um tamanho, estes são compactados em prensas automáticas para controlar as dimensões na linha de produção. As pressões são relativamente baixas, normalmente na ordem de 50-150 MPa. Pressões maiores que estas tem pouco efeito para uma densificação mais alta, além disso, aumentam o desgaste do ferramental de compactação e aumentam a força necessária para a extração, podendo levar a defeitos como trincas, no compactado verde. Pressões menores causam maiores contrações na sinterização, aumentando o risco de distorção e maior porosidade residual na peça [3].

Existem outros métodos de compactação. Um deles é a compactação a quente em moldes de grafita. Este é usado geralmente para componentes de tamanho maior, nos quais o fato de precisar um novo molde para cada compactado é economicamente tolerável, devido ao maior valor agregado do componente [4]. Outro método usado para peças maiores é a compactação isostática, onde os pós são colocados em uma forma flexível que está suspensa em líquido em uma câmara de pressão (vaso de pressão). Aplica-se pressão sobre o líquido, compactando o pó apropriadamente. Este sistema tem vantagens para peças grandes, pois a pressão atuante é igual em todas as direções.

2.2.4 Adição de ligantes e moldagem por injeção

A moldagem de pós por injeção (MPI) é um processo que mistura uma quantidade de pó com um polímero para formar uma massa (“feedstock”) que pode ser moldada usando a técnica de injeção [47]. Após a moldagem, o polímero (ligante) é extraído e o pó sinterizado. Devido às características únicas e as vantagens econômicas para a obtenção de geometrias complexas, a MPI é considerada uma técnica superior a outras técnicas de fabricação do metal duro tais como a compactação em matriz ou isostática. A primeira, geralmente, é limitada à produção de componentes com formas mais simples e de baixa relação de aspecto. Por sua vez, a compactação isostática, a frio ou quente, pode ser utilizada para a produção de formas mais complexas, mas é uma técnica custosa para uma produção em grande escala [48, 49]. Embora a MPI tenha sido estudada desde a década de 80, somente tem sido aplicada industrialmente para obtenção de metal duro nos últimos anos e poucos detalhes práticos de cada etapa do processo estão disponíveis na literatura.

De forma geral, pode-se dizer que a MPI consiste em quatro etapas: formação da massa de injeção, moldagem por injeção, remoção de ligantes e sinterização.

Massa injetável (“feedstock”).

Para uma adequada formulação da massa de injeção deve se levar em conta as características dos pós, as propriedades do sistema ligante e a interação entre estes. Os pós de WC e Co utilizados na MPI são basicamente os mesmos que os usados nas técnicas de compactação em matriz e, conforme visto acima, seguindo a tendência ao uso de pós com tamanhos menores. Com relação ao *sistema ligante*, o primeiro requisito é baixar suficientemente a viscosidade da massa de injeção para permitir um adequado fluxo e o enchimento da cavidade do molde. Um segundo requisito é gerar uma “ponte” entre pó e o ligante, evitando a separação entre eles que pode deteriorar as propriedades da massa de injeção, causando aglomeração e heterogeneidades na densidade a verde. Esta separação

pode ser evitada garantindo-se a molhabilidade da superfície do pó pelo ligante, gerando uma boa adesão entre eles. Ainda, um terceiro requisito, é facilitar a remoção do ligante adicionado, mantendo a geometria do componente durante o processo [50]. Para satisfazer estes requisitos, é clara a necessidade da formulação de um sistema de ligante multicomponente no qual existe um componente principal que baixa a viscosidade, um componente que atua como surfactante (criando pontes pó-ligante) e outro componente chamado de “esqueleto”, para ajudar a reter a forma do componente. Na literatura são mencionados alguns sistemas ligantes que foram resumidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Sistemas ligantes para obtenção de metal duro via MPI

Componente Principal	Componente “esqueleto”	Surfactante	Referência
Parafina (PF)	Polipropileno (PP) Polietileno (PE)	Ácido mirístico, esteárico e benico.	[51]
Polietileno Glicol (PEG)	Polimetil metacrilato (PMMA) + copolímero acetal e Etileno- Vinil-Acetal (EVA)	Glicerol, estearato sorbitan e ácido esteárico	[51, 52]
Água com alumina e nitrato de silício	**	**	[52]
Basf- Poliacetal.	**	**	[53]
Parafina Montan Ester	Polietileno de baixa densidade (PEBD)	Hidrocarboneto sintético	[49]
Parafina Montan Ester	Poli Vinil Acetileno (PVA) + agente gelante	**	[48]

** Não especificado

Moldagem por injeção.

Os equipamentos para a moldagem de pós são similares aos usados na tradicional moldagem por injeção de polímeros. A maior diferença é que, no caso da MPI, a cavidade dos moldes utilizados na injeção de pós têm tamanho maior, devido à contração dimensional que ocorre durante a sinterização. Uma abordagem mais ampla pode ser encontrada nas seguintes referências [47, 54, 55].

2.2.5 Remoção de ligantes

Os ligantes adicionados aos pós devem ser extraídos após a conformação dos componentes (“shaping”). A sua única função é viabilizar a conformação dos pós, ou seja a obtenção de componentes livres de defeitos, o que implica em conferir-lhes resistência a verde suficiente para extraí-los da matriz de compactação (ou injeção) e, permitir o seu manuseio enquanto não sinterizados. A extração deve ser realizada antes da sinterização do material e, portanto, a técnica particularmente utilizada influencia as características finais do material. Surge, desta forma, na extração dos ligantes, o compromisso de realizar uma remoção total em curto tempo, viabilizando sua aplicabilidade, minimizando o impacto sobre o material, e evitando defeitos na peça final.

Existem diversas técnicas de extração (ou remoção), dependendo do tipo de ligante adicionado. As principais são [47, 56, 57, 34]:

- Extração térmica;
- Extração com solvente;
- Extração catalítica;
- Extração em leito poroso e,
- recentemente, extração em plasma, desenvolvida no LabMat / UFSC.

Extração térmica.

É o principal método de extração de ligantes, no qual o material é aquecido e o ligante é removido por degradação, evaporação ou por extração líquida (leito poroso). Quando a temperatura aumenta, o componente, geralmente a parafina, pode ser decomposta em espécies de baixo peso molecular (como água, metano, dióxido de carbono e/ou monóxido de carbono) e, subseqüentemente, removida pela difusão ou permeação.

Extração líquida. Uma variante da extração térmica, conhecida como de *leito poroso*, consiste no aquecimento até o ponto de fusão do material permitindo o fluxo para o exterior devido à ação capilar, sendo esta força motriz fornecida por um substrato poroso [57].

Extração em forma de vapor. O ligante pode ser retirado já na fase gasosa, seja à pressão atmosférica, usando a infiltração (permeação) através dos poros, ou sob vácuo, usando a difusão através dos poros. A diferença entre difusão e permeação depende da pressão de vapor do ligante, a qual determina a facilidade do fluxo gasoso através dos poros entre as partículas. A difusão ocorre a vácuo enquanto que a permeação ocorre a pressão atmosférica, sendo a principal diferença o livre caminho médio das moléculas do vapor do ligante, ou seja, a distância que as partículas do vapor do ligante conseguem percorrer antes de sofrerem uma colisão. No processo por difusão as colisões ocorrem, principalmente, com a

estrutura porosa, enquanto que no processo por permeação ocorrem com as moléculas dos gases da atmosfera [56, 58].

Extração a vácuo. Estudos demonstraram que a utilização deste método permite extrações de parafina com alta eficiência, baseando-se no fato que as ceras de parafina tem altas pressões de vapor em temperaturas suficientemente baixas e que a decomposição térmica ou “craqueamento” não ocorre. Finn [59] mostra que várias parafinas (cadeias entre 1 e 29 átomos de carbono) evaporam a temperaturas inferiores a 200 °C quando as pressões de trabalho são menores de 13,33 Pa (0,1 Torr; 0,133 mbar). Os primeiros fomos a vácuo que foram desenvolvidos para a extração de ligantes e para a sinterização de ferramentas de metal duro, evaporavam a parafina para ser condensada nas paredes do fomo, resfriadas com água. Posteriormente, foram desenvolvidos fomos no qual um gás inerte, argônio ou nitrogênio, fluía sobre as ferramentas e arrastava a parafina para um coletor onde era resfriada e condensada. Quando surgiu a moldagem de pós por injeção como processo alternativo, as quantidades e os tipos de ligantes aumentaram e, da mesma forma, complexos sistemas de coleção da parafina foram criados. Sempre é evitada a quebra das moléculas mais pesadas pois elas reagem com o óleo da bomba, causando danos no sistema de bombeamento. Assim sendo, surgiram algumas alternativas como o uso de uma bomba com injetor de óleo, que faz circular este evitando o alto contato com os produtos da extração [59].

Alguns mecanismos e modelos propostos para a extração térmica podem ser encontrados nas referências [47, 56, 59]

Extração em Solvente.

Neste método o material injetado é imerso em um fluido que dissolve, pelo menos, um componente do ligante, permitindo a abertura da estrutura porosa para uma posterior extração do ligante remanescente. No entanto, é usual uma exposição prévia do componente ao vapor do solvente, facilitando uma saída mais gradativa do ligante [47]. Os solventes usados dependem da natureza do componente do ligante a ser extraído, sendo utilizados hexano, heptano, octano, tetracloreto de carbono e água entre outros.

Extração supercrítica.

É uma variante da anterior, na qual o solvente é pressurizado excedendo a condição crítica, onde a fase líquida e gasosa são indistinguíveis. Entre as substâncias utilizadas o mais usado é o CO₂ por ter boas propriedades de dissolução de produtos orgânicos de baixo peso molecular.

Extração catalítica.

É um processo híbrido entre a extração em solvente e a térmica, no qual adiciona-se um catalisador à atmosfera que ajuda à depolimerização. Este tipo de extração foi desenvolvido pela BASF [53] no qual é utilizado o copolímero poliacético (polioximetileno – POM) como ligante; após a injeção, este é depolimerizado pela catálise em meio ácido gasoso. A temperatura do processo é inferior ao ponto de amolecimento do ligante para conseguir a retenção de forma do material.

Extração por plasma.

De forma pioneira o Labmat na Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, tem desenvolvido esta técnica como uma alternativa para a extração de ligantes, abrangendo uma gama de materiais compactados e injetados. Neste tipo de extração é utilizada uma descarga luminescente anormal, na qual ocorre o aquecimento sob uma atmosfera reativa, onde partículas neutras, íons, elétrons e radicais reagem química e fisicamente com o ligante a ser extraído. Dependendo do posicionamento da peça (cátodo ou ânodo), o componente pode estar exposto a um forte bombardeamento de partículas neutras e íons (caso posicionado no cátodo) ou de elétrons (caso posicionado no ânodo) que, além de ativar certos mecanismos na extração, podem causar a quebra das moléculas dos ligantes a serem extraídos. Este último fato é de grande relevância pois, utilizando os parâmetros adequados no processamento, podem ser evitadas complexas instalações para a coleção de ligantes. Este tipo de extração é objeto de estudo neste trabalho. Resultados de estudos e avanços recentes sobre extração por plasma, incluindo sua aplicação no processamento do metal duro (item 4.5), podem ser encontradas nas publicações da equipe do LabMat [34, 35, 60].

2.2.6 Pré-sinterização

Dentro das diversas etapas seguidas no processamento do metal duro, a pré-sinterização aparece como processo opcional, realizado após a extração do ligante. Esta etapa de pré-sinterização tem como objetivo conseguir uma resistência mecânica suficiente para a realização de operações complementares de usinagem, quando é necessário, para obter a forma final do componente desejado. Dependendo de cada caso, a temperatura de pré-sinterização pode variar entre 700 e 1100°C, e pode ser utilizada atmosfera de H₂ ou vácuo.

2.2.7 Sinterização

Provavelmente a etapa mais crítica na obtenção de metal duro é a sinterização. Nesta, o compactado adquire a sua resistência final pela formação de continuidade de matéria entre as partículas. Neste sentido, os mecanismos de transporte de matéria responsáveis da formação desta continuidade são ativados termicamente, reduzindo o excesso de energia livre do sistema. No caso do metal duro, os mecanismos de transporte de matéria ocorrem na fase sólida e na fase líquida, esta última formada pela difusão de W e C no Co causando o surgimento de um eutético.

A sinterização está baseada, como foi mencionado acima, na *redução da energia livre do sistema*. Sob o ponto de vista termodinâmico, o compactado verde é um conjunto de partículas que constituem um sistema com grande excesso de energia livre. Esta se encontra na superfície livre e nos defeitos cristalinos das partículas de pó. Quando o transporte de massa é ativado termicamente, este reduz gradativamente o excesso de energia livre pela redução da superfície livre e dos defeitos. Os *mecanismos de transporte*, responsáveis pela sinterização podem ser divididos em [3, 46, 61]:

- Movimento coletivo (escoamento plástico ou viscoso / fase líquida e rotação de partículas);
- Movimento individual de átomos ou íons (evaporação e recondensação, difusão volumétrica e difusão ao longo de defeitos superficiais e de linha).

O mecanismo de transporte predominante, depende do sistema particular (composição química) e da temperatura de sinterização.

No metal duro quando a redução da superfície livre é ativada, dois processos concorrentes ocorrem [40]:

- Densificação, na qual a interfase gás-sólido é substituída pela interfase sólido-sólido ou sólido-líquido.
- Crescimento do grão de WC, no qual decresce a interfase sólido-sólido ou sólido-líquido, pela formação de interfaces prismáticas de baixa energia.

A *sinterização do metal duro* está baseada nos mecanismos associados ao surgimento da fase líquida, tais como o rearranjo das partículas sólidas, a dissolução e reprecipitação de átomos e o crescimento dos grãos de WC [46, 63]. No entanto, uma acentuada densificação ocorre pela difusão durante a sinterização em estado sólido. Por exemplo, quando utilizadas partículas ultrafinas, a densificação em estado sólido atinge 90% da densidade teórica (abaixo de 1280 °C) [40].

Para uma favorável cinética da sinterização com fase líquida, são de fundamental importância fatores como molhabilidade, solubilidade e teor de C [62, 63]. Para o metal duro

tipo WC-Co a ligação química entre seus componentes é favorável, o que resulta em uma energia livre de interface muito baixa, próxima da molhabilidade perfeita, e uma adesão muito boa no estado sólido. O ângulo de molhamento (contato) do Co no WC é aproximadamente zero e o espalhamento ocorre rapidamente, independente do grau de vácuo ou do tipo de atmosfera inerte usada [64]. Com respeito à solubilidade do W no Co, esta é dependente do teor de C, onde altas quantidades de W são dissolvidas no Co com teores baixos de C e vice-versa [65].

Na prática, a sinterização do metal duro é feita sob atmosfera de H_2 , que permite o controle dinâmico da composição, ou a vácuo, que permite o controle na composição pela atenuação da cinética de reações [6]. Este último é predominante em nível industrial, devido ao crescente desenvolvimento dos fornos e a conseqüente redução de custos de operação, que algumas vezes chegam a ser menores que os custos em fornos de H_2 .

2.2.8 Revestimentos do metal duro

Buscando melhorar as propriedades do metal duro, as técnicas de revestimentos evoluíram e na década dos 50 surgiram as primeiras aplicações dos processos de CVD (Chemical Vapor Deposition) neste campo. Mais recentemente, a tecnologia de PVD (Physical Vapor Deposition) foi introduzida para estes fins [38]. De forma geral, o metal duro revestido se compõe de uma base de metal duro, sobre a qual se aplica uma ou mais camadas finas, duras, resistentes à abrasão e de fina granulometria, de um material composto de carbeto (TiC, HfC, ZrC), de nitretos (TiN, c-BN, HfN, ZrC), de carbonitretos (TiCN), de óxidos (Al_2O_3) ou de diamante. Estes revestimentos permitem um aumento substancial da vida das ferramentas de metal duro.

Os revestimentos mais usados são os seguintes:

- Carбето de Titânio (TiC). Tem um menor coeficiente de atrito que os outros carbeto. A redução do atrito e o baixo coeficiente de condutibilidade térmica da camada de revestimento, produzem temperaturas mais baixas no gume e com isto, simultaneamente, diminuem a difusão entre os materiais da ferramenta e da peça. Ocorre assim menor desgaste, tanto por abrasão como por difusão.
- Nitreto de Titânio (TiN). É quimicamente mais estável de que o TiC, ou seja, tem menor tendência a fenômenos de difusão com aços. Assim, há menor desgaste por formação de crateras na face, mas a aderência de TiN sobre o material de base não é muito boa.
- Al_2O_3 . Caracteriza-se pela alta dureza a quente, resistência à ataques químicos e à oxidação, mesmo em altas temperaturas. Tem, então, ótima resistência contra a

formação de cratera. Tem como desvantagens a pouca resistência aos choques térmicos, fragilidade e aderência limitada sobre bases de metal duro [38].

Na última década têm surgido novas tendências com respeito aos materiais e ao tipo de processamento utilizado no revestimento do metal duro. Particularmente importante tem sido o uso do diamante e do nitreto de boro [66, 67] como materiais super-duros e o uso de revestimentos de multicamadas nano-estruturais [19, 20].

Filmes de diamante em metais duros

As excelentes propriedades mecânicas do diamante, principalmente sua extrema dureza e sua resistência ao desgaste, fazem dele um material ideal de revestimento para ferramentas de metal duro. Comprovadamente, sua utilização para este fim favorece um incremento na vida útil das ferramentas durante as operações de usinagem, perfuração e moagem [21]. As principais considerações para o desenvolvimento e a produção de revestimentos de alta qualidade de diamante são [22]:

- Escolha de um apropriado substrato de metal duro, sobretudo, para uma adaptação ao processo de revestimento (baixo teor de cobalto, saturação de carbono, etc).
- Aplicação de um pré-tratamento à superfície do metal duro (barreira de difusão, rugosidade da superfície, etc) prévio ao processo de revestimento de diamante.
- Escolha dos parâmetros ótimos para a deposição do diamante.
- Seleção de um método econômico para o revestimento que permita alta reprodutibilidade e flexibilidade nos parâmetros de crescimento do diamante.

Composição do metal duro. Os depósitos de diamante reportados na literatura têm uma razoável adesão aos metais duros com relativamente baixos teores de Co. Este deve ser reduzido o máximo possível para evitar diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre o metal duro e o revestimento de diamante. Devido ao baixíssimo coeficiente de expansão térmica do diamante, é preciso evitar esforços compressivos durante o revestimento, que possam causar a formação de flocos de diamante e, portanto, baixas forças de ligação na interface. Por outro lado, os esforços de tensão que ocorrem podem causar relaxação e a conseqüente formação de trincas no revestimento.

A *alta pressão de vapor do Co* causa vários efeitos sobre o depósito. O primeiro é que a presença de Co na superfície pode ocasionar a formação de uma fase rica em carbono sem ser diamante, que causa uma diminuição na adesão do diamante depositado posteriormente. Além disso, o carbono depositado pode influir na nucleação do diamante. Um segundo efeito é que a migração do Co leva à formação de gotas (drops) deste na superfície do substrato e sobre o depósito de diamante. Para reduzir a pressão de vapor e a migração do Co podem ser

realizados vários pré-tratamentos superficiais: ataque da fase ligante rica em Co, deposição de camadas intermediárias ou a fixação do Co formando compostos estáveis.

Finalmente, existem diversos métodos para gerar revestimentos em diamante, entre os quais se encontram: filamento quente, PACVD (Plasma-assisted chemical vapour deposition) e descargas de plasma sob regime de arco e microondas [21].

2.3 MANUTENÇÃO DO TEOR DE CARBONO

No processamento para obtenção de componentes de metal duro podem ocorrer mudanças na sua microestrutura, resultantes da variação do teor de C da composição estequiométrica. Conseqüentemente, as propriedades destes materiais variam em diferentes proporções, dependendo se o teor de carbono está acima ou abaixo da composição estequiométrica do WC.

Para uma abordagem quantitativa é mostrado na Figura 2.2 uma seção vertical do diagrama ternário W-C-Co (alguns diagramas ternários podem ser encontrados na referência [39]), chamando atenção para a região bifásica, onde coexistem o WC e a fase ligante (solução sólida de Co com W e C) chamada de fase β . Esta região é muito estreita em relação ao teor de C, mostrando que uma pequena variação deste causará uma mudança de região e, conseqüentemente, originará o surgimento de novas fases.

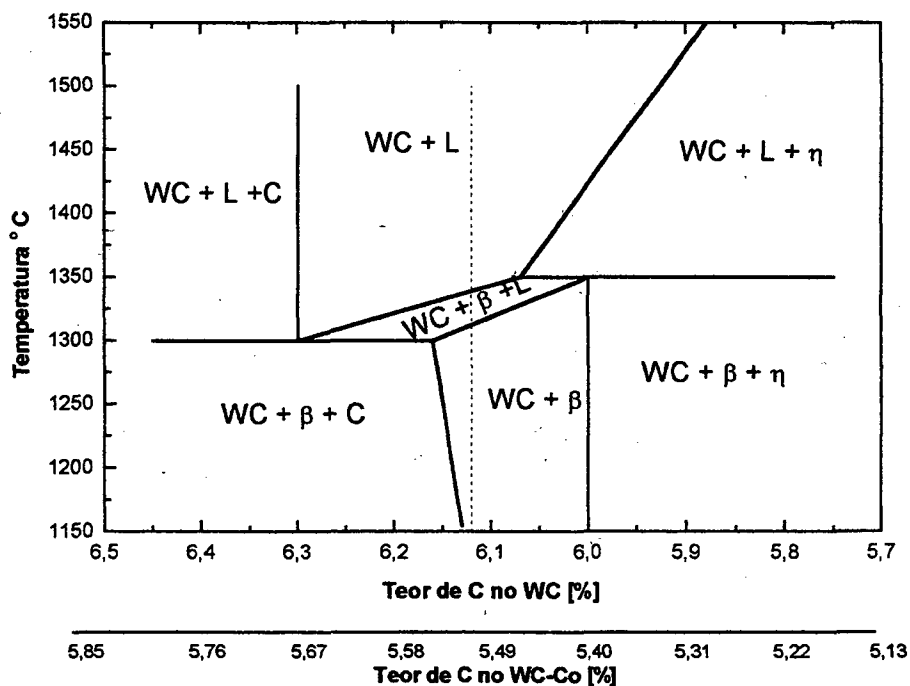


Figura 2.2. Seção vertical através do diagrama ternário W-C-Co [39].

Assim sendo, um excesso de C resulta na aparição de grafita livre e uma deficiência causa a aparição do carbeto complexo conhecido como fase η na forma de $M_{12}C$ ou M_6C (M sendo W e Co). Cada uma destas fases afeta, em diferente proporção, as propriedades mecânicas do metal duro, se comparadas com as obtidas com o teor de C correto. Se houver um excesso de C em relação ao limite de solubilidade, forma-se grafita livre, ativando o crescimento de grão WC e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição na dureza e na resistência à ruptura transversal. Quando o excesso de C é grande, a grafita precipita em agregados formando pontos fracos no material, causando um decréscimo acentuado, tanto na dureza quanto na resistência à ruptura transversal. Se ocorrer falta de C será formada a fase frágil η , causando uma queda abrupta na resistência à ruptura transversal e um leve aumento na dureza. Geralmente a ocorrência da grafita livre é melhor tolerada do que a fase η [39]. A Figura 2.3 mostra a dependência da dureza e da resistência à ruptura por flexão em função do teor de carbono, para um metal duro com composição WC-10 %Co.

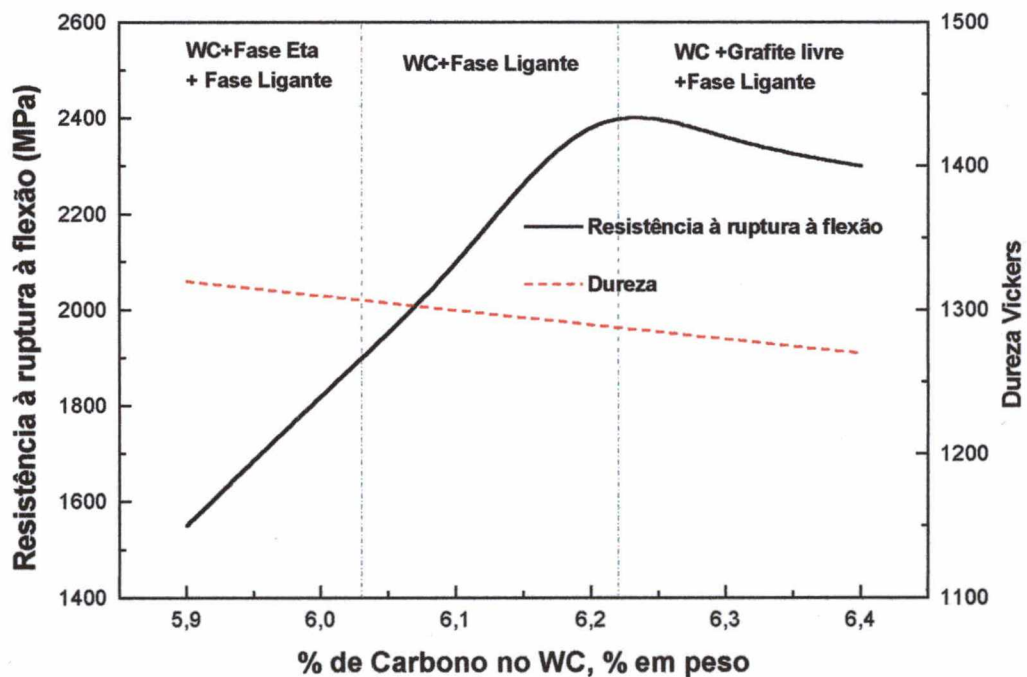


Figura 2.3. Propriedades mecânicas em função do teor de carbono – Fase η e grafita livre.

Formação da fase η no metal duro

Conforme visto, a descarbonetação da fase β (Co-W-C) incrementa a solubilidade de W e resulta na dissolução dos grãos de WC, culminando com a formação da fase η . Esta sensibilidade do WC à perda de carbono é conseqüência da sua baixa energia de formação

($\Delta G = -37,7$ kJ/mol), se comparada com a da fase η , $\Delta G (M_6C) = -77,2$ kJ/mol e $\Delta G (M_{12}C) = -130$ kJ/mol [68]. Como a formação da fase η é causada pela descarbonetação a partir da atmosfera circundante, a sua formação inicia na superfície e se propaga para o interior da amostra, rodeando os grãos de WC e, portanto, o excesso de carbono deve difundir-se por grandes distâncias. O crescimento inicial da fase η nos contornos de grão do WC é atribuído à difusão mais rápida do C nos contornos do WC se comparado à difusão volumétrica. O crescimento da fase η cessa logo que esta difusão é restrita, ou quando o Co disponível é consumido. O rápido crescimento da fase η em substratos com maior teor de Co é atribuído à maior difusão do C no Co quando comparado com o W.

Existem, provavelmente, só duas estruturas de fase η , $M_{12}C$ e M_6C , que são fases cúbicas com 104 e 112 átomos de C respectivamente. A transformação de M_6C em $M_{12}C$ pode ser explicada pelo alargamento de sua célula unitária, pois estas estruturas só diferem pela posição dos átomos de C. No caso do M_6C , encontram-se em 1300 °C duas formas, Co_2W_4C e Co_3W_3C , enquanto a $M_{12}C$ é estável na forma Co_6W_6C . A fase η na forma M_6C , forma-se durante a sinterização e permanece até a temperatura ambiente se o WC contém menos que 6 % em peso de C (o teor estequiométrico de C no WC é 6,13 % em peso). Se o carbono está entre 6 e 6,06 % em peso, a fase η ocorrerá em equilíbrio dentro de uma estreita faixa de temperatura e pode ser mantida à temperatura ambiente só por resfriamento rápido. Durante a sinterização a 1400 °C a fase η precipitará quando o teor de C diminuir em 0,11 % em peso no WC e quando o W dissolvido na fase ligante exceda 11 % em peso [68].

2.4 PLASMA: DESCARGAS ELÉTRICAS

Pode-se definir o plasma como um sistema de elétrons livres, íons e átomos neutros. Tal sistema é eletricamente neutro em escala macroscópica, ou seja, contém um número de partículas de carga positiva igual ao número de partículas carregadas negativamente [69]. As propriedades dos plasmas, em particular, dos gerados em descargas elétricas, têm sido exploradas para aplicações tecnológicas [95]. Neste último aspecto concentra-se o trabalho aqui desenvolvido, visando a utilização das características próprias do plasma pouco ionizado gerado pela descarga luminescente anormal para o processamento do metal duro WC-Co. Neste contexto, o presente item descreverá, de forma sucinta, o desenvolvimento histórico e os fundamentos teóricos do plasma, a descarga elétrica, suas características e propriedades. Ainda, serão descritos os mecanismos de manutenção da descarga e as subseqüentes interações entre as partículas do gás e os elétrons energéticos

2.4.1 Desenvolvimento histórico

Em nosso planeta, o meio que assemelha-se a um plasma ideal é um gás parcialmente ionizado. Este meio se introduz à experiência pré-histórica da humanidade em forma de fogo, de raios e de auroras boreais. A identificação de um meio criado por descargas elétricas em gases como quarto estado da matéria, foi dado por William Crookes em 1879. Na época já era obvio que se precisava de condições especiais para gerar plasma, dadas as características de nosso denso e frio planeta. Quando técnicas de vácuo e de fabricação de geradores elétricos foram desenvolvidas, a ponto de se obter descargas elétricas relativamente estáveis, estudos de descargas elétricas foram iniciados. Desta maneira, no ano 1923 I. Langmuir desenvolveu a teoria básica de um gás ionizado e deu ao meio o nome de "Plasma" ¹.

Ao mesmo tempo, astrofísicos tornaram-se atentos da importância da matéria ionizada nos processos do espaço externo, como na superfície do sol, na superfície das estrelas, e o espaço interplanetário e interestelar. Assim, em 1929, F. Houtermanns e R. Atkinson sugeriram que a principal fonte de energia das estrelas era a fusão nuclear dentro do núcleo. Por outro lado, os geofísicos estudaram a dinâmica da ionosfera e, mais recentemente, inumeráveis estudos e pesquisas têm explorado as possibilidades tecnológicas do plasma [70, 71].

Nesta dinâmica, o LabMat tem desenvolvido trabalhos direcionados à utilização das características e propriedades do plasma no processamento e tratamentos superficiais de materiais de engenharia. Processos tecnológicos específicos como nitretação de ferro e aços [27, 29, 72], deposição de filmes finos [73], carbonetação [30, 74] e sinterização [31-33] têm sido desenvolvidos com sucesso no trabalho interdisciplinar de plasma-materiais.

2.4.2 Fundamentos de descargas elétricas

Todos os estados da matéria representam diferentes graus de organização, aos quais corresponde, a cada um, um certo valor da energia de ligação de seus componentes. Assim, por exemplo, no estado sólido esta energia corresponde à força de ligação entre os átomos em um cristal. Se a energia cinética média por átomo excede a energia de ligação, a estrutura cristalina quebra-se atingindo o estado líquido ou gasoso. Da mesma maneira, a matéria pode existir como plasma quando a energia cinética por partícula excede a energia de ionização dos átomos, a qual, usualmente, é de alguns elétronvolts (eV) [70]. Esta energia cinética é obtida pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos em um sistema fechado e mantido a baixa pressão, transferindo-se energia do campo elétrico aos elétrons. Qualquer

¹ A palavra plasma encontra-se pela primeira vez no termo protoplasma, que foi originalmente introduzido na terminologia científica no ano de 1839 pelo biologista Tcheco J. Purkynie para o meio quase gel entremeadado por numerosas partículas que constituem o corpo das células.[70]

processo de ionização de um gás pela aplicação de um campo elétrico é chamado de descarga e, quando o gás é ionizado suficientemente para emitir luz, é conhecido como descarga luminescente. A descarga pode ser obtida de diversas maneiras dependendo do tipo de gerador: corrente contínua, corrente pulsada, radio frequência e alta frequência, entre outras.

A descarga de corrente contínua está dividida em varias regiões dependendo da tensão e da corrente aplicada, como é mostrado na Figura 2.4.

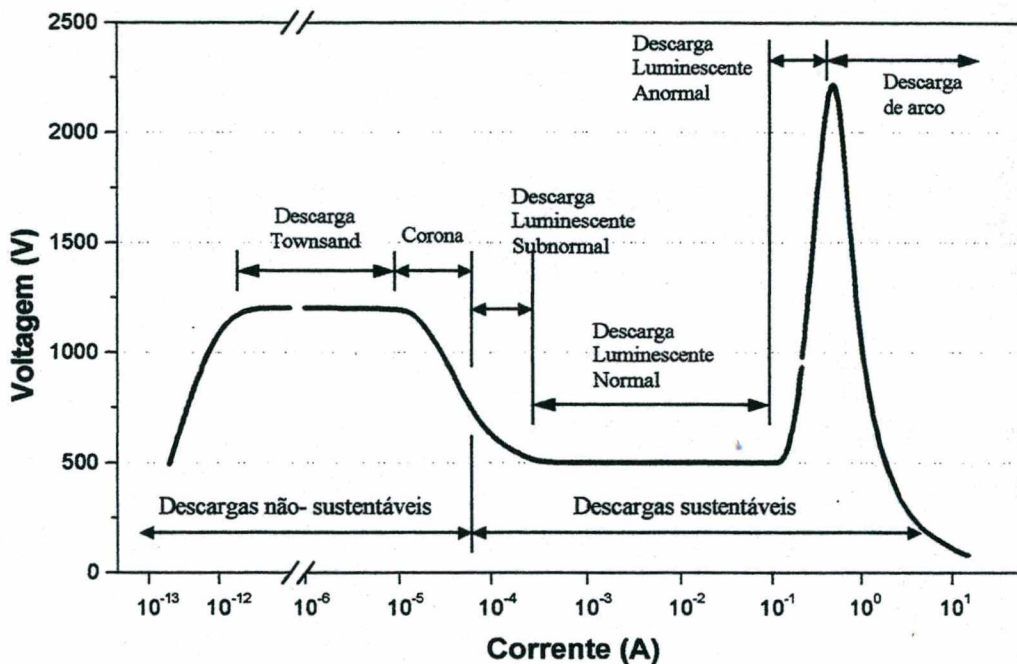


Figura 2.4. Descarga de corrente contínua [75].

Na descarga de corrente contínua existem dois grandes grupos de descargas - auto-sustentáveis e não sustentáveis - dependendo das condições energéticas das partículas presentes. Como descargas auto-sustentáveis, encontram-se a descarga de arco e a descarga luminescente, na qual distinguem-se varias regiões. Destas regiões chama-se a atenção da descarga luminescente anormal, que será utilizada neste trabalho, por duas grandes razões; envolver completamente o cátodo (resultando em aquecimento uniforme) e possuir uma característica resistiva entre a tensão e a corrente que facilita o controle do processo. Estes dois fatos podem ser explicados analisando as zonas vizinhas da descarga luminescente anormal: a descarga luminescente normal e a descarga de arco. Na primeira, a corrente da descarga está variando e, como a tensão permanece invariável (Figura 2.4), o que está

mudando é a área através da qual a corrente flui. Desta maneira, quando aumenta a corrente aumenta a superfície de contato do cátodo com a região luminescente, até que ele se torne totalmente envolvido, quando então começa a aumentar a tensão, pois já não há mais superfície livre. Neste momento chega-se à descarga luminescente anormal, onde a corrente é ajustada pela tensão. Após vai-se formar a descarga de arco, onde ocorre uma queda na tensão enquanto a corrente é incrementada (devido à emissão de elétrons no cátodo por efeito térmico), concentrando-se esta, instantaneamente, em um ponto, causando danos por superaquecimento e fusão desse ponto.

2.4.3 Descarga Luminescente Anormal (DLA)

A aparência das descargas luminescentes varia de acordo com a natureza do gás, a pressão, as dimensões do reator e o tipo, tamanho, separação e material dos eletrodos. Em uma descarga luminescente normalmente aparecem camadas escuras e luminescentes como é mostrado na Figura 2.5.

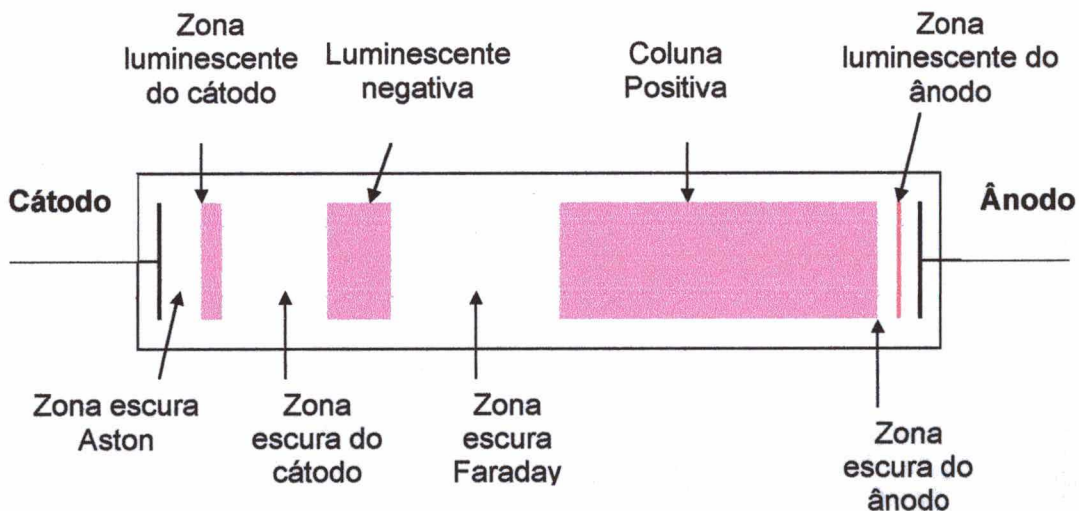


Figura 2.5. Regiões luminescentes em função da posição entre os eletrodos em uma descarga luminescente.

Se a pressão é baixa e a distância entre o ânodo e o cátodo é reduzida ao ponto de impedir a formação da coluna positiva, começa então a dominar a descarga tipo anormal [75]. Estabelecem-se nela três regiões distintas; as mais próximas aos eletrodos são chamadas de catódica e anódica, e aquela que fica no meio destas é chamada de região luminescente. Estas regiões da descarga luminescente anormal, são diferenciadas pelos potenciais mostrados na Figura 2.6. O potencial da região luminescente (V_p) é aproximadamente constante e é o mais positivo da descarga. Na região anódica, por estar o ânodo aterrado, o potencial decresce de

V_p até zero, e o potencial na região catódica decresce de V_p até o potencial do cátodo, que é fornecido pela fonte ($-V$). Estes potenciais atuando sobre as partículas do gás fazem ocorrer uma série de fenômenos, importantes para a manutenção da descarga e para as reações que ocorrem na interface plasma/superfície do material [69].

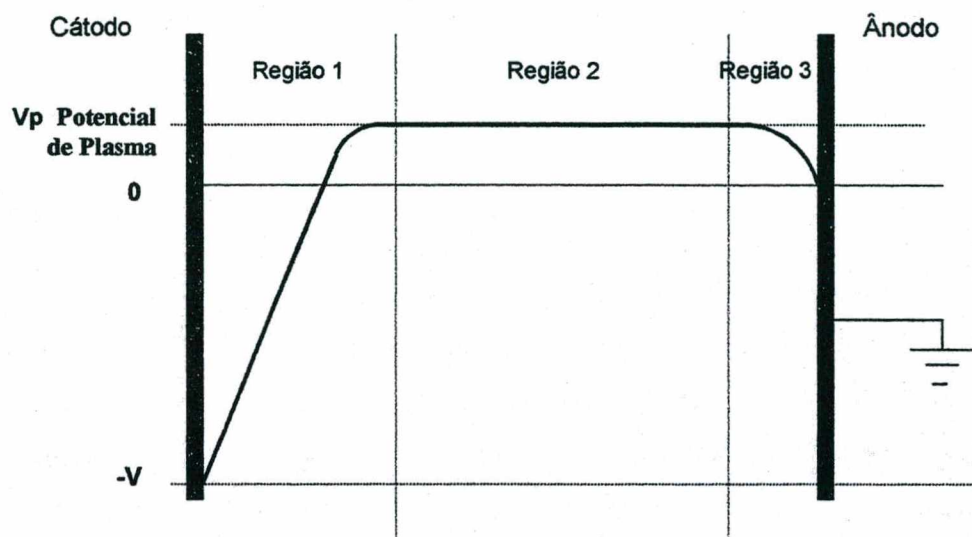


Figura 2.6. Distribuição dos potenciais em cada região da descarga luminescente anormal [69].

2.4.4 Principais fenômenos em um plasma pouco ionizado

Na fase gasosa da descarga luminescente uma série de fenômenos (processos colisionais) ocorrem que, além de serem importantes para a manutenção da descarga, são os responsáveis pela criação das espécies reativas, as quais são de grande importância nos tratamentos assistidos por plasma. Estes são a ionização, excitação, recombinação e relaxação [69].

Ionização. O processo consiste na colisão de um elétron energético que remove um elétron de uma espécie neutra do gás. A energia cinética mínima do elétron para que esta reação ocorra corresponde à energia de ionização do átomo ou da molécula envolvida. A ionização por colisão eletrônica é a mais importante para a manutenção da descarga, como será exposto à frente. A Equação 2.2 mostra um exemplo de ionização em uma colisão entre um elétron e um átomo de argônio.



Os elétrons arrancados podem ganhar energia através de um campo elétrico ou interagindo com elétrons provenientes da região catódica, produzindo novas ionizações.

Existem outros tipos de ionizações, como a ionização por ativação térmica ou fotônica, íon-neutro e metaestável-neutro que ocorrem, em geral, com menor probabilidade e, portanto com contribuição global desprezível.

Excitação. Ocorre com a transferência de energia em uma colisão entre elétron e átomo ou molécula, onde um elétron deste último passa a um nível de energia maior, tornando a espécie excitada conforme a Equação 2.3:



Onde * indica o estado excitado da espécie.

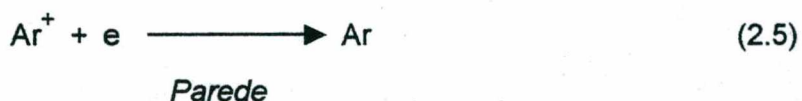
É necessário atingir um valor mínimo, chamado potencial de excitação, para que ocorra esta reação. As moléculas apresentam um máximo em sua seção de choque de excitação, a uma energia menor (quase um ordem de grandeza) que no caso dos átomos. Este fato é devido aos possíveis estados vibracionais e rotacionais das moléculas.

Relaxação. Quando as moléculas ou os átomos encontram-se no estado excitado instável, tendem a retornar a seu estado fundamental ou de menor energia; este fenômeno é chamado de relaxação. Na queda energética ocorre a emissão de um fóton cuja energia é igual à diferença entre os níveis excitado e fundamental (Equação 2.4), desta forma a luminescência da descarga é proveniente do processo de relaxação, caso a emissão de luz esteja na faixa do espectro visível.



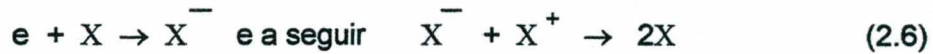
Esta relaxação pode ocorrer diretamente para o estado fundamental ou pelo processo chamado de cascata, que ocorre em mais de uma etapa.

Recombinação. É o processo inverso da ionização, isto é, um elétron coalesce a um íon positivo e forma um átomo neutro. Para satisfazer os requerimentos de conservação da energia, a recombinação ocorre em uma colisão a três corpos [75]. Tipicamente, na faixa de pressões do gás utilizada nas descargas elétricas, este terceiro corpo é a parede do reator. O processo de recombinação é descrito na Equação 2.5:



Outro mecanismo de recombinação é o chamado de dois estágios, onde um elétron liga-se a um neutro, formando um íon negativo com tempo de vida longo. Este colide com um íon

positivo transferindo o elétron e formando dois neutros, ocorrendo, desta maneira, uma colisão a três corpos.



Adicionalmente, existe a chamada recombinação radiativa, na qual o excesso de energia do processo de coalescimento é liberado como um fóton, conforme é mostrado na Equação 2.7:



Considerando o fóton como uma partícula, a recombinação radiativa é também uma colisão de três corpos.

2.4.5 Região catódica

O cátodo é fonte de elétrons secundários, os quais são indispensáveis na manutenção da descarga. Este fenômeno ocorre pela existência de um campo elétrico forte nesta região, devido à diferença de potencial, que acelera os íons provenientes da região luminescente em direção do cátodo e que, ao colidirem com ele emitem elétrons secundários. Estes são fortemente acelerados pelo mesmo campo elétrico em direção à região luminescente, onde colidirão com elétrons primários e com átomos e moléculas, produzindo a ionização necessária para a manutenção da descarga [75].

Os íons acelerados na região catódica podem colidir com um átomo ou uma molécula, podendo trocar a sua carga elétrica, gerando um átomo ou molécula rápida e um íon lento. Desta forma, é criado um fluxo de íons e partículas neutras em direção ao cátodo e uma distribuição de velocidade dos íons, conforme mostrado na Figura 2.7.

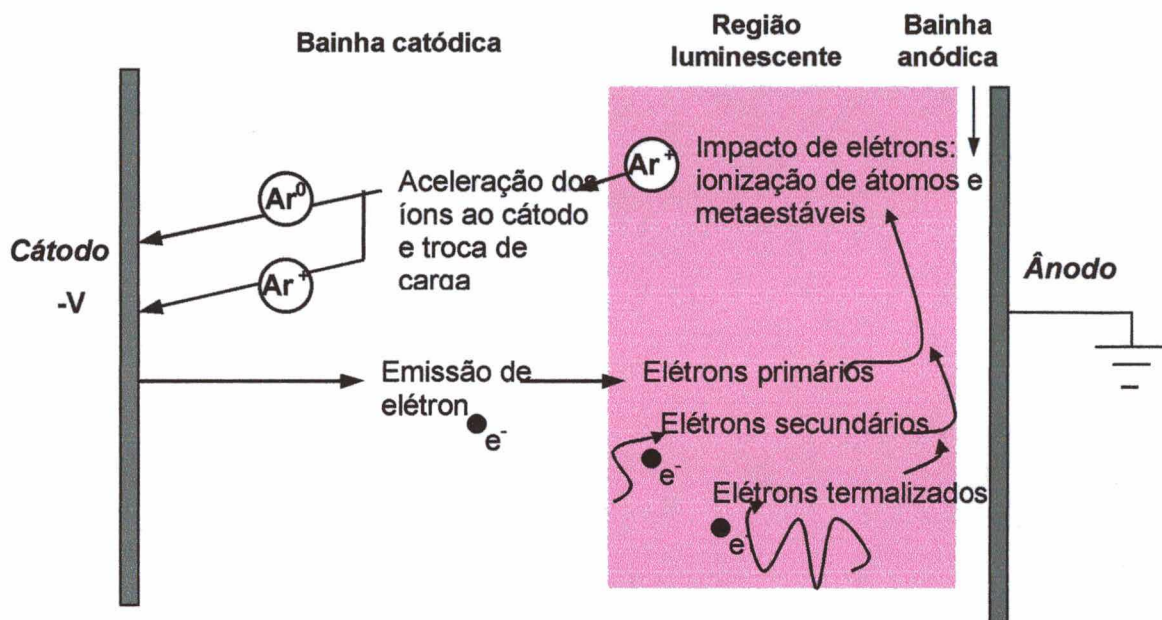


Figura 2.7. Representação esquemática das colisões íon - átomo ou íon - molécula.

2.4.6 Região anódica

Apresenta uma estrutura semelhante à região catódica [69, 75], porém a queda de potencial é muito menor que na região catódica. Encontram-se nesta região íons e elétrons energéticos da região luminescente e elétrons secundários da região catódica que conseguem atravessar a região luminescente sem perder a totalidade de sua energia cinética.

2.4.7 Região luminescente

Apesar de que a região luminescente é um gás ionizado de carga aproximadamente neutra, certamente não é um plasma uniforme e isotrópico. A principal causa disto são os elétrons rápidos da bainha catódica, que penetram e fazem esta região muito anisotrópica. Pode atingir dimensões de 5 a 10 cm a pressões baixas, diminuindo quando a pressão aumenta. Existem três grupos de elétrons na região:

- Elétrons provenientes da região catódica com alta energia cinética.
- Elétrons resultantes das colisões ionizantes, que têm baixa energia e que, devido à ausência de campo elétrico, não ganham energia.
- Elétrons termalizados, que têm energia muito maior que os elétrons produzidos pelas colisões ionizantes. Este "aquecimento" é fruto das colisões com os elétrons da região catódica.

Estes elétrons energéticos colidem com moléculas do gás, causando os fenômenos de ionização, dissociação e excitação das moléculas, tornando-as mais reativas e permitindo a manutenção da descarga. Estes fenômenos foram explicados no item 2.4.4.

2.4.8 Interações plasma - superfície

Nas aplicações tecnológicas do plasma, especificamente no caso da sinterização, as reações que ocorrem na interface plasma/superfície são relevantes para entender as conseqüências fenomenológicas do processo. Como foi visto, em um plasma pouco ionizado há formação de espécies como elétrons, íons negativos e positivos, partículas neutras e radicais livres que fazem parte da atmosfera no processo de sinterização que podem interagir com os eletrodos.

No ânodo, existe um bombardeamento pelos elétrons que chegam do cátodo com suficiente energia para atravessar a região luminescente e atingi-lo, além dos elétrons provenientes da região luminescente.

No cátodo (onde o campo elétrico é bem maior), uma série de eventos podem ocorrer entre este e os íons e partículas rápidas, conforme é esquematizado na Figura 2.8 e na Figura 2.9. Essas interações causam mudanças tanto na superfície como no interior do cátodo. De forma resumida, pode se dizer, que quando uma espécie atinge o cátodo, na *superfície* pode ocorrer [76]:

- Ejeção ou liberação de átomos neutros. Quando este arrancamento é causado por íons, este fenômeno é conhecido como "sputtering";
- Emissão de elétrons secundários;
- Neutralização e reflexão dos íons;
- Emissão de raios X;
- Geração de fótons;
- Desorção de gases.

Por outro lado, no *interior* do cátodo outros processos podem ocorrer como:

- Aquecimento;
- Amorfização;
- Implantação de partículas;
- Formação de compostos;
- Criação de defeitos pontuais;

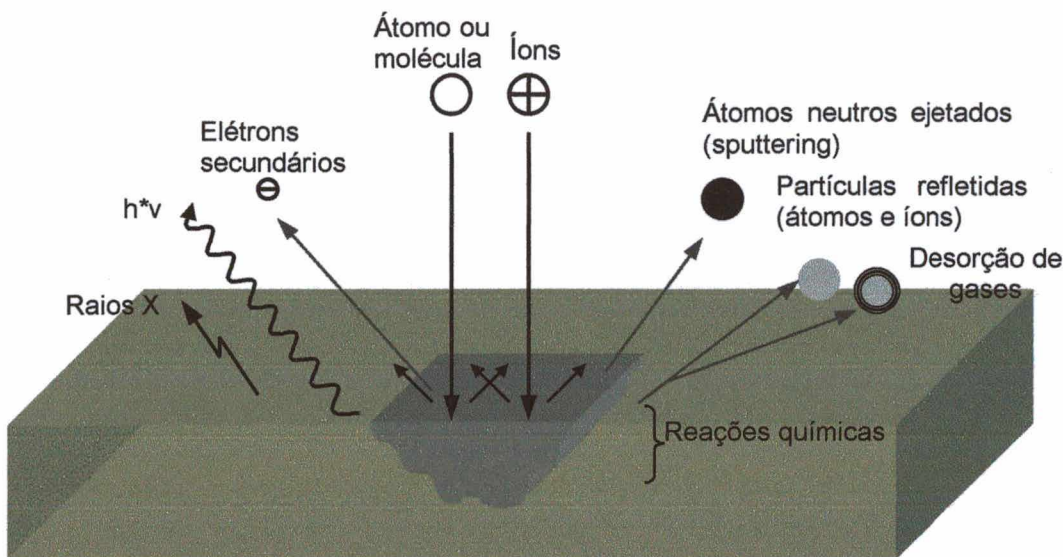


Figura 2.8. Esquema das interações plasma/superfície no cátodo. Interações superficiais.

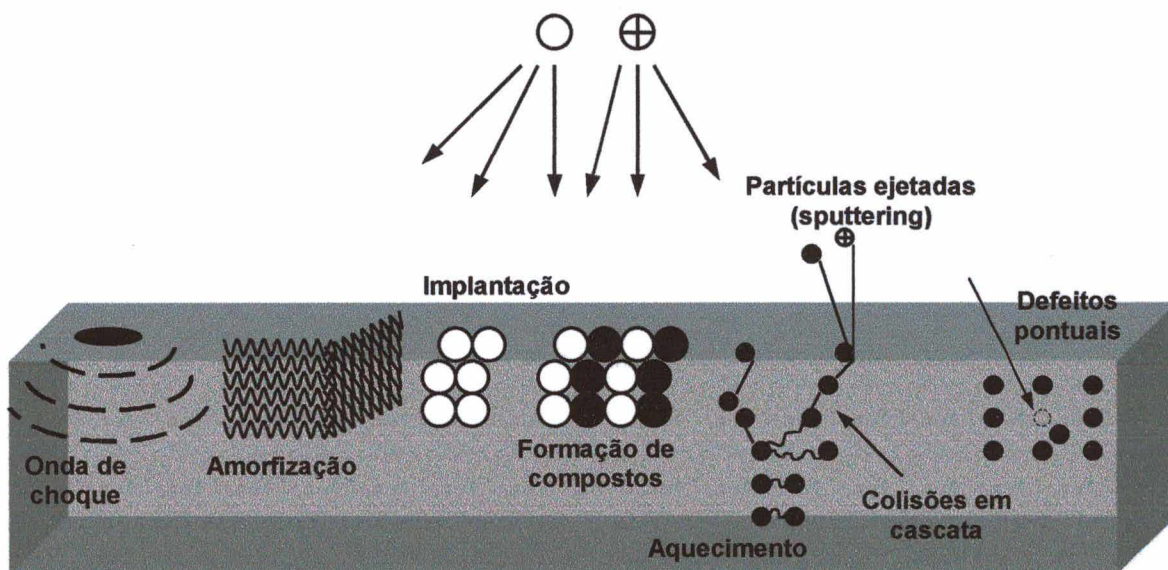


Figura 2.9. Esquema das interações plasma/superfície no cátodo. Interações internas.

Chama-se a atenção para dois destes fenômenos que foram relevantes ao longo deste trabalho: o aquecimento do material e o “sputtering” de átomos do cátodo.

Aquecimento. Conforme foi visto, o cátodo é aquecido pelo bombardeamento das espécies provenientes do plasma e, é claro que vem acompanhado de todos os eventos mostrados na Figura 2.8 e na Figura 2.9. Conseqüentemente, se a amostra a processar é colocada no cátodo da descarga, poderá sofrer fortes modificações superficiais que em muitos casos são indesejáveis. No caso da amostra ser colocada no ânodo da descarga, ela vai ser

aquecida pela irradiação do calor proveniente do cátodo. Neste caso existirão perdas de calor típicas deste tipo de aquecimento, mas com a vantagem de não sofrer modificações estruturais pelo bombardeamento de íons com alta energia. Além disso, a atmosfera do plasma oferece uma alta reatividade que, dependendo da aplicação tecnológica, pode ser útil para ativar reações químicas. O aquecimento e as temperaturas desejadas podem ser obtidos pelo ajuste dos parâmetros da energia fornecida (parâmetros da fonte), da descarga (pressão, corrente, voltagem, fluxo e mistura gasosa) e da geometria dos eletrodos.

Sputtering. Conforme foi visto antes, este fenômeno consiste na ejeção de átomos do cátodo pelo bombardeamento dos íons. Através deste processo pode-se obter um filme sobre um substrato (ânodo da descarga) pela simples condensação dos átomos ejetados do alvo [77]. Dentre as vantagens do sputtering pode-se citar [73]:

- Possibilita a deposição de filmes de praticamente qualquer material, mesmo os isolantes e/ou refratários, quando é usada uma descarga de rádio frequência.
- Permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos), com a conservação da estequiometria.
- Proporciona boa aderência dos filmes depositados.
- Os filmes depositados apresentam alta densidade, próxima a do alvo fundido.

Vários sistemas podem ser usados, tais como sputtering de corrente contínua, de rádio frequência ou de magnetron, sendo cada um mais adequado para uma determinada aplicação.

Para este trabalho, é relevante o caso particular do sputtering de átomos em descarga anormal de corrente contínua. Trabalhos recentes têm mostrado dados interessantes com respeito a modelos matemáticos para o cálculo de energia e fluxo de partículas neste tipo de sistemas [78, 79].

2.4.9 Sinterização por plasma

Existem inúmeras aplicações tecnológicas do plasma, mas existem algumas mais conhecidas, entre as quais encontra-se a nitretação de metais, gravuras, revestimentos com filmes finos, carbonetação, polimerização, obtenção de pós e sinterização.

Na literatura são reportadas várias técnicas que usam as descargas elétricas no processo de sinterização. Estas técnicas podem ser divididas em quatro grupos:

- Sinterização sob descarga luminescente anormal com fontes de corrente contínua ou pulsada [31-33, 80, 81];
- Sinterização sob descarga luminescente com fontes de rádio-frequência [82-85];

- Sinterização ativada por plasma PAS (Plasma Activated Sintering) – SPS (Spark Plasma Sintering) [86-91];
- Sinterização sob regime de arco [92-94].

O primeiro grupo (sinterização com DLA com fonte de corrente contínua ou pulsada) tem sido estudado de forma pioneira no LabMat na Universidade Federal de Santa Catarina. Estes trabalhos foram concentrados no desenvolvimento da sinterização de materiais metálicos incluindo-se componentes industriais de ferro puro, liga austenítica do aço inoxidável AISI 316L e titânio comercial. Com respeito aos sistemas utilizados, têm sido estudados o diodo tradicional (cátodo-ânodo) e o cátodo oco [31-33, 80, 81]. As temperaturas de sinterização foram conseguidas pelo aquecimento do cátodo devido ao bombardeamento de íons e de átomos rápidos.

O segundo grupo (sinterização em DLA com fontes de rádio frequência ou microondas) tem sido pesquisado desde a década dos 60 para a sinterização, principalmente, de alumina e de outros materiais cerâmicos, tais como urânio, zircônia e magnésia. Na literatura têm sido reportadas sinterizações com temperaturas e tempos menores do que nas conseguidas de forma convencional [82-85].

O terceiro grupo (sinterização PAS e SPS) tem sido estudado mais amplamente. Alguns autores como Thümler [61] e Shohet [95], fazem comentários genéricos da possibilidade do processamento assistido por plasma, a alta pressão, ou ainda a baixa pressão no caso de materiais cerâmicos. Este tipo de processamento é considerado como uma técnica de sinterização acoplada a uma compactação, na qual, ao invés do aquecimento externo existe um fluxo de corrente sobre os pós que causa um “auto” aquecimento. A ativação na sinterização pelo PAS deve-se à atuação de fatores como pressão durante o aquecimento, impacto iônico induzido pela “micro-descarga”, remoção de filmes de óxidos e limpeza da superfície dos pós. Por outro lado, existe controvérsia pela fenomenologia envolvida neste processo, pois os mesmos autores especificam que “ainda não existe evidência direta de que o plasma está realmente ocorrendo neste tipo de processo” [86]. No entanto, tem sido demonstrado que o uso desta técnica permitiu a obtenção de sinterizados com propriedades muito melhores às obtidas pelo método convencional. Existe uma ampla gama de materiais estudados tais como ligas metálicas (Ti-Pt), ligas amorfas (Al-Ni-Y), materiais magnéticos (Nd-Fe-Co-B), materiais termoelétricos (SiGe), intermetálicos (TiAl), cerâmicos (AlN, SiC) e compósitos (WC-Co-MoS) [86-91].

O último grupo (sinterização sob descarga elétrica de arco) tem sido utilizado para sinterização de materiais cerâmicos tais como AlN, ZrO₂ e CSZ. Foram utilizadas altas taxas de aquecimento obtidas pela descarga de arco (20kW), tentando restringir o crescimento de grão e da microestrutura. Detalhes sobre o processo podem ser encontrados nas referências [92-94].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No processo industrial, na maioria dos casos, a sinterização do metal duro é realizada em um único ciclo térmico, envolvendo a extração de ligantes (geralmente a parafina) e a sinterização propriamente dita. Em alguns casos, motivado pela geometria intrincada das peças em produção, é feita uma pré-sinterização antes da sinterização em alta temperatura (sinterização final). Após a pré-sinterização, a peça passa por processos de usinagem visando conferir-lhe alguns detalhes geométricos impossíveis de serem obtidos diretamente na compactação em matriz.

No presente trabalho, que trata do desenvolvimento de um processo alternativo utilizando um forno a plasma, produziram-se amostras interrompendo o ciclo em pontos estratégicos do mesmo, ou seja, em distintas fases do aquecimento, visando sua análise e estudar os fenômenos envolvidos nas diversas regiões de temperatura do ciclo térmico. Assim, o processo completo de sinterização foi dividido em três etapas, correspondendo a faixas distintas de temperaturas:

- Extração do ligante orgânico adicionado à mistura dos pós, envolvendo temperaturas até 600 °C;
- Pré-sinterização (de 700 a 1100 °C);
- Sinterização final (acima de 1100 °C).

Visando utilizar o processo tradicional de sinterização do metal duro como referencial para avaliação do potencial do novo processo, foram produzidas amostras também pelo processo tradicional, ou seja, sinterização em forno de aquecimento resistivo (atmosfera de H₂).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE WC E Co E DE SUA MISTURA

Neste trabalho, foi estudado o metal duro à base de carbetto de tungstênio (WC) e de cobalto (Co), sem adição de outro tipo de carbetto ou de metal ligante. Fez-se um levantamento sobre os produtores e distribuidores destes pós, no Brasil e no exterior, cujos resultados são apresentados no Anexo 1.

O pó de WC utilizado na presente pesquisa foi produzido pela OMG dos Estados Unidos e o Co foi produzido pela Union Minière da Bélgica.

Na caracterização dos pós e de sua mistura, foram estudadas algumas propriedades químicas e físicas. Foi caracterizado o teor de carbono e de oxigênio, assim como a composição química dos pós para a identificação de impurezas. Foram também avaliadas algumas características físicas como forma, estrutura, tamanho, distribuição e superfície específica dos pós. Outras características que dependem destas propriedades físicas básicas, tais como densidade aparente, densidade de batida e escoabilidade também foram medidas.

A composição química dos pós foi fornecida pelos fabricantes e confirmada, qualitativamente, pela microsonda de raios X acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para as medições do teor de carbono no pó de WC e da mistura WC-10Co foi utilizado um equipamento marca LECO modelo WR-112; o teor de carbono foi determinado através do ensaio de combustão com uma sensibilidade de 0,0001 %, efetuado pela Lupatech S/A (Caxias do Sul-RS).

O tamanho médio e a distribuição de tamanho de partículas de cada um dos pós, bem como das misturas preparadas a partir destes pós, foram obtidas por ensaios granulométricos. Estes foram realizados no Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC) de Criciúma, no Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN) em São Paulo e no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Ponta Grossa. A superfície específica dos pós de WC e Co foi medida utilizando o método de adsorção de gás (BET) com 12 pontos, realizados no IPEN de São Paulo.

Para as medições da escoabilidade, ou taxa de fluxo dos pós, utilizou-se o fluxímetro de Hall seguindo a norma MPIF 3. Adicionalmente foram realizadas medições de densidade de batida (Tap Density norma MPIF 46), densidade aparente (MPIF 4) e densidade picnométrica .

3.2 OBTENÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas através da compactação uniaxial e da moldagem de pós por injeção. Previamente à utilização destas técnicas de conformação, os pós foram misturados e moídos.

3.2.1 Moagem / mistura dos pós de WC e Co

Na etapa de moagem ocorre a desagregação dos aglomerados das partículas de WC e Co e a mistura destas. O equipamento utilizado para realizar a moagem foi o moinho de bolas. Este consiste em um tambor rotativo, revestido internamente com metal duro, carregado com elementos moedores (esferas de aço) e com os pós a serem misturados e moídos. Para o

caso específico do presente trabalho, o tambor tem a forma cilíndrica, com um volume livre de 1300 cm^3 . Os elementos moedores utilizados foram esferas de aço de diâmetros entre 6-30 mm; A moagem foi feita via úmida utilizado-se o álcool etílico. Na operação de um moinho de bolas podem ser obtidas condições otimizadas em função dos seguintes parâmetros: velocidade de rotação, carga de elementos moedores, distribuição de tamanho das esferas dos elementos moedores e carga do material a ser moído. Estes parâmetros foram controlados no presente estudo para obter-se o melhor resultado de mistura desejado. A velocidade de rotação ótima de um moinho de bolas que opera em moagem a úmido deve oscilar entre 55% e 80% do seu valor crítico [44]. Para o moinho disponível no laboratório ($\phi_{\text{interno}} = 9,95 \text{ cm}$) a velocidade mais adequada foi de 83 rpm. O volume aparente usado de elementos moedores variou-se entre 25 e 30% do volume livre do moinho, utilizando-se esferas de 3 a 5 tamanhos distintos com uma proporção adequada de cada um deles. A carga de pó de WC-10Co foi normalmente de 500 g. A Tabela 3.1 mostra um resumo dos parâmetros da moagem e mistura que foram utilizados.

Tabela 3.1. Valores dos parâmetros utilizados no processo de moagem/mistura.

Parâmetro	Valor
Volume livre do moinho	1300 cm^3
Velocidade de rotação	83 rpm
Carga de WC-10Co	500 g
Carga de esferas	1100 g
Volume de álcool	150 ml
Tempo de moagem	72 horas

3.2.2 Obtenção de amostras por compactação uniaxial

Adição de parafina e granulação

Como foi verificado na caracterização dos pós, a escoabilidade da mistura WC-Co foi baixa, chegando a não escoar com a força da gravidade. Para melhorar esta propriedade e obter-se uma compactação livre de defeitos foi adicionada parafina à mistura e realizada uma granulação. A parafina utilizada neste trabalho foi do tipo histológica. Para a adição à mistura de pós, a parafina (2% em peso da massa de pós) foi primeiramente dissolvida em aproximadamente 150 ml de hexano (C_6H_{14}) usando-se o ultra-som. Esta solução foi misturada manualmente e de forma gradual ao pó, sendo que a massa resultante, após o hexano evaporar, foi granulada também manualmente.

Compactação

A compactação da massa granulada foi realizada a frio, em uma matriz de metal duro de dupla ação tipo Danly (Base de precisão para estampos), utilizando pressões de 120 +/- 10 MPa. A força correspondente a esta pressão e a área do corpo do compactado foi de aproximadamente 1100 kgf. As amostras obtidas foram de forma cilíndrica com diâmetro de 9,5 mm, e com altura variável entre 9,5 e 11,5 mm. A densidade a verde foi determinada pelo método geométrico.

3.2.3 Amostras produzidas via moldagem de pós por injeção

A produção de amostras por moldagem de pós por injeção é descrita a seguir.

Sistema ligante

Após a moagem e mistura dos pós de WC e Co, foi escolhido um sistema ligante que permitisse viabilizar a produção por moldagem por injeção. O sistema ligante deve fornecer boas características reológicas, retenção de forma para a amostra a verde, homogeneidade e carga sólida elevada, entre outras características.

Foi utilizado percentual volumétrico de 45% de ligante na mistura de pós + ligante. O sistema ligante utilizado é constituído por uma mistura de parafina (55%), polipropileno (35%) e ácido esteárico (10%). A parafina é adicionada ao ligante para baixar a viscosidade da massa a injetar, o polipropileno, para ajudar a reter a forma do injetado em seu estado a verde, e o ácido esteárico, a fim de atuar como surfactante.

Preparação da massa injetável

A mistura do ligante com o pó foi realizada em um misturador sigma Haake com uma velocidade rotacional de 35 rpm, a 160°C e por 20 minutos. Este processo foi realizado duas vezes para garantir a homogeneidade da mistura. Medidas de densidades serviram para avaliar esta homogeneidade.

Injeção das amostras

As amostras foram injetadas em uma injetora Arburg 320-S sob uma pressão de injeção de 220 MPa (2200 bar) com 35 cm³/min de fluxo e uma temperatura de 190°C. Foram injetadas duas geometrias, a primeira foi uma escada com degraus de diferentes tamanhos (3,7; 6; 9; 12; 18,2 e 24,4 mm), que é excelente para testar a moldeabilidade e a retenção de forma durante o processamento de seções finas, medias e grossas. A segunda foi de forma cônica (15 e 13 mm de diâmetro maior e menor respectivamente, e 15 mm de altura) que foi utilizada no estudo da extração de ligantes.

Extração dos ligantes

A extração dos ligantes foi feita em duas etapas: uma primeira química, e uma segunda térmica. A extração química foi feita em banho de hexano durante 5 horas a uma temperatura de 52°C; ela tem a função de retirar a parafina e o ácido esteárico, abrindo canais porosos no injetado que facilitam a saída dos vapores de polipropileno na etapa seguinte. A extração do polipropileno foi feita no reator de plasma e em forno resistivo, como será explicado a seguir.

3.3 REATOR DE PLASMA

A Figura 3.1 mostra um desenho esquemático do aparato experimental utilizado neste trabalho, o qual foi construído por Brunatto [80] como parte de seu trabalho de doutorado. A arquitetura do sistema foi mantida, sendo projetados e construídos os eletrodos devido às novas condições de trabalho.

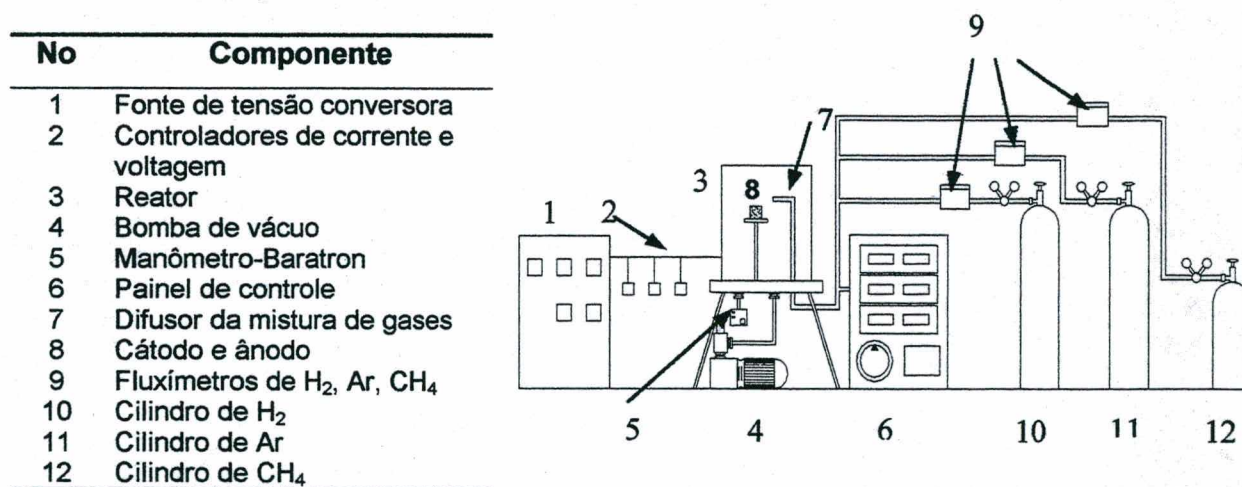


Figura 3.1. Desenho esquemático do reator de plasma.

Entre as modificações que foram realizadas encontram-se: a construção de novos eletrodos (mudando a geometria e os materiais usados); a utilização de novos anteparos térmicos e termopares adequados para as altas temperaturas alcançadas na sinterização; a inserção de uma linha de gás metano e seus correspondentes controles.

A seguir será apresentada uma descrição das partes do aparato experimental utilizado.

3.3.1 Câmara do reator

A câmara do reator consiste de um tubo de aço inoxidável, de 400 mm de diâmetro, 500mm de altura e 10 mm de espessura, e de dois flanges de aço que servem como fechamento da parte superior e inferior do tubo. Na Figura 3.2, é mostrada a câmara de vácuo como parte componente do reator. No flange inferior encontram-se conexões com a linha de gases, o sensor de pressão e a bomba de vácuo. Além disso, neste flange têm-se os orifícios para a entrada do cátodo, do ânodo e do termopar. No flange superior existe uma janela de inspeção que permite a observação da descarga luminescente.

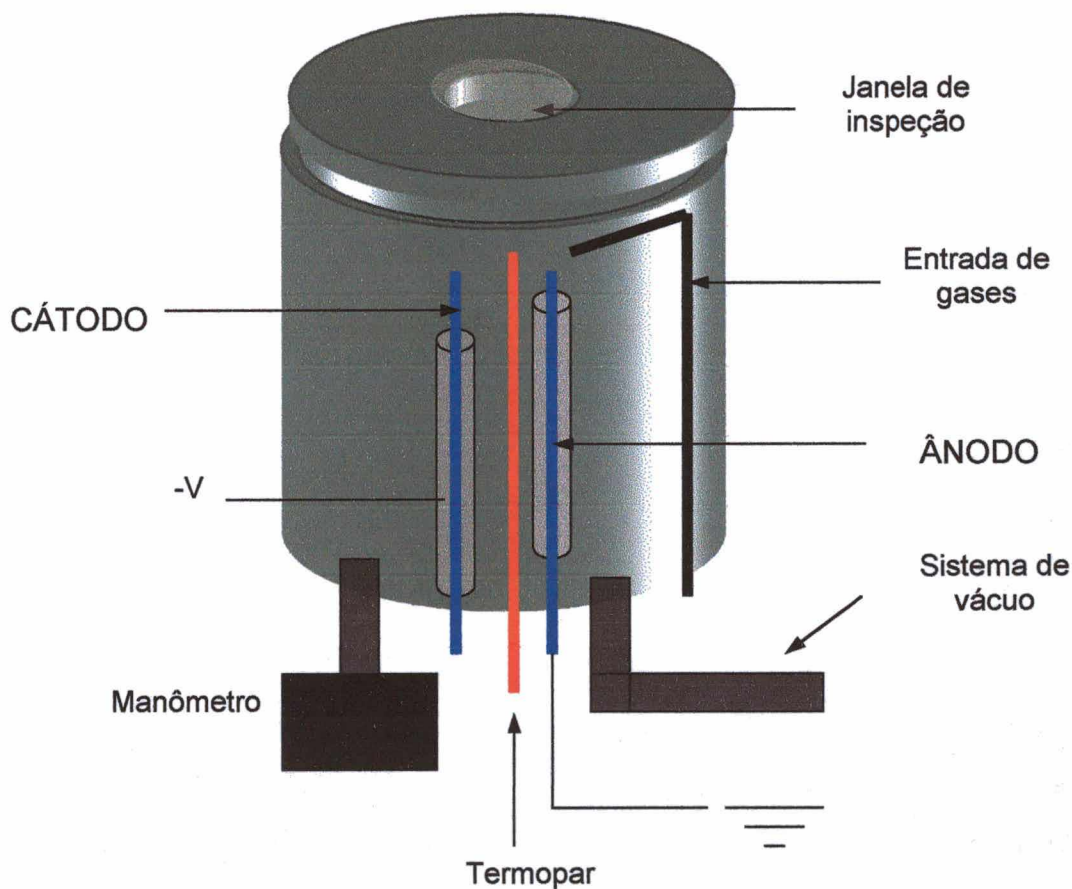


Figura 3.2. Esquema da câmara do reator de plasma

Dentro desta câmara foi colocada uma blindagem térmica que consiste em tubos de aço inoxidável para isolar o conjunto de eletrodos, evitando assim perda de calor por radiação e o aquecimento excessivo das paredes do reator e das vedações de borracha que servem para isolar a câmara.

3.3.2 Termopares

Para o caso da extração dos ligantes as temperaturas necessárias são relativamente baixas (em torno de 500°C) razão pela qual foi utilizado o termopar tipo K (cromel – alumel, diâmetro de 1,63mm, com proteção metálica de aço ABNT 310 e isolamento cerâmico). A faixa de medição destes termopares está entre 0 e 1280°C com limites de erro de +/- 0,75% da medição, segundo norma ASTM E-230/93 [96].

No caso da pré-sinterização e da sinterização, as temperaturas atingidas foram maiores (entre 1100 e 1600 °C). Por esta razão foram usados termopares tipo B (Platina-30%Rh – Platina-6%Rh) e tipo tungstênio - rhênio (W-3%Re – W-25%Re). O termopar tipo B foi usado com proteção cerâmica e mantido sob atmosfera oxidante. Quando do uso do termopar W-Re (W-3%Re – W-25%Re) foi garantida a operação do mesmo sob atmosferas redutoras.

3.3.3 Alimentação de gases

O sistema de alimentação de gases é formado por cilindros de Ar, H₂ e CH₄ com pureza nominal de 99,999% no Ar e H₂ e de 99,97% para o CH₄, e pelos reguladores de fluxo e válvulas.

O controle da alimentação de gases foi realizado através de medidores reguladores de fluxo gasoso, a saber: fluxímetro de 500 sccm para o Ar, de 200 sccm para o H₂ e de 10 sccm para o CH₄. Todos os controladores de fluxo são alimentados por fontes de corrente contínua de +15V e -15V, sendo o fluxo gasoso ajustado por uma fonte variável de 0 a 5V.

3.3.4 Sistema de vácuo

O sistema de vácuo consiste em uma bomba mecânica de duplo estágio, medidores de pressão e uma série de componentes de vedação. Para a determinação da pressão de trabalho na câmara do reator foram utilizados dois medidores de pressão absoluta, dependendo da pressão requerida; no caso de pressões inferiores a 10 Torr, foi usado um manômetro capacitivo marca MKS cuja capacidade de operação limite é de 13,5 Torr (1800 Pa). Para o caso de pressões maiores, na faixa de 10 a 20 Torr, foi usado um manômetro marca Edwards cujo limite de operação é de 100 Torr (13333 Pa).

3.3.5 Sistema elétrico e fonte de tensão

O sistema elétrico é formado por uma fonte de potência de tensão pulsada e por dois eletrodos, o cátodo e o ânodo. A configuração e a geometria destes eletrodos é descrita no

item 4.3. A fonte de tensão de corrente contínua pulsada tem um período de pulso de $200\mu\text{s}$, incluindo o tempo ligado e o desligado da fonte. Essa forma pulsada da tensão é muito conveniente, pois o fornecimento de energia é interrompido a cada ciclo, o que impede que um eventual arco voltaico permaneça ativo por um tempo muito longo na descarga. A corrente máxima especificada é de 6 A com tensão pico de pulso variável entre 150 e 720V. Esta tensão de pico está sujeita às flutuações decorrentes da rede elétrica, em razão da fonte de potência não ter nenhum tipo de estabilizador de tensão de entrada. Estas flutuações foram medidas durante todo o trabalho e foi encontrada uma variação de $\pm 3\%$ para voltagens entre 400 e 720 V.

Por outro lado, a fonte tem uma proteção de interrupção de corrente baseada na medida da variação de corrente quando ocorrem micro-arcos que possam levar à descarga ao regime de arco.

3.4 CÁTODOS E ÂNODOS: configurações e materiais.

Um dos principais objetivos deste trabalho foi projetar e construir um conjunto de eletrodos em um reator de laboratório que, sob uma descarga luminescente anormal (DLA) de corrente contínua, atingisse temperaturas de sinterização do metal duro ($\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) sem afetar as propriedades deste. Nos primeiros trabalhos utilizando a técnica de sinterização em DLA foram, preferencialmente, processados materiais metálicos posicionados como *cátodo da descarga*, uma vez que os mesmos apresentam, em geral, elevada condutividade [31-33]. Desta forma os materiais eram aquecidos *diretamente* pelo bombardeamento de íons e partículas neutras rápidas. Para o caso do metal duro (WC-Co) esta configuração não era a mais apropriada, devido basicamente a duas razões. A primeira, dada sua característica de não ter elevada condutividade, geraria uma alta solicitação de energia para atingir as temperaturas de sinterização, o que poderia causar problemas no controle da descarga. A segunda, refere-se ao fato do surgimento da fase líquida durante a sinterização que, devido ao intenso bombardeamento e o conseqüente "sputtering", causaria instabilidades no sistema, com inerentes problemas no controle do ciclo térmico. Uma outra conseqüência da presença da fase líquida é a questão da escolha do tipo de material utilizado como suporte da amostra, pois no caso de ser utilizado um tipo de material distinto ao metal duro, este impediria um *equilíbrio térmico* para a medição da temperatura. E no caso de utilizar o mesmo tipo de material (WC-Co), a fase líquida causaria uma soldagem entre a peça e o suporte. Estes problemas causados pela presença de fase líquida foram identificados em testes preliminares e exploratórios. Assim sendo, foi descartada a possibilidade de posicionar o metal duro no *cátodo da descarga*, procedendo-se a posicionar-lo como *ânodo da descarga*. Neste caso, o metal

duro foi *aquecido por radiação* a partir do cátodo, o que foi nomeado como configuração “cátodo-ânodo confinado” como é mostrado na Figura 3.3. Pelas características desta configuração, existe um gradiente de temperatura entre o cátodo aquecido pelo bombardeamento e o ânodo (metal duro) aquecido por radiação. Tal gradiente depende da distância entre os eletrodos e a geometria deles, sendo este de aproximadamente $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ quando usados cátodos com geometrias retangulares e $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ com geometrias cilíndricas, sempre mantendo 7 mm de distância entre eletrodos. Desta forma, se é medida uma temperatura de sinterização média do metal duro de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, o cátodo estaria a uma temperatura de 1510 e $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ para geometrias circulares e quadradas respectivamente. Por outro lado, o posicionamento do metal duro como ânodo da descarga causa o depósito de elementos arrancados do cátodo. Desta forma, o material escolhido para a construção do cátodo deve ter compatibilidade com o metal duro, sem afetar suas propriedades.

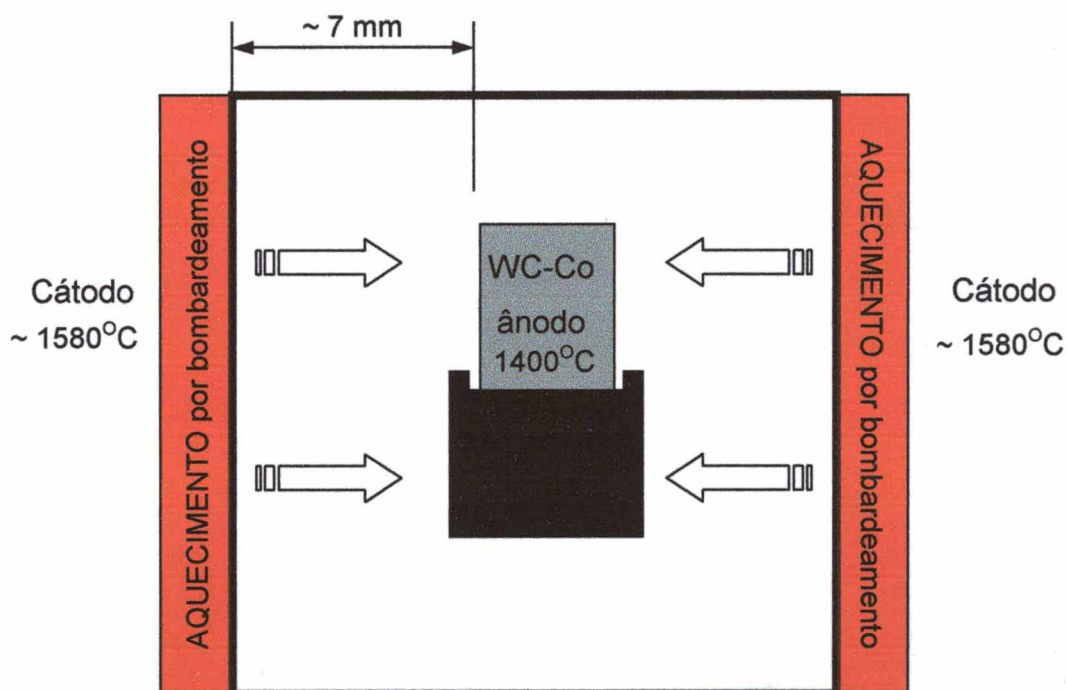


Figura 3.3. Esquema da configuração cátodo-ânodo confinados. Posicionamento do metal duro no ânodo da descarga.

A partir deste conjunto de requerimentos foram projetadas e construídas duas configurações cátodo-ânodo e foram testados vários tipos de materiais como cátodos da descarga.

3.4.1 Configurações do cátodo-ânodo

Foram usadas duas configurações chamadas de cátodo e ânodo verticais e horizontais, de acordo à disposição geométrica deles.

Configuração 1: cátodo e ânodo verticais

Na Figura 3.4 é mostrado um desenho esquemático da configuração cátodo-ânodo verticais. Para o estudo da extração de ligantes (item 4.4) foi utilizada esta configuração, sem apresentar nenhum tipo de problema e com a vantagem de facilitar a inspeção visual realizada desde a parte superior. Neste caso foi usado o aço inoxidável 304 como material dos eletrodos.

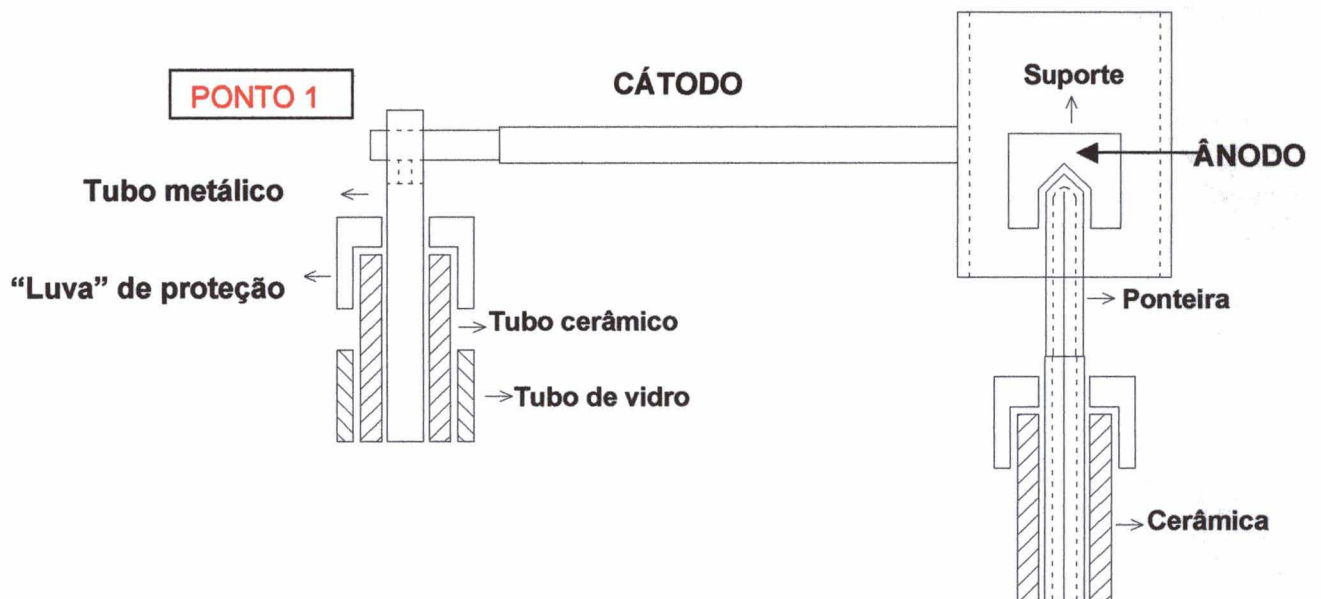


Figura 3.4. Configuração 1: cátodo e ânodo vertical.

Durante o processo de pré-sinterização os materiais dos eletrodos foram de vários tipos (item 3.4.2) mas em todos a estabilidade mecânica do cátodo ficou comprometida, causando também instabilidades na descarga. Evidentemente, no chamado Ponto 1, mostrado na Figura 3.4, existe uma concentração de esforço, gerando um torque que a temperaturas altas foi crítico.

Configuração 2: cátodo e ânodo horizontais

Na Figura 3.5 é mostrado um esquema da geometria utilizada na configuração cátodo-ânodo horizontais.

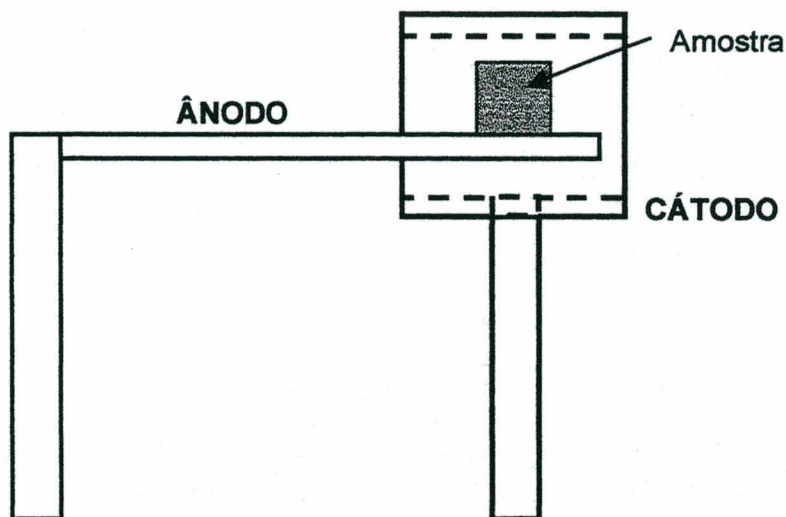


Figura 3.5. Configuração tipo cátodo e ânodo horizontais

Esta configuração funcionou para atingir as temperaturas de sinterização desejadas, sendo utilizados distintos materiais e combinação deles para garantir estabilidade da descarga e da estrutura física. A desvantagem desta configuração 2, é a impossibilidade da observação da amostra durante o processo.

3.4.2 Materiais utilizados nos eletrodos

A escolha do material dos eletrodos procurou satisfazer os requerimentos expostos acima. Porém, como ocorre em muitas aplicações, não existe o material perfeito. Portanto, na medida em que o estudo foi avançando, foi encontrada uma melhor opção até encontrar uma combinação que mostrou resultados satisfatórios. Os materiais utilizados foram aço inoxidável 304, grafita, tungstênio e molibdênio.

Aço inoxidável 304

Com este material foi iniciado o trabalho, sendo utilizado na caracterização da descarga, na extração de ligantes e no início da pré-sinterização. Foi escolhido pelo seu baixo preço, disponibilidade no mercado e por se conhecer seu comportamento na descarga, pois já foi utilizado em trabalhos anteriores no LabMat. Especificamente, foi utilizado um aço inoxidável

304 austenítico em forma de barras e tarugos, e usinado para obter a forma geométrica final. A composição deste aço e mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Composição do aço inoxidável 304 utilizado como eletrodos [99]

Elemento	%
C	0,08 máx
Cr	18 / 20
Ni	8 / 10,5
Mn máx.	2
P máx	0,045
S máx.	0,030
Si máx.	1
Fe	Balanço

Grafita

Foi utilizada por duas razões, estabilidade mecânica a temperaturas elevadas e por ser um potencial fornecedor de C; no entanto apresenta desvantagens como relativa baixa condutividade e alto rendimento de "sputtering". Este material foi doado pela Fundação Tupy S.A onde seria utilizado como eletrodo de fundição. Segundo o fornecedor, esta grafita tem uma pureza de 96%.

Tungstênio utilizado para recobrir o cátodo de grafita

Devido ao alto sputtering que ocorre na grafita quando utilizada como cátodo, foi usado o tungstênio ASTM B-459 [100] em forma de folhas para "recobrir" mecanicamente os eletrodos de grafita.

Molibdênio

O molibdênio foi considerado uma boa alternativa pois, além de ter um alto ponto de fusão, sua condutividade é suficiente para os requerimentos da descarga. Os problemas, neste caso, foram seu alto custo e a dificuldade de encontrá-lo no mercado brasileiro, dependendo da importação. Para a construção dos componentes foi utilizado um molibdênio ASTM B-386 [101] em forma de chapa, que foi cortado e soldado (tipo TIG) no Labsolda (UFSC) para obter a geometria final do eletrodo. Além disso, foi necessária a utilização de algumas barras (entrada de energia) que foram doadas pela empresa Durotec S.A.

3.4.3 Eletrodos: configurações finais

Durante o trabalho precisou-se combinar materiais e configurações de eletrodos para conseguir os objetivos traçados no início do doutorado. As combinações mais relevantes estão descritas na seqüência, enfatizando que o critério que prevaleceu na escolha foi a estabilidade mecânica a temperaturas altas.

Cátodo e ânodo de aço inoxidável

A Figura 3.6 mostra a montagem realizada para os ensaios com cátodo e ânodo de aço inoxidável, cuja configuração foi de tipo 1 (cátodo-ânodo verticais).

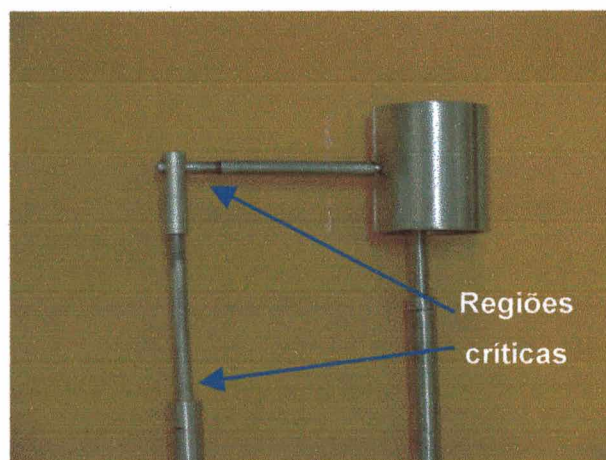


Figura 3.6. Fotografia da configuração 1 com cátodo e ânodo de aço inoxidável 304.

O termopar foi introduzido na ponteira do ânodo, sendo este um tubo, e se localizando a 0,5 mm da base da amostra. Esta configuração funcionou sem problemas até atingir uma temperatura no cátodo de aproximadamente 1150 °C (980 °C no ânodo), quando o ponto de fluência foi alcançado e a configuração falhou nos pontos mostrados na Figura 3.6.

Cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafita

Como solução ao problema de flexão que surgiu na configuração anterior, foi colocada uma haste de grafita, que aumentou a rigidez do cátodo, para atingir temperaturas maiores. Para garantir esta rigidez, o conector entre a barra de aço inoxidável e o cadinho do cátodo foi feito de grafita. A Figura 3.7 mostra em detalhe os materiais desta configuração.

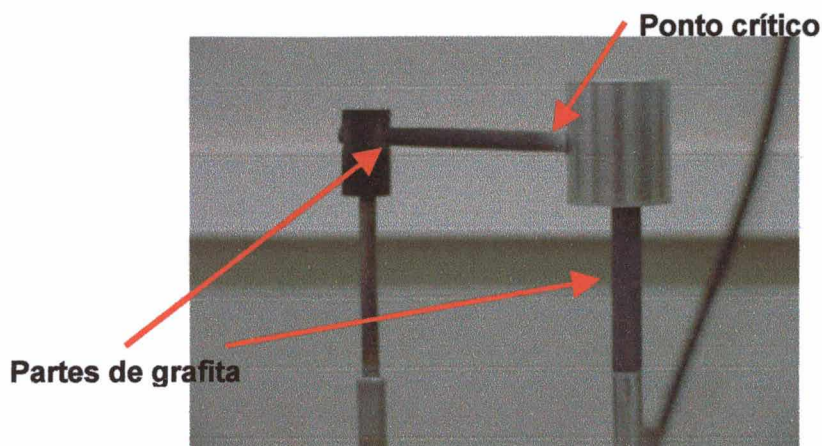


Figura 3.7. Fotografia da configuração 1 com cátodo e ânodo de aço inoxidável e grafita.

Nesta configuração o ponto crítico foi a junção entre a grafita e o aço inoxidável, no qual, a temperaturas maiores do que $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentou problemas. Estes surgiram devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre os materiais, causando trincas e, posteriormente, quebra da grafita.

Cátodo de grafita recoberto com tungstênio e ânodo de grafita

O tungstênio foi utilizado para recobrir a grafita e, desta forma, evitar o excessivo "sputtering" de C que pode gerar instabilidade na descarga. Na Figura 3.8 é apresentada uma fotografia deste cátodo, detalhando o recobrimento.



Figura 3.8. Cátodo de grafita recoberto com tungstênio.

O recobrimento foi feito mecanicamente ante a impossibilidade de realizar qualquer tipo de soldagem. Na medida que avançou o estudo, foram-se aprimorando os detalhes, até se conseguir um recobrimento homogêneo e uniforme e uma entrada de energia sem perigo de geração de micro-arcos que permitiu atingir as temperaturas de sinterização do metal duro.

Cátodo de molibdênio e ânodo de grafita/molibdênio.

Esta foi a configuração que apresentou o melhor comportamento com respeito à homogeneidade da descarga e à estabilidade estrutural da configuração de eletrodos. Neste caso, também se evoluiu até chegar a uma configuração totalmente confiável e com a qual foram atingidas temperaturas da ordem de 1650°C no cátodo (1530 °C no ânodo).

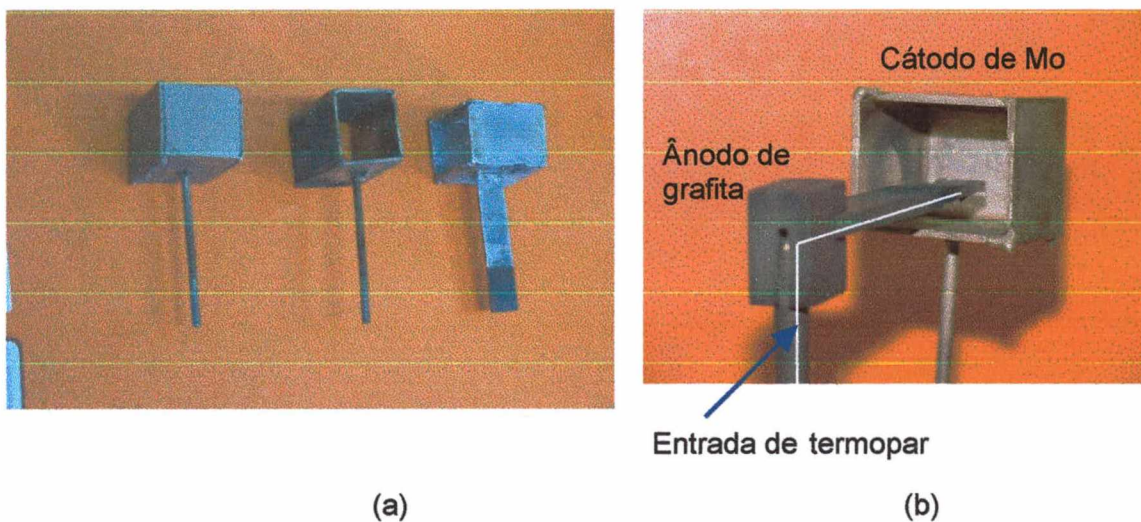


Figura 3.9. Evolução da construção do cátodo de molibdênio e a configuração molibdênio-grafita. (a) cátodos de Mo utilizados e (b) detalhe da configuração ânodo-cátodo

Chama-se a atenção para o uso de dois tipos de cátodo de Mo, um com geometria aberta (cátodo do meio na Figura 3.9 a) e outro com geometria fechada (cátodo da Figura 3.9 b).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS DESCARGAS

No processamento de materiais utilizando descargas elétricas é necessário caracterizar e definir as diversas variáveis que permitam obter as condições necessárias para viabilizar o processo. Neste item é mostrada a metodologia aplicada para realizar a caracterização das descargas utilizadas ao longo de todo o trabalho, com ênfase especial no processo de aquecimento. Em tal caracterização procurou-se mapear o comportamento do sistema sob

diversas condições, que definiram os parâmetros mais favoráveis para serem utilizados posteriormente na extração de ligantes, na pré-sinterização e na sinterização do metal duro.

Os parâmetros: voltagem de pico, tempo ligado do pulso, pressão interna na câmara e mistura gasosa, determinam a temperatura do cátodo e, portanto, a do ânodo. O mapeamento destas variáveis permitiu ajustar os valores a serem utilizados em função do ciclo térmico desejado. Desta forma, na caracterização das descargas foram estudados e avaliados os seguintes parâmetros:

- Mistura gasosa;
- Fluxo de gases;
- Pressão do gás;
- Voltagem de pico;
- Materiais dos eletrodos;

Os resultados deste estudo foram relevantes para uma escolha criteriosa dos materiais e dos parâmetros a serem utilizados nos processos de extração de ligantes, pré-sinterização e sinterização do metal duro, sob as óticas do processamento do material e do funcionamento da descarga elétrica.

Em cada experimento realizado na caracterização da descarga foi adotada a seguinte seqüência:

1. Limpeza dos eletrodos em álcool sob ultra-som durante 10 min.
2. Montagem do equipamento experimental.
3. Evacuação da câmara do reator, bombeando entre 20 e 30 min (até a pressão de 20 mTorr).
4. Descarga de limpeza com H_2 ($1,5 \text{ cm}^3/\text{s}$), com tempo de pulso ligado da fonte (Ton) variando entre 10 e $100 \mu\text{s}$ por 10 min, mantendo sempre a temperatura inferior a 60°C . Desta forma são eliminadas contaminantes superficiais como gorduras, excesso de álcool nos eletrodos, umidade, etc.
5. Adição do argônio à atmosfera gasosa, acrescentando-o progressivamente até completar a mistura desejada.
6. Ajuste da pressão inicial da câmara em 1 Torr.
7. Ajuste do tempo ligado dos pulsos (Ton) no valor inicial (10 ou $40 \mu\text{s}$).
8. Estabilização do sistema na condição de equilíbrio. Em função da flutuação da tensão da rede elétrica e das variações térmicas devido às particularidades do processamento, admitiu-se que o sistema estava em condição de equilíbrio térmico quando a taxa de aquecimento era igual ou inferior a $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo que em média esta estabilização era atingida entre 10 e 25 min.
9. Registro da voltagem entre eletrodos e temperatura da amostra (ânodo).

10. Aumento até o Ton desejado.
11. Aumento da pressão até o seguinte valor desejado (variando entre 2 e 10 Torr).
12. A caracterização foi realizada até completar 10 Torr de pressão na câmara ou até que o sistema se tornasse instável. A presença de instabilidades foi causada pela mudança da descarga para o regime de arco, pelos microarcos ou pela falha mecânica do material do cátodo, devido às altas temperaturas atingidas.

3.5.1 Caracterização da descarga: primeira parte.

Nesta primeira parte da caracterização da descarga foi utilizada a configuração 1 (um) entre os eletrodos (ver item 3.4.1), sendo o cátodo de aço inoxidável e o ânodo de metal duro sinterizado, com diâmetro e altura de 8 mm, colocado sobre o suporte. Sobre a amostra foi colocado um cilindro de aço inoxidável 304 do mesmo diâmetro, com o objetivo de homogeneizar geometricamente a descarga, com respeito ao cátodo que envolve o ânodo.

Mistura gasosa

Foi estudada a influência da mistura gasosa na descarga usando H₂ puro, Ar puro e uma mistura de 70%Ar-30%H₂, visando obter uma elevada capacidade de aquecimento, assim como uma alta reatividade. Para realizar uma caracterização mais abrangente, as pressões foram variadas entre 1 e 10 Torr e o tempo ligado da fonte também foi variado entre 40 e 180µs. A voltagem de pico foi fixada em 450 V, o fluxo em 2 cm³/s e a distância entre eletrodos em 7,5 mm.

Fluxo de gases

A caracterização da descarga usando dois fluxos diferentes (2 e 5 cm³/s) teve por objetivo estudar a influência deste parâmetro tanto na limpeza do sistema (por exemplo arraste de impurezas, redução dos óxidos, etc) como no processo de aquecimento. Para esta caracterização foi utilizada uma mistura gasosa de 70% Ar-30% H₂ e, uma voltagem de pico de 450V, variando-se então a pressão e o tempo do pulso ligado da fonte entre 1 e 10 Torr e 40 e 180µs, respectivamente.

Ao concluir esta primeira parte da caracterização, foram escolhidas uma mistura gasosa e um fluxo de gases que otimizaram o processo de aquecimento, a redução de óxidos e a redução das perdas de calor entre os eletrodos.

3.5.2 Caracterização da descarga: segunda parte

Nesta segunda parte foram caracterizadas as descargas usando vários materiais na construção do cátodo e fazendo uma varredura das diversas condições possíveis (configuração de eletrodos, voltagem pico, pressão e tempo ligado) para poder escolher a melhor opção ou opções para o processamento do metal duro. Como resultado da primeira parte da caracterização foram fixados os parâmetros mistura gasosa, fluxo de gases e distância entre eletrodos em 30H₂-70Ar, 5 cm³/s e 7,5 mm respectivamente. Da mesma forma que na primeira parte, o tempo ligado da fonte foi variado entre 40 e 180μs e as pressões variaram entre 1 e 10 Torr. Por outro lado, a voltagem de pico da fonte foi variada entre 450V e 720V visando obter maior energia no campo elétrico da descarga e, portanto, aumentar a temperatura atingida no sistema sem comprometer a estabilidade deste.

Material do cátodo

Foram usados cátodos de aço inoxidável, grafita, molibdênio e grafita recoberta com tungstênio. Para estas caracterizações foi utilizada uma voltagem de pico de 450V e, como já foi mencionado antes, foram variados os tempos ligados da fonte e as pressões da câmara. Dependendo do material utilizado como cátodo, foi usada a configuração de eletrodos tipo um ou dois o que será especificado quando da apresentação dos resultados. Os outros parâmetros foram fixados conforme os valores já descritos no item 3.4.1.

Voltagem de pico

De acordo com os resultados da caracterização anterior (item 3.4.1), só foi possível atingir altas temperaturas quando usados como cátodos o molibdênio e a grafita recoberta com tungstênio. Nestes casos, as voltagens pico utilizadas foram de 450V para 550, 630 e 720V, e em cada uma delas foi realizada a caracterização variando o tempo ligado e a pressão da câmara.

Após completar as caracterizações da descarga e do processo de aquecimento, têm-se resultados que permitem escolher cada um dos parâmetros que determinam o ciclo térmico desejado para o processamento do metal duro usando uma descarga luminescente anormal.

3.6 ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE LIGANTES POR PLASMA

Após realizado o mapeamento da descarga e do processo de aquecimento, passou-se a estudar os processos térmicos envolvidos na obtenção do metal duro. Nesta etapa do trabalho, foi estudado, especificamente, o processo da extração de ligantes em amostras de metal duro (usando uma descarga luminescente em regime anormal), obtidas tanto por compactação uniaxial quanto por moldagem de pós por injeção. Para uma parte das amostras utilizou-se o processo plasma e, para outra, o processo térmico comum (realizado em fornos resistivos com atmosfera controlada), objetivando utilizar estes resultados como valores de referência quando da avaliação dos resultados que foram obtidos no reator de plasma.

O estudo da extração de ligantes foi dividido em duas partes. Na primeira, estudou-se a extração de parafina em amostras compactadas, avaliando a influência dos seguintes parâmetros: temperatura do processo, atmosfera, tempo da extração e taxa de aquecimento. Para o caso da extração em plasma, estudou-se adicionalmente: a influência do material do cátodo e da configuração dos eletrodos e a relação da extração de parafina com os parâmetros da descarga elétrica. Na segunda parte estudou-se a extração do polipropileno em amostras injetadas, avaliando a influência da temperatura do processo e da atmosfera utilizada. Finalmente, as amostras processadas foram caracterizadas medindo-se algumas propriedades físicas e químicas (teor de carbono) e usando técnicas como microscopia eletrônica de varredura e microsonda de energia dispersiva de raios X.

3.6.1 Extração de parafina de amostras compactadas

A extração de parafina de amostras de metal duro, obtidas por compactação, foi realizada em forno resistivo sob fluxo de hidrogênio e por plasma (descarga luminescente anormal). Para o primeiro método foi utilizado um forno resistivo tubular Jung, e para o segundo um reator de plasma com a configuração entre eletrodos tipo um (1), descrita no item 3.4.3, posicionando a *amostra de metal duro no ânodo da descarga*. Primeiramente foi estudada a influência das variáveis do ciclo térmico na extração de parafina tais como atmosfera, temperatura, taxa de aquecimento, e tempo visando uma extração completa (sem resíduos) e livre de defeitos. No caso da extração por plasma foram, adicionalmente, estudadas a influência do material do cátodo e da configuração dos eletrodos, bem como, a relação da extração de parafina com os parâmetros da descarga elétrica.

Para a extração de parafina realizada no reator de plasma foi adotado o seguinte procedimento:

1. Montagem do equipamento experimental.
2. Evacuação da câmara do reator, bombeando entre 20 e 30 min (até a pressão de 20 mTorr).
3. Descarga de limpeza com H_2 ($1,5 \text{ cm}^3/\text{s}$), com tempo de pulso ligado da fonte (T_{on}) variando entre 10 e $100 \mu\text{s}$ por 10 min, mantendo sempre a temperatura inferior a 50°C . Desta forma, são eliminadas sujeiras superficiais como gorduras ou excesso de álcool nos eletrodos.
4. Adição do argônio à atmosfera gasosa, acrescentando-o progressivamente até completar a mistura desejada.
5. Aumento progressivo do tempo ligado dos pulsos (T_{on}), sendo variado entre 10 e $180 \mu\text{s}$, mantendo constante a taxa de aquecimento determinada.
6. No caso de não atingir a temperatura desejada no T_{on} de $180 \mu\text{s}$, a pressão da câmara foi aumentada progressivamente, mantendo constante a taxa.
7. Extração da parafina na temperatura especificada
8. Resfriamento sob fluxo, usando a mistura do tratamento
9. Medição da massa quando finalizado o processo e depois de 3 horas (mínimo). Procedeu-se desta forma para deixar introduzir, pelas forças capilares, o ar e a umidade na amostra, objetivando-se quantificar corretamente a perda de massa que ocorreu no processo.

Influência da temperatura e da atmosfera

As extrações no reator de plasma, foram realizadas a 100, 200, 300, 400 e 500°C por 30 minutos e a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo avaliadas três atmosferas diferentes: hidrogênio puro (H_2), argônio puro (Ar) e uma mistura de 70%Ar-30% H_2 . Como material do cátodo foi utilizado aço inoxidável 304. No caso das extrações em forno resistivo, estas foram avaliadas às mesmas temperaturas que no plasma, realizadas sob atmosfera de H_2 por 30 minutos e a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Objetivando evitar diferenças nos resultados, como consequência das possíveis heterogeneidades entre as amostras, a mesma amostra foi utilizada para fazer os ciclos a diversas temperaturas. Desta forma, a amostra utilizada para retirar a parafina a 100°C era novamente usada para $200, 300^\circ\text{C}$ e assim sucessivamente. Para evitar erros nas medições de perda de massa por causa do manuseio da peça, a amostra foi colocada sobre uma base que encaixa no suporte, como é mostrado na Figura 3.10 e as medições de massa foram realizadas do conjunto amostra-base.

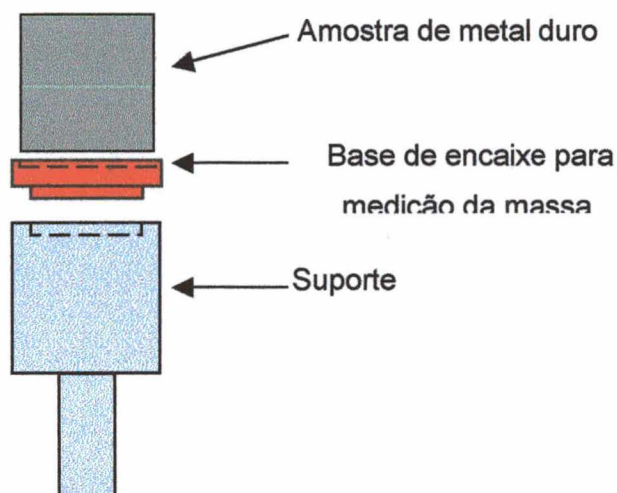


Figura 3.10. Esquema da base de encaixe para auxiliar a medição de massa, evitando manuseio direto da amostra.

Para fins comparativos, foram realizadas análises de calorimetria térmica diferencial (DTA) e de termogravimetria (TGA) com a parafina em atmosferas de argônio, ar seco e nitrogênio.

Influência do tempo do patamar

As extrações no plasma foram realizadas sob atmosfera de H_2 a temperaturas de 300 e 500 °C. Para a temperatura de 300 °C os patamares de extração foram de 30, 60 e 120 min e para 500 °C foram de 0, 10, 20, 30, 40, 60 min. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min, e o material usado como cátodo foi o aço inoxidável 304. Por sua vez, as extrações no forno resistivo foram realizadas a 500 °C, a uma taxa de 5 °C/min e tempos de 0, 20, 30 e 60 min.

Influência da taxa de aquecimento

Para determinar a influência da taxa de aquecimento, aqueceram-se as amostras com taxas distintas até a temperatura de 500 °C, que foi mantida por 30 min, sob atmosfera de H_2 . As taxas de aquecimento praticadas foram: 35, 18, 15 e 7,5 °C/min.

Após o estudo dos parâmetros do ciclo térmico nas extrações de parafina, foi estudada, no caso das extrações no reator de plasma, a influência do material utilizado como cátodo e o comportamento do processo quando a amostra de metal duro foi usada como cátodo da descarga.

Influência do material do cátodo

Além do uso do cátodo de aço inoxidável 304, foram realizadas extrações com cátodos de molibdênio e de grafita recoberta com tungstênio. As temperaturas avaliadas foram de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 °C, sempre aquecidos a uma taxa de 5 °C/min e usando uma

atmosfera de 70%Ar-30%H₂. O tempo de permanência das amostras na temperatura escolhida foi de 30 min.

Estudo da extração da parafina usando a amostra como cátodo

Os estudos da extração da parafina em plasma, descritos no item anterior, foram realizados usando a configuração cátodo-ânodo confinado, sendo o metal duro posicionado como ânodo da descarga e, conseqüentemente, aquecido por radiação a partir do cátodo. Em uma segunda etapa do trabalho foi estudada a possibilidade de mudar a configuração, colocando a amostra de metal duro como cátodo da descarga e, desta maneira, promovendo o aquecimento direto pelo bombardeamento de íons e de partículas neutras. Para isto, foi utilizada a geometria de cátodo-ânodo número um (1) descrita no item 3.4.1, usando como ânodo um aço inoxidável 304 e como cátodo a própria da amostra o metal duro. As extrações foram realizadas em 200, 300, 400 e 500 °C, aquecendo a uma taxa de 5 °C/min e por 30 min. A atmosfera utilizada em todos os casos foi uma mistura de Ar-H₂ com fluxo de 5 cm³/s.

3.6.2 Extração de polipropileno em amostras injetadas

A extração de ligantes para as amostras obtidas via moldagem por injeção foi dividida em duas etapas, como já foi abordado no item 3.2.3, envolvendo uma química e outra térmica. Na etapa química foram extraídos o ácido esteárico e a parafina, e posteriormente na etapa térmica foi extraído o polipropileno. Esta etapa térmica foi realizada no reator de plasma e no forno resistivo, estudando a influência da temperatura e da atmosfera utilizada. Desta forma, foram realizadas extrações de polipropileno a 200, 250, 300, 400, 500 e 600 °C em atmosferas de hidrogênio puro, argônio puro e mistura 70%Ar-30%H₂ no plasma, e em hidrogênio puro no forno resistivo.

Caracterização de amostras

As especificações da caracterização das amostras são detalhadas no item 3.10.

3.7 PRÉ-SINTERIZAÇÃO

Neste trabalho é proposta uma técnica alternativa e inédita para a pré-sinterização do metal duro, usando uma descarga luminescente sob regime anormal de corrente contínua. Em trabalhos realizados anteriormente no LabMat, foi verificado que na sinterização de materiais puros utilizando descarga luminescente anormal ocorre ativação do processo de sinterização, quando a amostra se encontra no cátodo.

A presente pesquisa experimental quer avaliar o que ocorre na sinterização por plasma quando a amostra é colocada no ânodo e quando o material é polifásico, como é o caso do metal duro. Assim sendo, para avaliar esta técnica foram estudados diversos tópicos como:

- Perda de massa e comportamento dimensional do metal duro durante a pré-sinterização tanto no reator de plasma quanto no forno resistivo (temperaturas entre 700 e 1100 °C);
- Influência dos materiais utilizados nos eletrodos, com respeito às características da descarga e às alterações provocadas na composição química da camada superficial do metal duro e ao teor total de carbono nas amostras;
- Comparação da pré-sinterização realizada em forno resistivo com a realizada no reator de plasma, avaliando as vantagens e/ou desvantagens da nova técnica proposta (carbonetização/descarbonetização, microestrutura, processos alternativos entre outros).

3.7.1 Pré-sinterização em forno resistivo - dilatômetro

Para comparar o comportamento do metal duro na etapa da pré-sinterização realizada por uma descarga luminescente anormal, foram realizados testes de pré-sinterização no dilatômetro e no forno resistivo. Foram utilizados um dilatômetro digital modelo RB-115 da BP engenharia e um forno resistivo com câmara tubular, os dois operando sob atmosfera de H₂.

No caso dos testes realizados no dilatômetro foi realizada a extração térmica do ligante previamente em outro forno, e para o caso dos testes realizados no forno com câmara tubular, a extração de ligante e a pré-sinterização foram realizadas em um ciclo único.

A temperatura da extração térmica dos ligantes foi de 500 °C por 30 minutos a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após, o aquecimento foi a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de pré-sinterização desejada.

3.7.2 Pré-sinterização em reator de plasma

Para realizar a pré-sinterização em plasma foi utilizado o reator descrito no item 3.3 Uma descarga de corrente contínua sob regime anormal foi utilizada, sendo H₂ e/ou Ar os gases da atmosfera. A amostra foi posicionada como ânodo da descarga.

Diversas temperaturas de pré-sinterização foram estudadas, com duas configurações de eletrodos e com diversas combinações de materiais. Um resumo dos testes realizados na pré-sinterização é apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Resumo dos testes realizados na etapa de pré-sinterização.

Atmosfera		Eletrodos	Config.	700	800	850	950	1000	1100
Plasma	H ₂	Cátodo inoxidável	1						
		Ânodo inoxidável							
	Ar-H ₂	Cátodo inoxidável	1						
		Ânodo inoxidável							
Ar-H ₂	Cátodo inoxidável	1							
	Ânodo grafita								
Ar-H ₂	Cátodo grafita-W	1							
	Anodo grafita	2							
Forno	H ₂	Dilatômetro ou forno resistivo							

 Testes realizados

Ciclo térmico das pré-sinterizações

Os ciclos realizados na pré-sinterização do metal duro WC-10Co incluem um aquecimento constante de 5 °C/min, até uma temperatura de 500 °C, e ficando nesta por 30 min. Em seguida, o aquecimento foi realizado a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de pré-sinterização desejada.

Em alguns casos o teste foi interrompido, por problemas na descarga ou no reator, e não foi realizado o patamar à temperatura de pré-sinterização. Quando da apresentação dos resultados, tal particularidade será descrita junto ao resultado.

Para a caracterização das amostras, foi realizada uma análise macroscópica, microscópica e química. Os detalhes serão descritos no item 3.10.

3.8 SINTERIZAÇÃO

Da mesma forma como na pré-sinterização, na sinterização em alta temperatura foram realizados testes no reator de plasma e no forno resistivo. As temperaturas estudadas variaram entre 1100 e 1400 °C. Para o caso do forno resistivo foi utilizado o dilatômetro especificado anteriormente e no reator de plasma foram utilizadas duas configurações: cátodo de grafita/tungstênio e ânodo de grafita e, cátodo de molibdênio e ânodo de grafita.

Além dos parâmetros estudados na pré-sinterização, foi introduzido o parâmetro de densificação. Este parâmetro foi calculado para quantificar melhor a percentagem de densificação total ocorrida entre a compactação e a sinterização e, desta forma, avaliar e

comparar o comportamento da descarga luminescente anormal como técnica alternativa para a sinterização do metal duro. Para o cálculo do parâmetro de densificação foi utilizada a seguinte relação (Equação 3.1):

$$PD = (D_s - D_v) / D_v \times 100 \quad (3.1)$$

Sendo:

PD = Parâmetro de densificação;

D_s = Densidade na sinterização (g/cm^3);

D_v = Densidade a verde (g/cm^3).

3.9 TEOR E MANUTENÇÃO DO CARBONO NO PROCESSAMENTO DE METAL DURO POR PLASMA

O estudo iniciou-se com a quantificação da descarbonetação durante os processos de extração de ligantes e de pré-sinterização realizados em forno resistivo e no reator de plasma. Em seguida, foi estudada a manutenção do teor de carbono no reator de plasma usando como estratégias a utilização de ânodos de grafita e a adição de metano na mistura gasosa, ofertando desta forma carbono na atmosfera.

Para realizar as medições de carbono foi utilizado um equipamento marca LECO modelo WR-112 usando um ensaio de combustão com uma sensibilidade de 0,0001 %.

Foram realizadas medições do teor de carbono na superfície da peça, aonde teoricamente a perda de carbono tem que ser maior, e no interior da peça. Para isto foram feitos cortes transversais (seção total) a 1mm da superfície do topo da amostra (cumprindo requisitos de massa para medições confiáveis de carbono) e foram analisados como medidas superficiais. As medições internas, foram feitas a 3 mm da superfície. Cabe salientar que a altura de uma peça a 1000 °C é de aproximadamente 8,6 mm e de uma amostra sinterizada a 1400 °C é de aproximadamente 7,5 mm. Foram realizados alguns testes visando avaliar a confiabilidade nas medições do teor de C em função da posição do corte da amostra. Para isto foram realizadas pré-sinterizações e sinterizações usando forno e plasma em 9 amostras. Cada amostra foi seccionada em três partes de igual tamanho e mediu-se em cada uma delas o teor de carbono. Os resultados mostraram que o teor de C é muito similar (variação de aproximadamente 1,5 % que corresponde a aproximadamente 0,08 % de C na amostra), aumentando perto da base da amostra, onde está em contato com o suporte de grafita. Assim sendo, para todos os testes posteriores, foram realizados cortes a 1 mm do topo.

3.10 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

3.10.1 Propriedades físicas

Foi determinada a perda de massa percentual das amostras processadas, realizando medições de massa antes e depois das extrações. Para tanto, foi utilizada uma balança de precisão (precisão de +/- 0,00005 g).

3.10.2 Medição do teor de carbono

O teor de carbono das amostras foi medido utilizando um equipamento marca LECO modelo WR-112 usando um ensaio de combustão com uma sensibilidade 0,0001 %.

3.10.3 Macroscopia

Foi utilizado um estereoscópio com o objetivo de tomar fotografias das amostras processadas, a fim de obter uma primeira caracterização do processo em questão. Desta forma, foram identificadas regiões com aparência diferente, macro defeitos, empenamentos das amostras, colorações diferenciadas, entre outros.

3.10.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microsonda (EDAX)

A caracterização das amostras usando o microscópio eletrônico e a microsonda de energia dispersiva de raios X, abrangeu aspectos como a morfologia dos pós e de sua mistura, a microestrutura do material após a extração de ligantes, pré-sinterização e sinterização (e do revestimento) e a composição química das amostras em cada uma destas etapas. Especificamente foram realizados os seguintes estudos:

- Na adequação dos pós de carbeto de tungstênio e cobalto: determinação da morfologia dos pós e de sua mistura, e análise da composição química destes.
- Na extração de ligantes:
 - Caracterização qualitativa das superfícies, permitindo a avaliação da homogeneidade do material e a presença de impurezas, partículas depositadas e/ou resíduos de ligantes.
 - Determinação da composição química da região superficial da amostra, usando aumentos de 250X, 1000X e 2000X, energia do feixe de 20 kV e 10 kV.

- Determinação da composição química de partículas e impurezas encontradas na caracterização qualitativa das superfícies.
- Determinação dos perfis de composição de elementos depositados na amostra, usando aumentos de 2000X com medições a cada 10 μm .
- Na pré-sinterização:
 - Caracterização qualitativa das superfícies, permitindo avaliar a homogeneidade do material e a presença de impurezas, partículas depositadas e/ou resíduos de ligantes.
 - Caracterização qualitativa da morfologia do interior da amostra, permitindo avaliar mudanças na microestrutura em relação aos parâmetros do processo e do sistema utilizado.
 - Determinação da composição química elementar das superfícies e do interior da amostra, identificando os elementos depositados e a profundidade destes, os perfis de composição.
 - Caracterização dos filmes formados ou em formação decorrentes do intenso depósito de elementos sobre o material.
- Na sinterização:
 - Caracterização qualitativa das superfícies, identificando espessuras de filmes depositados, profundidade de elementos difundidos, morfologia da superfície e microestrutura do metal duro.

3.10.5 Microscopia ótica

Esta técnica foi utilizada, principalmente, para a determinação da presença das fases eta e grafita, devido a que com um adequado ataque estas fases são reveladas e claramente diferenciadas com o microscópio ótico.

O procedimento utilizado para a preparação do metal duro foi:

- Corte transversal da amostra (a 1 mm da superfície superior da amostra) usando um disco adiantado. A velocidade de corte foi de aproximadamente 400 rpm. O tempo de corte variou entre 20 e 60 minutos dependendo dos parâmetros utilizados no processo de obtenção da amostra, principalmente, da temperatura e atmosfera utilizadas.
- Embutimento com baquelite usando cavaco de aço para aumentar a dureza da superfície.
- Lixamento com papel de SiC, de 600 e 1000 μm .
- Polimento com diamante em solução, cujos tamanhos de partículas variaram entre 9 e 1/4 μm .

- Ataque com solução Murakami.

3.10.6 Difractometria de raios X

Foi utilizado um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA. Esta técnica de caracterização foi utilizada, basicamente, para a identificação das estruturas cristalinas do material em estudo e para determinar, de forma qualitativa, as fases presentes no metal duro processado.

Em todas as leituras usaram-se as seguintes condições de varredura: passo de $0,05^{\circ}$, tempo de passo de 1s e intervalo de medida, em 2θ , de $15^{\circ} - 80^{\circ}$. A identificação de fases foi feita através do banco de dados do JCPDS. Devido à complexidade da composição de algumas amostras foi preciso o uso de outros bancos de dados que foram gentilmente fornecidos pelo Prof. João Cardozo de Lima, do departamento de Física da UFSC, que por meio da composição elementar do material (usando a Microsonda de Energia Dispersiva de Raios X acoplada ao MEV), permitiu conhecer as cartas dos possíveis compostos formados por tais elementos. Com a listagem das possíveis fases fornecidas pelas bases de dados, foram conferidos manualmente os picos, e suas intensidades, com os resultados do difratograma para a determinação final das fases presentes no material.

Na seqüência, são enumerados os estudos realizados usando a difratometria de raios X:

- Determinação da estrutura cristalina dos pós de carbeto de tungstênio e cobalto, antes e depois da mistura, e a moagem destes.
- Identificação das fases presentes na microestrutura do material, na superfície da amostra e no interior desta, após a:
 - Extração de ligantes, em plasma e forno, em diversas atmosferas, tempos de patamar e taxas de aquecimento.
 - Pré-sinterização, em plasma e forno, processadas a diversas temperaturas e com vários materiais usados como cátodos.
 - Sinterização, em plasma e forno, processadas a diversas temperaturas, com vários materiais usados como cátodos e diversas atmosferas, inclusive com amostras processadas com metano.
- Identificação das camadas superficiais eventualmente formadas no material pré-sinterizado e sinterizado no reator de plasma.

Determinação da manutenção do teor de carbono das amostras processadas, pela identificação das fases eta (η) e grafita.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE WC E CO E DE SUA MISTURA

Na primeira parte deste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos pós utilizados no trabalho, assim como, a caracterização da mistura destes. Foram analisados: composição química, tamanho e distribuição de tamanho de partículas, densidades picnométrica e aparente, superfície específica e, finalmente, forma e estrutura.

4.1.1 Composição química

Na Tabela 4.1 apresenta-se a composição química do WC, fornecida pelo fabricante.

Tabela 4.1. Composição química do pó de WC usado neste trabalho [102].

Elemento	Quantidade (%)
WC	99,87
C, total	6,13 +/- 0,05
C, livre	< 0,04
Mo	0,013
Fe	0,010
Ni	<0,003
Cr	<0,005
Ca	0,002
O ₂	< 0,15
Resíduo por cloração	0,007

A análise quantitativa do teor de carbono realizada neste pó, mostrou que a percentagem total de carbono é de 6,138 +/- 0,003, sendo coerente com a informação do fornecedor. Foi dada especial atenção a este elemento, já que a manutenção do teor estequiométrico do carbono no WC é fundamental para as propriedades finais do metal duro.

A composição química do pó de Co, segundo o fornecedor é mostrada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composição química do pó de Co usado neste trabalho [103].

Elemento	Unidade	Quantidade
Co	%	99,87
Ni	ppm	470
Fe	ppm	28
Mn	ppm	<10
Cu	ppm	<10
Ca	ppm	14
Si	ppm	<10
S	ppm	<2
C	ppm	95
O ₂	%	0,36
Perda sob H ₂	%	0,41

Especial atenção foi dada ao teor de oxigênio no pó de Co devido a sua influência sobre o processamento e às propriedades finais do metal duro.

4.1.2 Granulometria: tamanho e distribuição.

Foram realizadas medições em três laboratórios distintos (CTC-Criciúma; UEPG-Ponta Grossa; IPEN-São Paulo) sendo que todos os resultados foram similares entre si, com apenas pequenas diferenças nos valores resultantes. A curva de distribuição granulométrica do pó de Co é mostrada na Figura 4.1. Verifica-se a presença de aglomerados com um tamanho de aproximadamente 10 μm , o que muda a análise em torno de 10%. Segundo estes resultados, o tamanho médio de partícula foi de 2,24 μm e 100 % das partículas está abaixo de 21 μm .

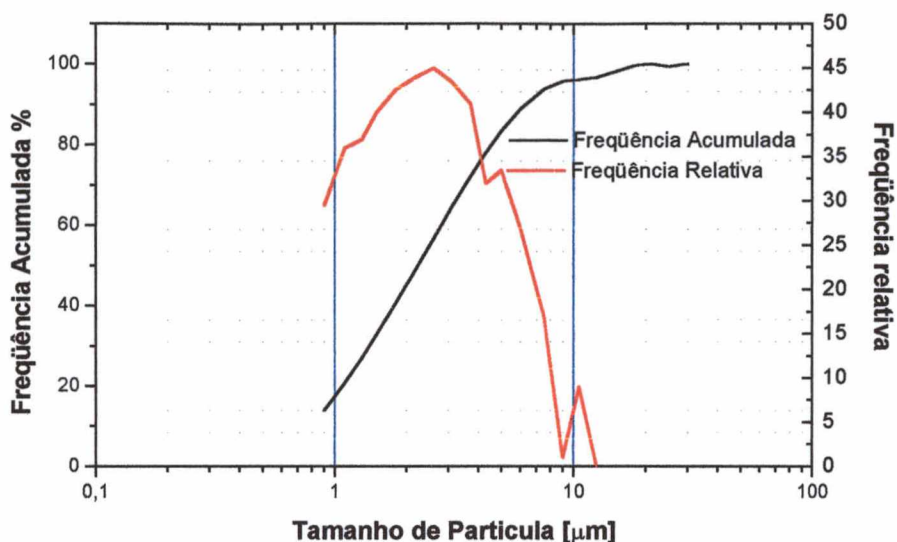


Figura 4.1. Distribuição granulométrica do pó de Co

A Figura 4.2 mostra a distribuição de tamanho de partícula do pó de WC. Da mesma forma que no caso do pó de Co, verifica-se a presença de aglomerados com um tamanho de aproximadamente 10 μm , o que muda a análise em torno de 10%. Segundo estes resultados, o tamanho médio de partícula foi de 4,49 μm e 100 % das partículas estão abaixo de 30 μm .

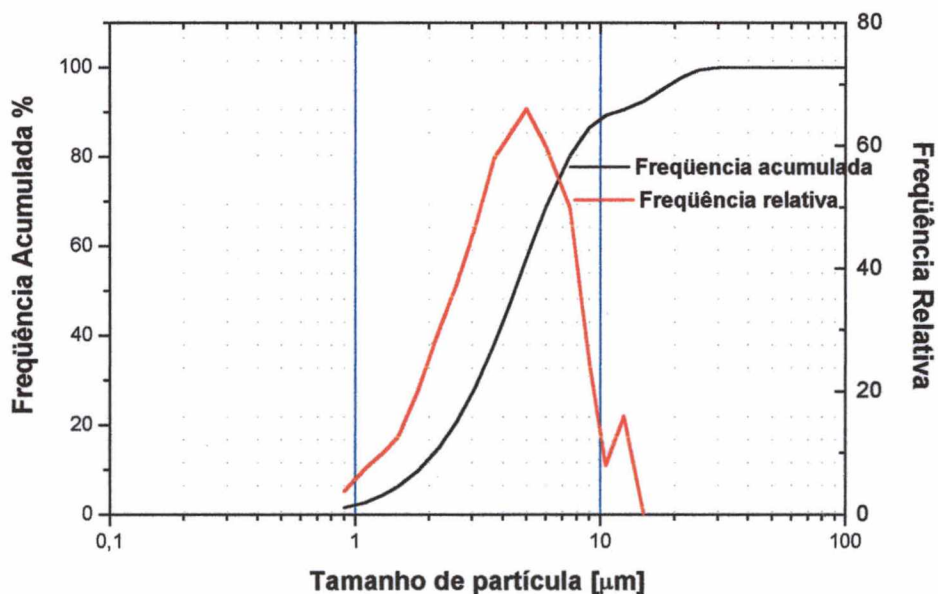


Figura 4.2. Distribuição granulométrica do pó de WC

As micrografias apresentadas na Figura 4.3, mostram que as partículas, tanto do Co quanto do WC, encontram-se parcialmente unidas entre si, formando grânulos. Assim, os valores determinados nos ensaios granulométricos (Figura 4.1 e Figura 4.2) não correspondem

ao tamanho real das partículas primárias (partículas individuais); as partículas primárias são menores

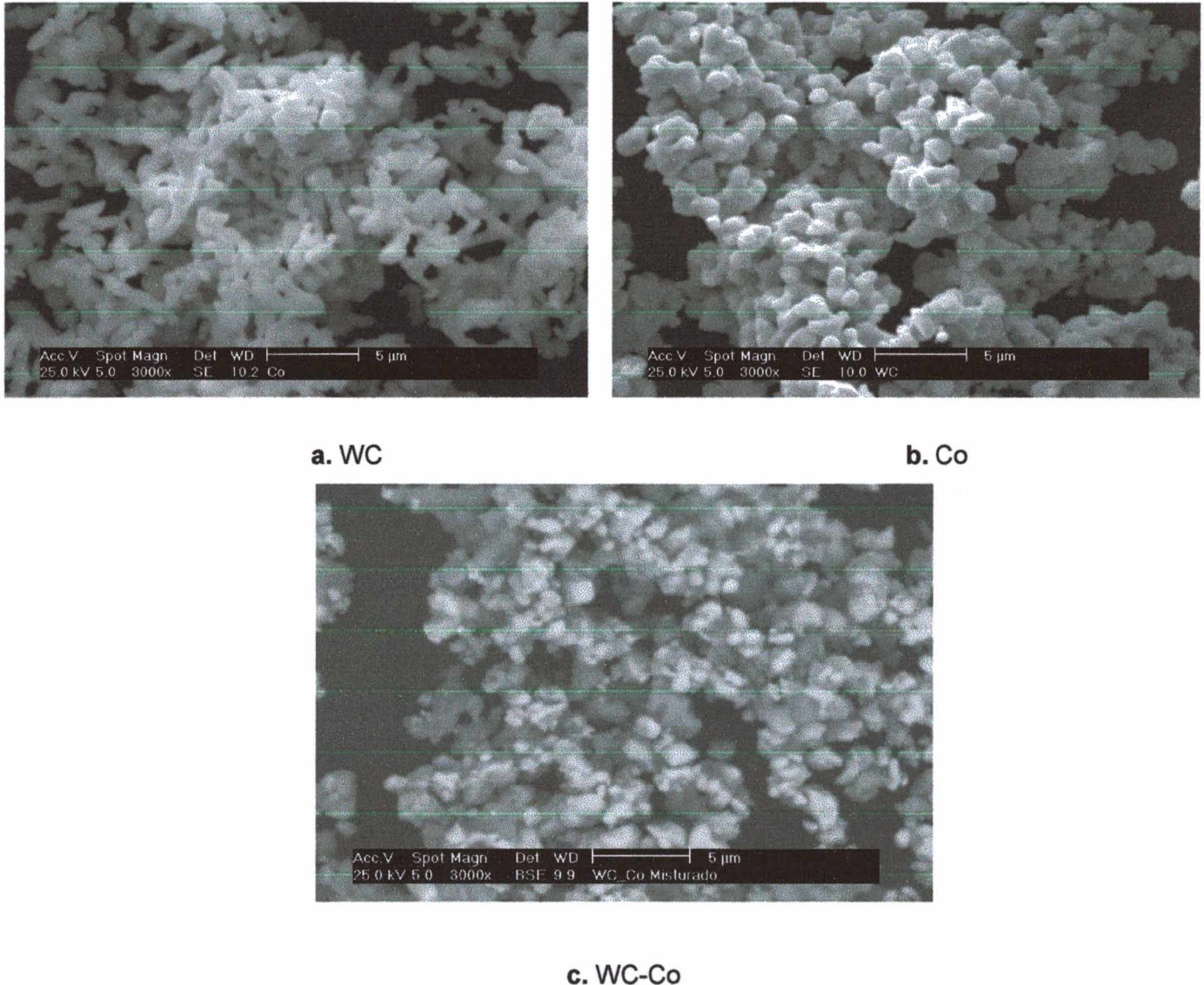


Figura 4.3. Micrografia do pó de (a) WC, (b) Co e (c) WC-Co

Na Figura 4.3 (c) observa-se que após a mistura e moagem dos pós de WC e de Co, o tamanho de partícula é menor e mais homogêneo se comparado com os pós elementares.

Segundo ensaios granulométricos, o tamanho médio da mistura dos pós é de 1,2 µm com 100 % das partículas abaixo de 3 µm, sem presença de aglomerados.

4.1.3 Forma e estrutura

De acordo com as descrições especificadas na norma da ISO 3252, o pó de WC pode-se classificar como de forma angular-poligonal e o pó de Co como de forma irregular. Com respeito à estrutura das partículas, pode-se dizer que os dois pós mostram grandes aglomerados, resultantes do próprio processo termoquímico de produção dos mesmos.

4.1.4 Superfície específica

A superfície específica dos pós de Co e WC foi medida e calculada. As medições foram realizadas pelo método de adsorção de gás – BET com 12 pontos, e os valores calculados foram obtidos usando a Equação 4.1 (relação entre o tamanho médio de partícula e a área superficial específica), assumindo o caso hipotético de que o pó é esférico. Na Tabela 4.3 são apresentados os valores da superfície específica medidos e calculados.

$$\sigma = 6 / (\rho * \phi) \quad (4.1)$$

Tabela 4.3. Superfície específica dos pós de Co e WC.

Fonte	Superfície específica do Co m ² /kg	Superfície específica do WC m ² /kg
Medições granulométricas	0,320 - calculado	0,087 - calculado
Dados do fornecedor	0,470 - calculado	0,145 - calculado
Medições - BET	0,484 - medido	0,175 - medido

Observa-se que os resultados medidos são similares aos calculados com os dados do fornecedor.

4.1.5 escoabilidade

Utilizou-se o fluxímetro de Hall para determinar a escoabilidade ou taxa de fluxo dos pós, seguindo a norma MPIF 3. Os ensaios mostraram que nem os pós elementares, nem a mistura destes conseguiu escoar. Desta forma os pós devem ser granulados, para viabilizar a sua compactação. Nesse caso, a escoabilidade também foi medida e os resultados serão apresentados mais adiante.

4.1.6 Densidades

Foram realizados ensaios de densidade de batida (Tap Density norma MPIF 46), densidade aparente (MPIF 4) e densidade picnométrica. Os resultados são mostradas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Resumo da caracterização dos pós de WC e Co e da sua mistura

	Co	WC	WC-Co
Densidade picnométrica (Bulk) em g/cm ³	8,52	15,33	14,64
Densidade de batida (Tap density) em g/cm ³	2,292	4,921	6,310
Densidade de batida expressa em % densidade teórica	22,6	21,65	44,4
D ₅₀ , μm	2,20	4,49	1,20
Sw, μm	2,74	2,43	2,50
Fisher, μm (fabricante)	1,2 - 1,5	2,70	
Área superficial específica. m ² /kg	0,484	0,175	0,292
Escoabilidade (s)	Não escoou	Não escoou	Não escoou
Morfologia	Irregular	Irregular	Irregular

Sendo:

D₅₀ = Tamanho médio de partícula.

Sw = Largura da distribuição do tamanho de partícula. Sw= 2,56 / log₁₀(D90/D10)

σ = Área de superfície específica.

ρ_b = Densidade de batida como percentagem da densidade teórica.

4.2 OBTENÇÃO DE AMOSTRAS

4.2.1 Mistura e moagem dos pós de WC e Co

Os pós de WC e Co foram misturados em uma proporção de 90 e 10% em peso, respectivamente. A mistura e moagem foram realizadas a úmido (álcool) em um moinho de bolas, usando um tempo de 72 horas.

4.2.2 Obtenção de amostras por compactação uniaxial.

Adição da parafina e granulação

A adição da parafina e a granulação foram realizadas manualmente. Na Figura 4.4 é apresentada uma micrografia dos grânulos formados após da adição da parafina e da granulação dos pós. Observa-se que o tamanho destes grânulos atinge valores de 50 μm .

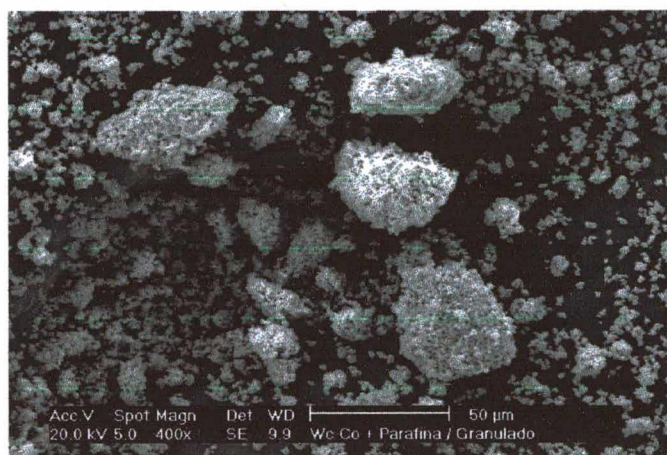


Figura 4.4. Grânulos formados após a adição da parafina na mistura de pós de WC e Co.

No transcorrer do trabalho foram realizadas compactações de 7 lotes de amostras, resultando um total de 210 amostras. Como foi mencionado no procedimento experimental, os compactados foram de forma cilíndrica com diâmetro de 9,5 mm, e com altura variável entre 9,5 e 11,5 mm. Para cada amostra compactada foram calculados o fator de compactação, a densidade aparente e a densidade a verde. Na Tabela 4.5 são listados os valores médios destes parâmetros, para a totalidade das amostras, com o desvio padrão respectivo.

Tabela 4.5. Densidades e fator de compactação de amostras obtidas via compactação*.

	Densidade aparente	Densidade a verde	Densidade	Fator de
	g/cm ³	g/cm ³	% da teórica	compactação
Media	3,663	7,397	50,665	2,022
Desvio Padrão	0,083	0,120	0,824	0,039

* Estatística de 210 amostras

4.2.3 Obtenção de amostras por moldagem por injeção

Sistema ligante

Como foi comentado, a seleção do sistema ligante depende de vários fatores, entre os quais destacam-se: os pontos de fusão e de evaporação, solubilidade, comportamento reológico, moldabilidade, propriedades da superfície e tendência a uma extração fácil e completa. Após um estudo detalhado das diversas opções, optou-se pelo sistema ligante formado por: parafina (PF), polipropileno (PP) e ácido esteárico (AE); A PF foi escolhida pela boa moldabilidade e sua fácil remoção, o PP foi utilizado para reter a forma e integridade da peça após da saída da PF, e o ácido esteárico pelas suas características superficiais (balanço hidrofílico e lipofílico). As percentagens em volume da PF, PP e AE foram de 55, 35 e 10 % respectivamente. Estes valores foram escolhidos após serem realizados testes reológicos e injeções preliminares. Da mesma forma, foi escolhida a carga sólida de 55 %, dando prioridade, neste caso, aos resultados reológicos.

Caracterização reológica

Mistura do ligante

Conforme observado na Figura 4.5, no início da mistura o torque no misturador aumenta rapidamente, sendo instável. O torque aumenta porque a viscosidade da mistura é ainda alta, e não é estável porque o ligante não está distribuído uniformemente. Quando melhora a distribuição do ligante, a viscosidade baixa e, conseqüentemente, o torque tem uma tendência a diminuir para depois estabilizar. Por esta razão, a homogeneidade na mistura pó-ligante foi avaliada através da estabilização do torque no misturador. Verifica-se que após 7 minutos de mistura o torque permanece invariável.

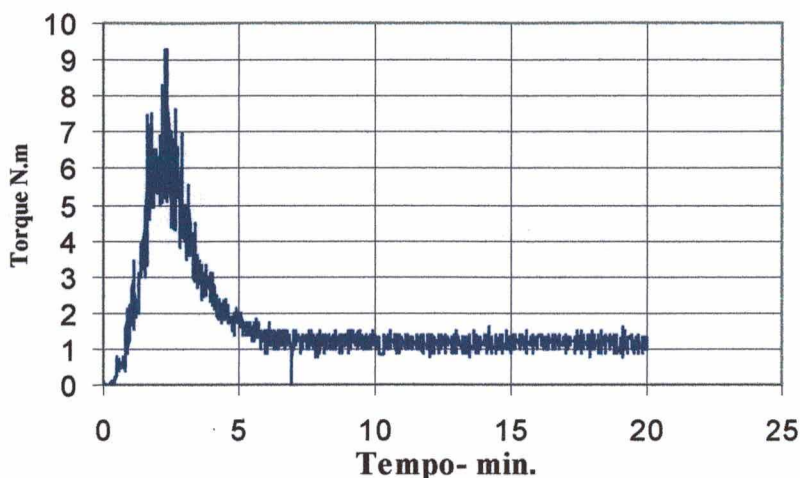


Figura 4.5. Evolução da mistura do pó com o ligante em função do torque.

Propriedades Reológicas

Na Figura 4.6 são apresentados os resultados do estudo reológico da mistura de pó-ligante, mostrando a evolução da viscosidade e da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

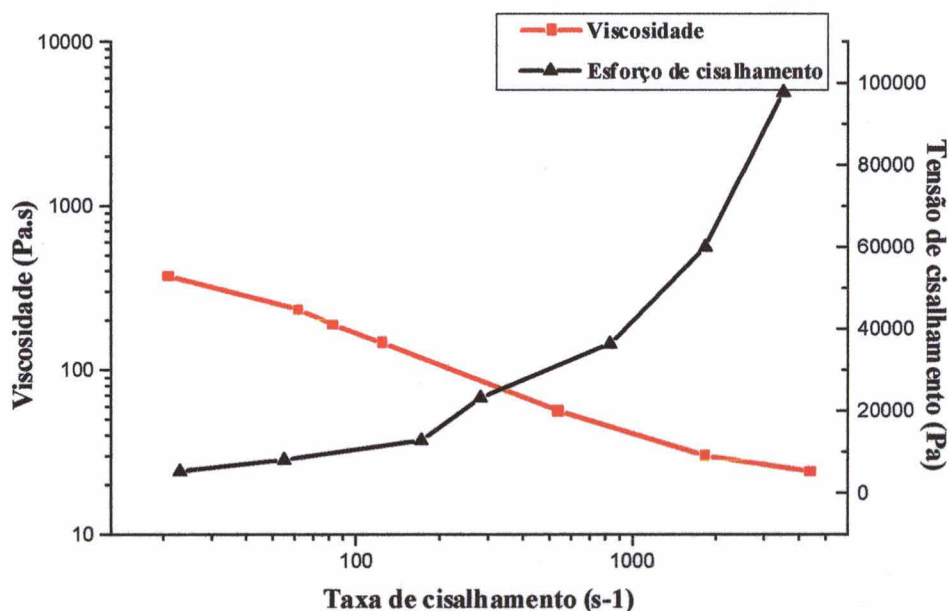


Figura 4.6. Características reológicas da massa injetável, com ligante PF-PP-AE.

Segundo estes resultados, o fluxo da massa injetável mostra essencialmente um comportamento pseudoplástico, no qual a viscosidade decresce quando a taxa de cisalhamento é incrementada. Este comportamento é descrito pela relação mostrada na equação 4.1. Os resultados experimentais mostram um ajuste à função de potência, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,99, confirmando que este modelo matemático é adequado para descrever o comportamento reológico da mistura estudada.

$$v = a \gamma^b \quad (4.1)$$

Sendo:

v = viscosidade (Pa.s)

γ = tensão de cisalhamento (Pa)

a e b constantes do material

Injeção das amostras

As amostras injetadas não apresentaram problemas de rigidez, nem na extração do molde e tampouco no manuseio da mesma. A Figura 4.7 mostra uma fotografia das peças injetadas.

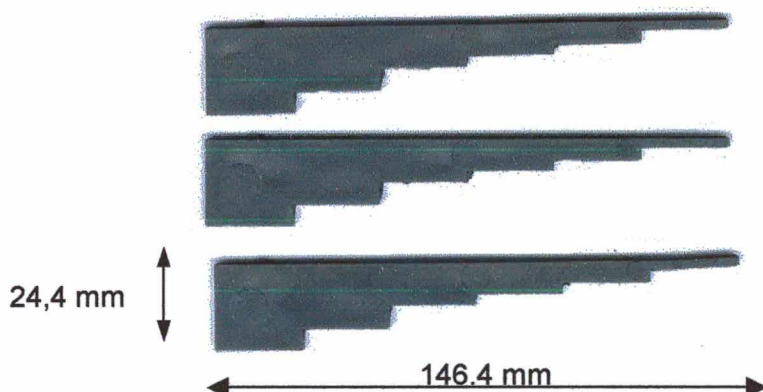


Figura 4.7. Fotografia de amostras injetadas .

Para uma segunda injeção foi utilizado um molde em forma de cone, de diâmetro maior de 14,5 mm e menor de 13,5 mm. A Figura 4.8 mostra este tipo de peças.



Figura 4.8. Amostras injetadas em forma de cone. Medidas em milímetros.

Extração da parafina e do ácido esteárico.

A extração dos ligantes foi realizada em duas etapas: uma química e outra térmica. Na extração química, para amostras menores (Figura 4.8), foram retiradas a parafina e o ácido esteárico em sua totalidade (100 %); mas, para amostras maiores (Figura 4.8), foi encontrado

que toda a massa adicionada não foi retirada, ficando em torno de 2,5 % em peso. Este resíduo foi extraído durante a extração térmica.

Na extração por solvente (hexano) da parafina e do ácido esteárico, foram estudados dois procedimentos:

- Imersão direta do injetado no hexano por 4 horas;
- Exposição do injetado ao vapor do hexano durante 5 horas, seguido de imersão por 4 horas.

Na imersão direta no hexano foi observado, em alguns experimentos, o surgimento de trincas, fato que não ocorreu no segundo procedimento. Portanto, foi utilizado este último na obtenção das amostras utilizadas neste estudo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA DESCARGA

Nesta parte do trabalho são mostrados os resultados da caracterização das descargas com ênfase no processo de aquecimento. Assim sendo, foram estudadas as descargas sob diversas condições para definir os parâmetros mais favoráveis para a realização da extração de ligantes, pré-sinterização e sinterização do metal duro. É importante ressaltar que as medidas de temperatura foram realizadas no ânodo, que é o suporte das amostras.

4.3.1 Caracterização da descarga: primeira parte

Na primeira parte da caracterização objetivou-se avaliar e estudar a influência dos parâmetros mistura gasosa e fluxo de gases, em relação ao comportamento da descarga e ao processo de aquecimento. Em função dos resultados desta caracterização, os parâmetros avaliados foram definidos, fixados e mantidos constantes nas caracterizações posteriores. Os critérios utilizados para a escolha procuraram garantir a eficiência ou capacidade no aquecimento (relação entre a temperatura atingida, a densidade de corrente solicitada ao sistema, a pressão na câmara e o tempo de pulso ligado)

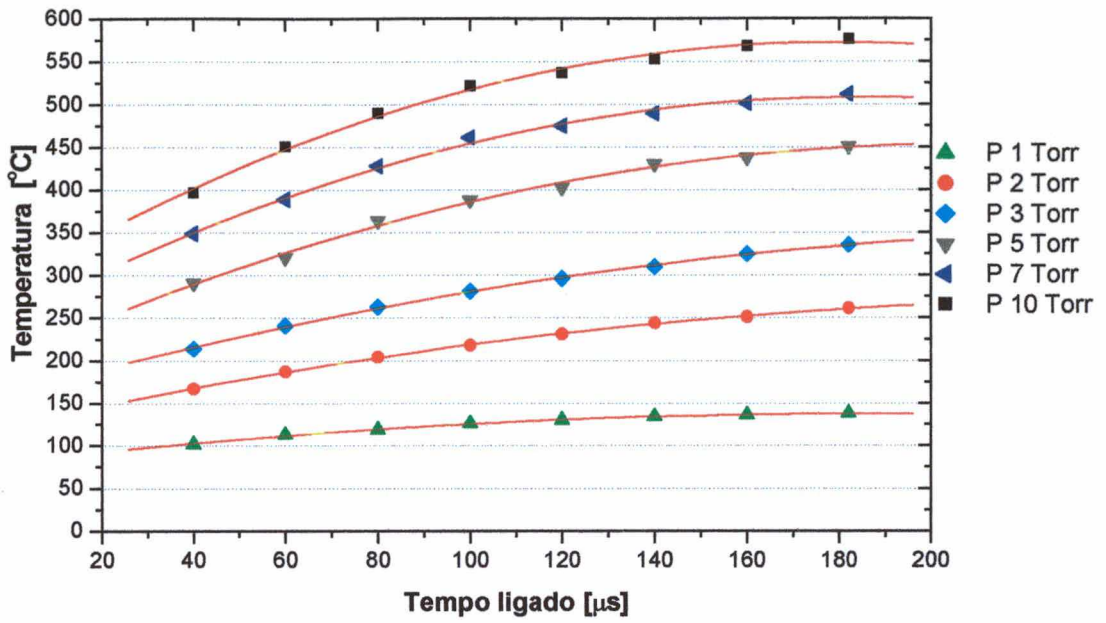
O cátodo utilizado foi de aço inoxidável 304, usando a configuração de eletrodos um (cátodo e ânodo verticais - item 3.4.1) e foram fixados os parâmetros da voltagem pico em 450 V, fluxo gasoso em $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ e a distância entre eletrodos em 7,5 mm.

4.3.1.1 Mistura de gases (H_2 , Ar, Ar- H_2)

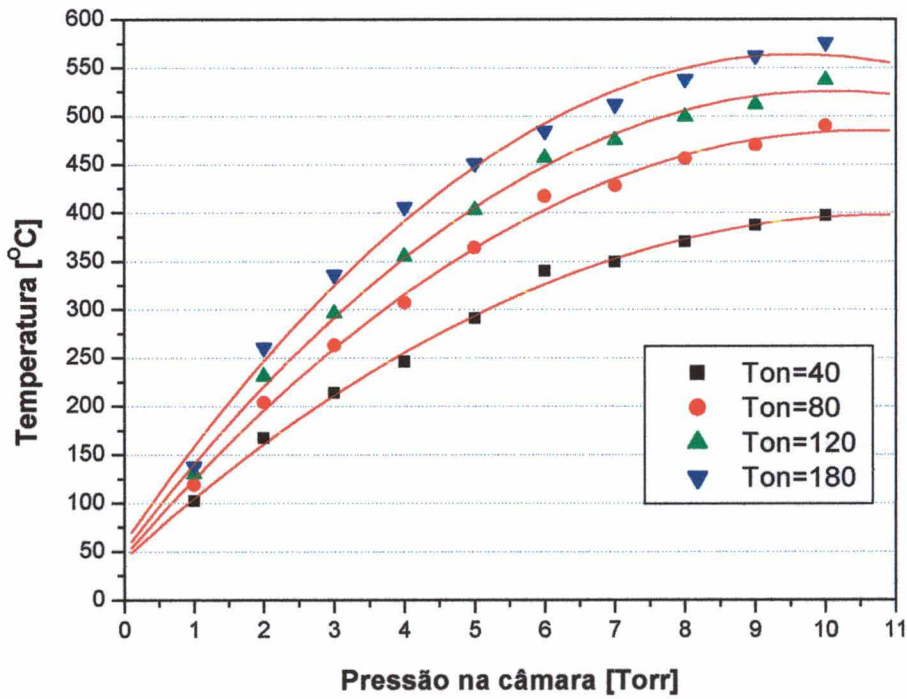
Atmosfera de Hidrogênio (H_2)

As variações da temperatura em função do tempo de pulso ligado T_{on} (para várias pressões) e da pressão na câmara (para vários T_{on}) são mostradas na Figura 4.9 a e b respectivamente.

Pode-se observar que, como era esperado, a temperatura aumentou conforme o tempo de pulso ligado (T_{on}) e/ou a pressão aumentaram [80]. Outro fato observado, a partir dos resultados apresentados na Figura 4.9, é que a diferença entre as temperaturas atingidas, para um mesmo T_{on} , entre pressões subseqüentes vai diminuindo com tendência à saturação. Este efeito pode ser atribuído ao aumento das perdas de calor por convecção quando a pressão aumenta. Em razão das temperaturas alcançadas (aproximadamente $600 \text{ }^\circ\text{C}$), a utilização desta configuração, com descarga de H_2 , no processamento do metal duro poder-se-ia limitar para a extração de ligantes.



a

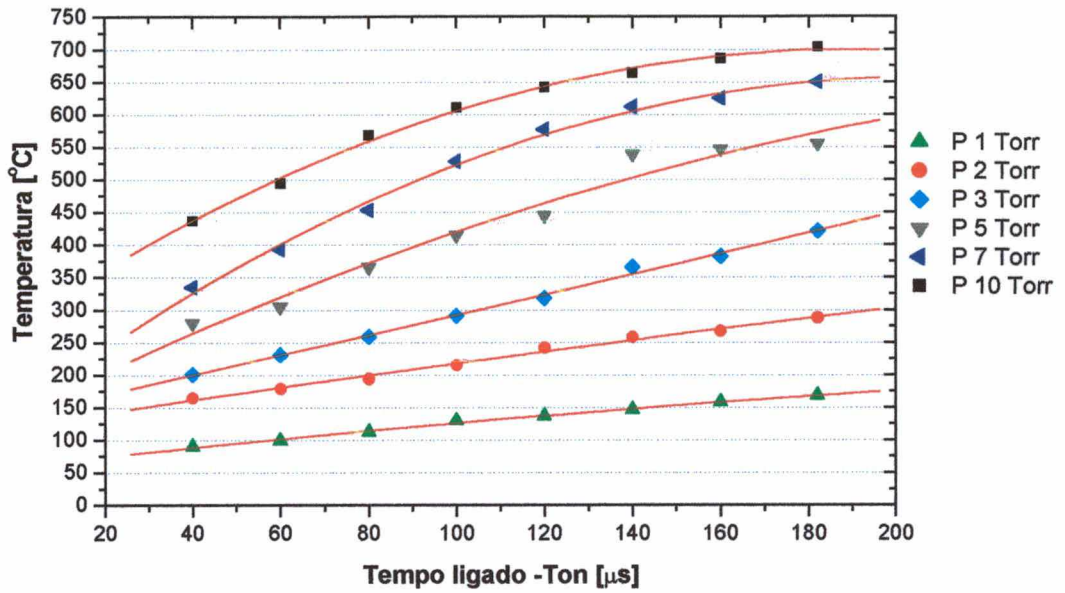


b

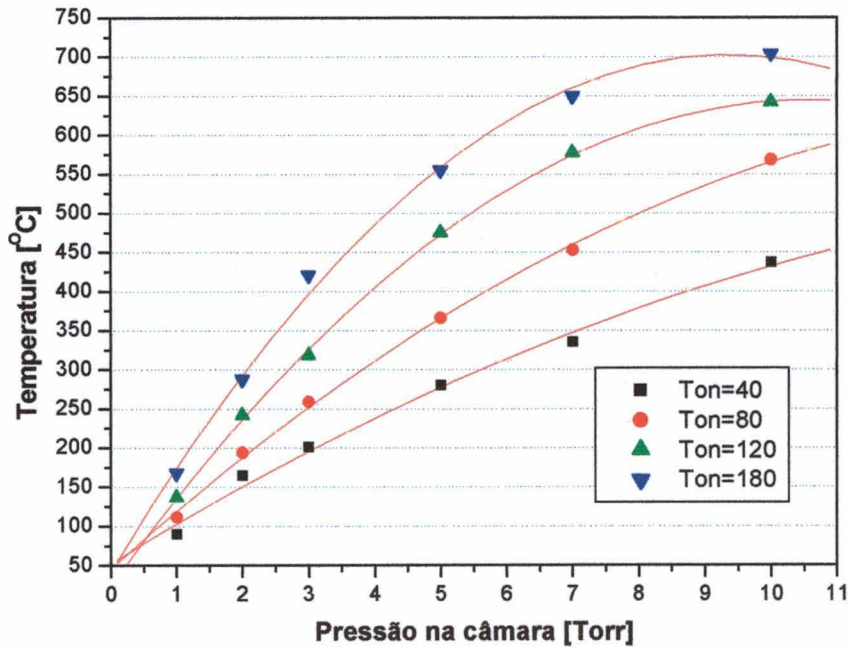
Figura 4.9. Variação da temperatura em função a. do tempo de pulso ligado (Ton) para diversas pressões e b. da pressão na câmara para vários Ton. Atmosfera de H_2 puro.

Atmosfera de Argônio (Ar)

A Figura 4.10 a e b mostram as variações da temperatura em função do tempo de pulso ligado Ton (para várias pressões) e da pressão na câmara (a vários Ton) respectivamente.



a



b

Figura 4.10. Variação da temperatura em função a. do tempo ligado da fonte (Ton) para diferentes pressões e b. da pressão na câmara para vários Ton. Atmosfera de Ar puro.

Verifica-se na Figura 4.10 que o comportamento da temperatura com respeito ao tempo de pulso ligado - Ton e à pressão na câmara com descarga de Ar puro, é similar ao observado com a descarga de H₂ puro (Figura 4.9). No entanto, na descarga de Ar puro, e sob as condições desta caracterização, o limite de temperatura foi de aproximadamente 700 °C. Esta temperatura foi maior do que a atingida na descarga de H₂, sendo este fato atribuído à maior energia de bombardeamento devido à massa maior do íon de argônio (40 uma) se comparado com a massa do íon molecular do hidrogênio (2 uma), para as condições utilizadas neste trabalho.

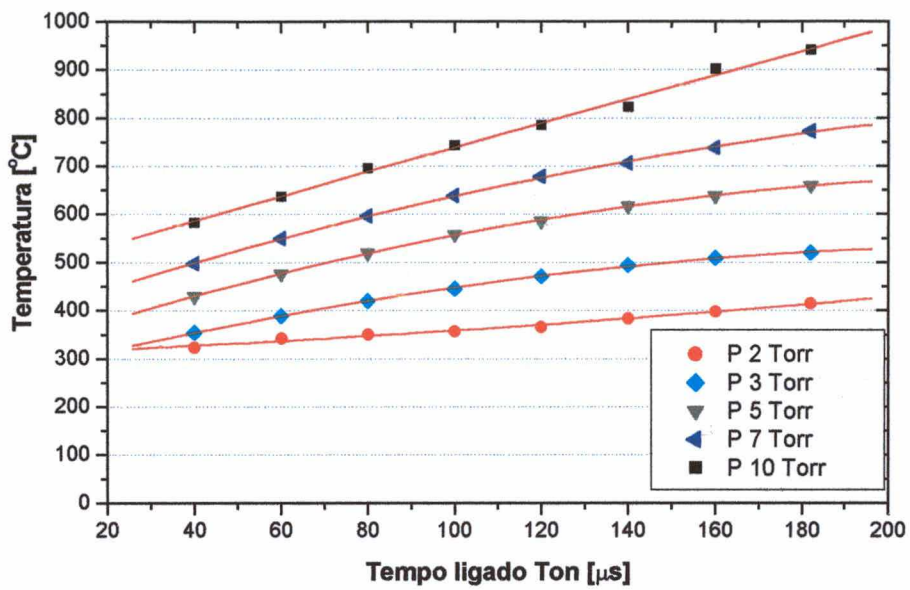
Atmosfera de Argônio- Hidrogênio (Ar-H₂)

A mistura gasosa de Ar e H₂ nas proporções de 10 a 30 % de H₂ e 90 a 70% de Ar respectivamente, tem se mostrado adequada para um eficiente processo de aquecimento [32]. A importância da introdução de H₂ na mistura gasosa, consiste em propiciar a redução dos óxidos do cátodo, com o conseqüente aumento de emissão de elétrons secundários. Por outro lado, a presença de argônio favorece o aquecimento por sua alta energia de bombardeamento devida a sua massa molecular, como mencionado no item anterior.

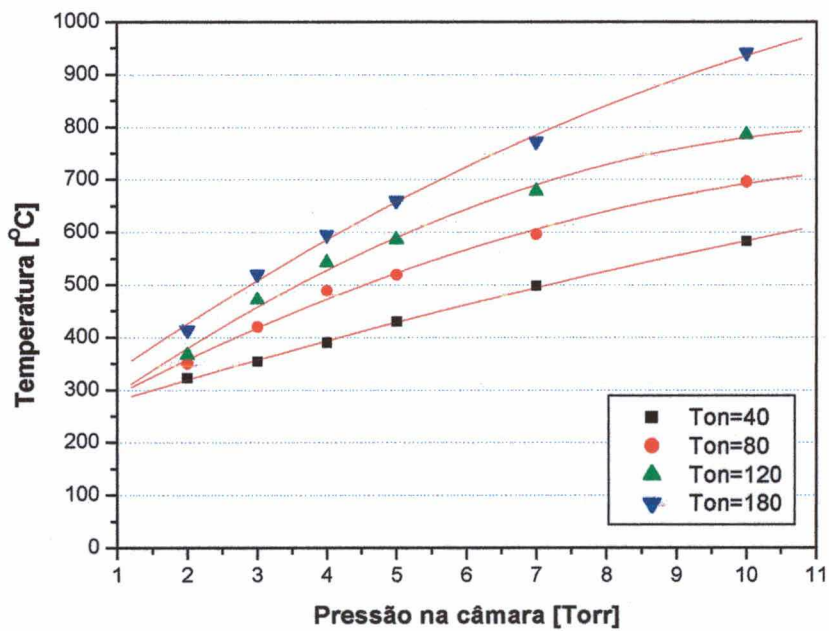
As Figura 4.11 a e b mostram respectivamente as variações da temperatura em função do tempo de pulso ligado Ton (para várias pressões) e da pressão na câmara (a vários Ton) para a mistura gasosa de 70%Ar-30%H₂.

Observa-se um comportamento similar aos resultados obtidos na caracterização da descarga com H₂ ou com Ar; no entanto, o limite máximo de temperatura para as condições utilizadas nesta caracterização foi de, aproximadamente, 950 °C. Portanto, se é desejada uma temperatura mais alta, usando a mistura 70Ar-30H₂, a energia fornecida pela fonte (voltagem pico) e/ou a pressão na câmara devem ser aumentadas.

Na Figura 4.11 pode ser observado, também, que para Ton baixos, por exemplo 40 µs, a temperatura do ânodo é bem maior, se comparada, com as obtidas no mesmo Ton nas descargas de H₂ ou de Ar puros (Figura 4.9 e Figura 4.10 respectivamente), mesmo para pressões baixas. Conseqüentemente, nos processos em que se precisa controlar a taxa de aquecimento a temperaturas baixas (inferiores a 300 °C), o processo de aquecimento com a introdução dos gases e a Ton mais baixos deve ser avaliado.



a



b

Figura 4.11. Variação da temperatura em função a. do tempo de pulso ligado T_{on} para diversas pressões e b. da pressão na câmara para vários T_{on} . Atmosfera de 70Ar-30H₂

Comparação entre as três atmosferas gasosas

Para facilitar a comparação dos resultados da caracterização da descarga, quando utilizadas diversas atmosferas, são apresentadas na Figura 4.12 e na Figura 4.13 as variações da temperatura e da densidade de corrente, em função do tempo de pulso ligado (pressão de 10 Torr).

Como foi mencionado acima, observa-se que o comportamento das atmosferas de H_2 e Ar puros, com respeito à temperatura (Figura 4.12) e à densidade de corrente (Figura 4.13), é similar. A única diferença encontra-se nos valores absolutos atingidos, os quais são similares para baixos Ton e aumentam com o incremento do Ton. Este aumento pode ser explicado pela maior influência que tem a energia do bombardeamento (no caso do Ar), se comparado com a limpeza da superfície (no caso do H_2), sobre a densidade de corrente e, portanto, sobre a temperatura conforme o Ton aumenta.

Por outro lado, os resultados da caracterização quando usada a mistura 70Ar-30 H_2 mostram uma densidade de corrente mais alta do que as descargas com Ar e H_2 puros, evidenciando uma combinação adequada dos efeitos tanto do Ar quanto do H_2 , favorecendo o processo de aquecimento. Chama-se a atenção para os valores das temperaturas máximas atingidas por cada atmosfera nesta configuração (580, 705 e 945 °C para H_2 , Ar e 70Ar-30 H_2 respectivamente), mostrando a dificuldade para atingir as temperaturas de sinterização do metal duro (~1400°C).

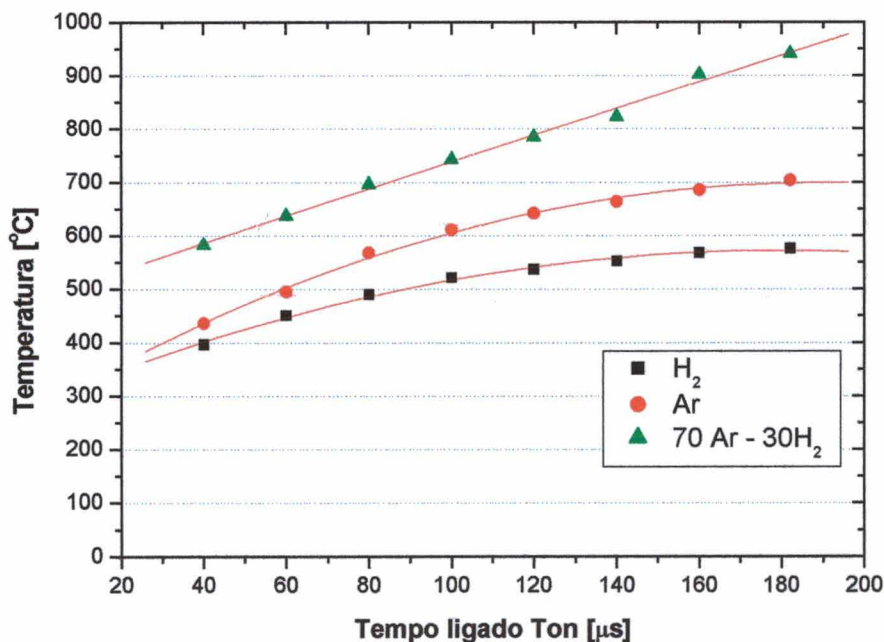


Figura 4.12. Comparação da variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado para as atmosferas gasosas H_2 , Ar e 70Ar-30 H_2 . Pressão na câmara de 10 Torr.

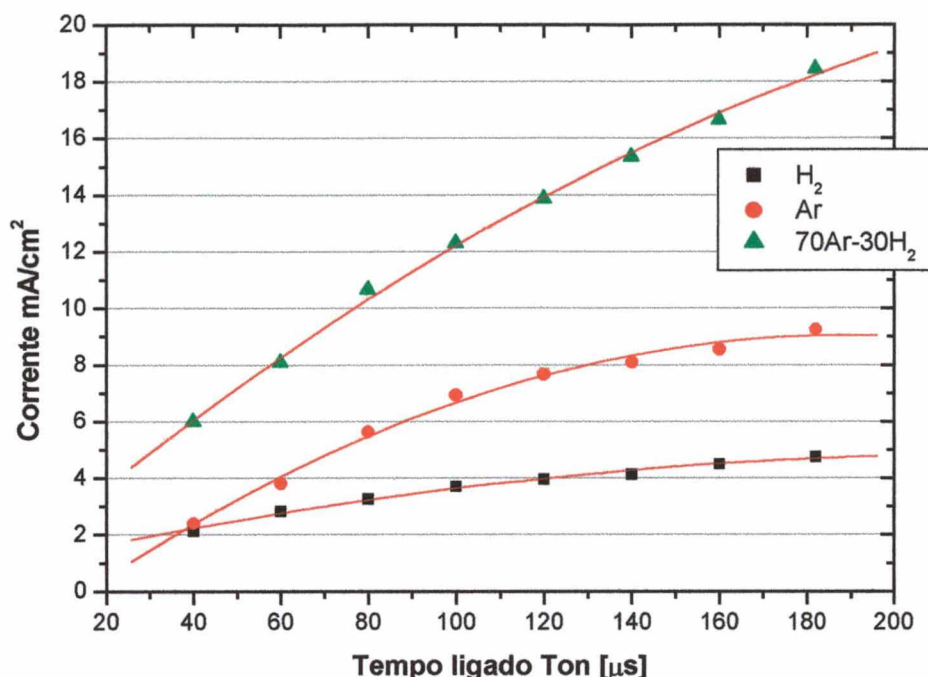


Figura 4.13. Comparação da variação da densidade de corrente em função do tempo de pulso ligado para as atmosferas gasosas H₂, Ar e 70Ar-30H₂. Pressão na câmara de 10 Torr.

Para as condições desta caracterização, a utilização do H₂ e Ar puros limita-se para a extração de ligantes, devido à ordem de grandeza das temperaturas atingidas. Já para o caso da mistura gasosa 70Ar-30H₂ esta pode ser utilizada para processos que precisam de temperaturas mais altas. Sendo este ultimo o objetivo para viabilizar a sinterização do metal duro por plasma, a mistura gasosa 70Ar-30H₂ foi considerada adequada para ser utilizada no restante do trabalho. Temperaturas elevadas foram obtidas usando esta mistura gasosa e combinando, adequadamente, parâmetros como material do cátodo, fluxo de gases, pressão, tempo de pulso ligado e voltagem pico, os quais serão estudados e escolhidos neste capítulo de caracterização da descarga.

4.3.1.2 Fluxo de gases (2 e 5 cm³/s)

Para esta caracterização foi usado um cátodo de aço inoxidável 304, uma mistura gasosa 70%Ar-30%H₂ e uma voltagem de pico de 450 V.

Na Figura 4.14 são apresentados os resultados da variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado, a uma pressão de 10 Torr e sob fluxo de 2 cm³/s, em comparação com os resultados obtidos sob fluxo de 5 cm³/s.

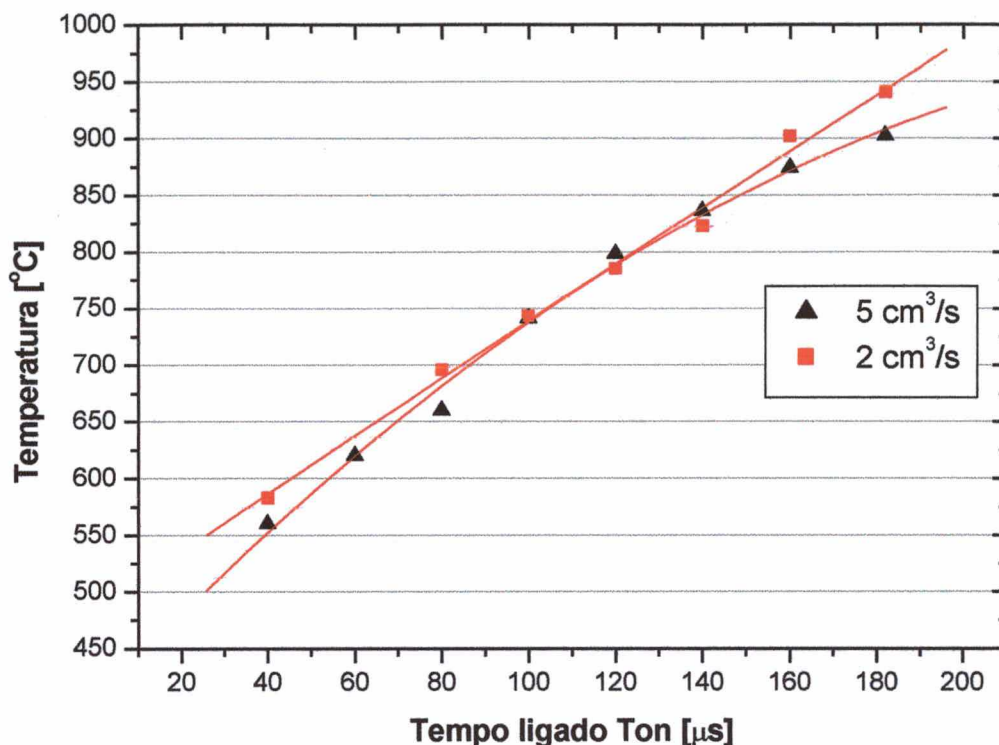


Figura 4.14. Comparação da variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado quando usados fluxos de gases de 2 e 5 cm³/s. Atmosfera de 70Ar-30H₂ e pressão de 10 Torr.

Observa-se nos resultados apresentados na Figura 4.14, que as temperaturas atingidas, quando utilizados os fluxos estudados, são similares. No entanto, existem algumas condições nas quais o fluxo de 5 cm³/s apresenta uma menor eficiência no aquecimento, se comparado com o fluxo de 2 cm³/s. Esta diferença no aquecimento pode ser explicada pela ocorrência de dois fenômenos: perda de calor e redução de óxidos.

O aumento do fluxo de gases pode causar uma perda de calor pelo fenômeno de convecção. Por outro lado, a redução de óxidos causa dois efeitos concorrentes no processo de aquecimento. O primeiro está relacionado com a liberação de oxigênio, pela redução dos óxidos, causando uma diminuição na temperatura. O oxigênio liberado forma íons negativos [28, 29], tornando-se portanto receptor de elétrons, diminuindo a densidade eletrônica e a ionização de espécies, causando uma redução da temperatura [97]. O segundo efeito da redução dos óxidos está relacionado com a limpeza da superfície das amostras, que causa um aumento na temperatura (como discutido na p. 74).

Na Figura 4.15 a e b são apresentados os resultados das análises químicas após a caracterização com fluxo de 2 e 5 cm³/s respectivamente. Observa-se na Figura 4.15 a, que

com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ foi encontrado alto teor de oxigênio, possivelmente formando óxidos de cromo, ferro e níquel (elementos provenientes do cátodo de aço inoxidável 304, devido ao sputtering). A formação destes óxidos é explicada no item 4.7.3. Por outro lado, o espectro apresentado na Figura 4.15 **b** mostra a ausência de oxigênio com a utilização do fluxo de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$, possivelmente devido ao aumento do arraste e das espécies reativas no plasma.

Concluindo, foi escolhido o fluxo de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ para ser usado no restante da caracterização e, no processamento do metal duro, por ser eficiente na limpeza do sistema e por apresentar um adequado processo de aquecimento.

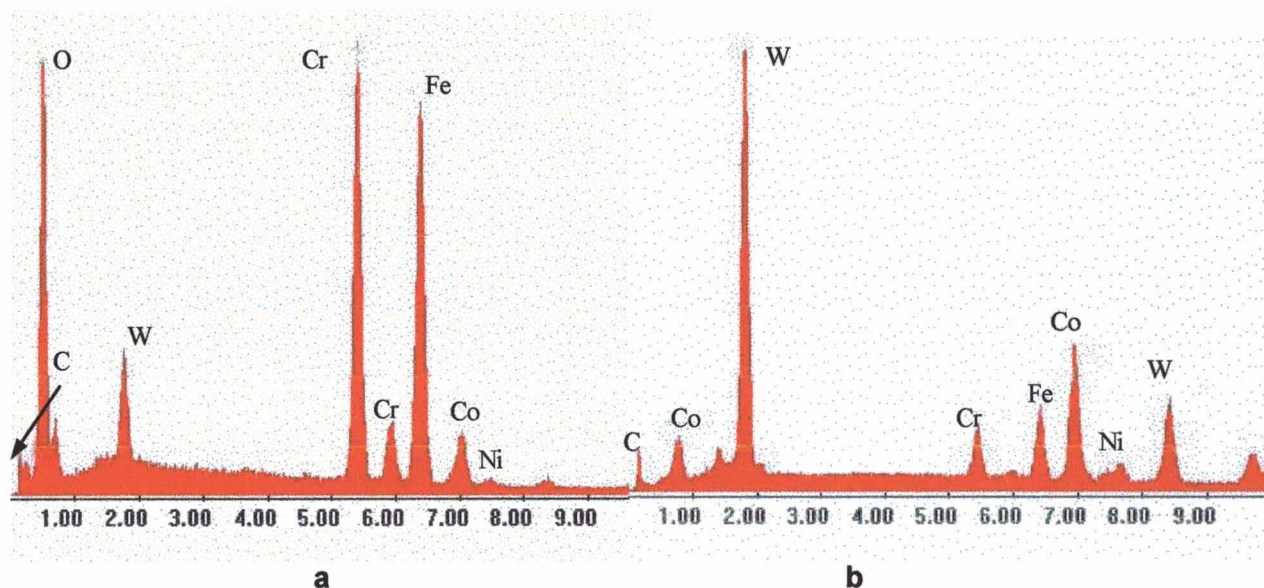


Figura 4.15. Análises químicas (microsonda do MEV) do metal duro utilizado na caracterização com um fluxo de **a**. $2 \text{ cm}^3/\text{s}$. e **b** $5 \text{ cm}^3/\text{s}$.

4.3.2 Caracterização da descarga: segunda parte

Na segunda parte do estudo das descargas tiveram-se como objetivos avaliar a utilização de diversos materiais na construção dos eletrodos e estudar a influência da voltagem de pico (aumentando a energia fornecida ao sistema), visando atingir temperaturas suficientemente elevadas para a pré-sinterização e sinterização do metal duro. Utilizou-se a configuração entre eletrodos tipo dois (2), descrita no item 3.4.3.

4.3.2.1 Material do cátodo

Foram usados cátodos de aço inoxidável 304, grafita, molibdênio (geometria aberta e fechada- item 3.4.3) e grafita recoberta com tungstênio. Os parâmetros usados para estas caracterizações foram: *tensão pico* de 450V , atmosfera de $70\text{Ar}-30\text{H}_2$, fluxo de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e distância de eletrodos de $7,5 \text{ mm}$.

Comparação entre diversos *materiais* utilizados como cátodos

Na Figura 4.16 é apresentada uma comparação da variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado para diversos materiais utilizados como cátodos, usando uma pressão de 5 Torr.

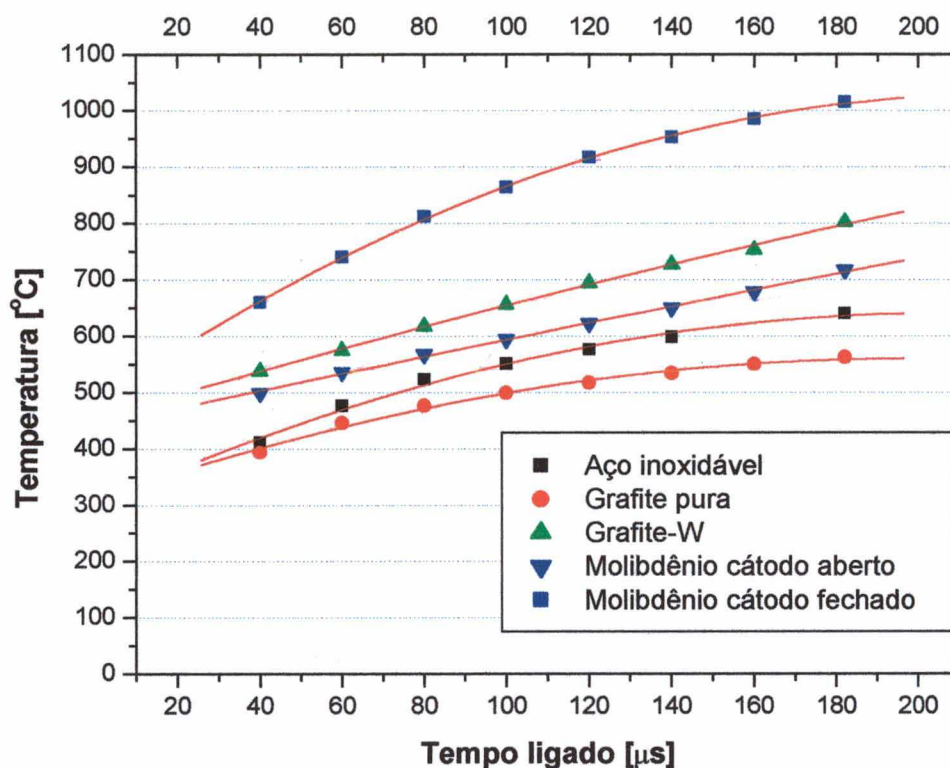


Figura 4.16. Variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado para distintos materiais. Pressão de 5 Torr e voltagem pico de 450 V.

Os resultados desta caracterização mostram que a evolução em função do tempo ligado do pulso, usando diversos materiais como cátodos, é similar. A diferença encontra-se nos valores absolutos de temperatura que foram atingidos, a qual deve-se, principalmente, a duas razões: o coeficiente de emissão de elétrons secundários (γ) de cada material e, da geometria utilizada em cada caso.

- Segundo Chapman [69] o γ do W é levemente maior do que o Mo e Fe, portanto, o grau de ionização na descarga com cátodo de W deve ser um pouco mais elevado e, conseqüentemente, a temperatura atingida é maior. Por outro lado, o Mo e o Fe têm γ similares; no entanto, a presença de Cr e Ni no aço inoxidável causa uma diminuição no γ total do material e, portanto, a temperatura atingida

com o aço inoxidável é menor. Por último, o carbono (grafita) tem o menor γ causando as menores temperaturas alcançadas dentre os materiais estudados.

- Com respeito à geometria utilizada quando usado o cátodo de Mo, podem ser comparados os resultados apresentados na Figura 4.16, os quais mostram que na geometria de cátodo fechado a temperatura atingida foi maior se comparado com o cátodo aberto. Este fato pode ser explicado pela diminuição nas perdas de calor e pelo confinamento da descarga.

Pode-se observar que, para uma mesma geometria de cátodo (tipo aberta - item 3.4.3), a máxima variação entre os diversos materiais utilizados como cátodos, foi de aproximadamente 250 °C (entre cátodo de grafita pura e grafita/W) para um Ton de 180 μ s. Por outro lado, quando utilizado o mesmo material (Mo) e usando duas geometrias diferentes (aberta e fechada) observa-se uma diferença máxima de 300 °C. Desta forma, para atingir temperaturas elevadas na descarga luminescente anormal deve-se combinar, adequadamente, o tipo de material utilizado como cátodo e a geometria utilizada.

4.3.2.2 Voltagem de pico

Para atingir as temperaturas necessárias para a sinterização do metal duro (~1400 °C), foi preciso aumentar a energia fornecida ao sistema, por meio do aumento da voltagem pico. Nesta parte da caracterização, são mostrados os resultados da evolução da temperatura quando a voltagem pico foi aumentada de 450 V para 550, 630 e 720 V, quando da utilização das configurações:

- Cátodo e ânodo de grafita;
- Cátodo de molibdênio e ânodo de grafita e
- Cátodo de grafita recoberto com W e ânodo de grafita.

Os parâmetros utilizados para esta caracterização foram: mistura gasosa 70Ar-30H₂, fluxo de 5 cm³/s, tempo de pulso ligado de 180 μ s e distância entre eletrodos de 7,5 mm.

Cátodo e ânodo de grafita. Geometria 1 - aberta

A configuração utilizada foi a tipo um (cátodo e ânodo verticais). Na Figura 4.17 são apresentados os resultados da variação da temperatura em função da pressão na câmara, variando a voltagem pico.

Observa-se nestes resultados, que a temperatura máxima atingida foi de, aproximadamente, 1150 °C correspondente a uma pressão de 9,5 Torr. Do ponto de vista estrutural, o cátodo de grafita teve um bom comportamento. No entanto, a limitação para sua

utilização foi o excessivo sputtering de carbono a temperaturas elevadas, originando instabilidades na descarga.

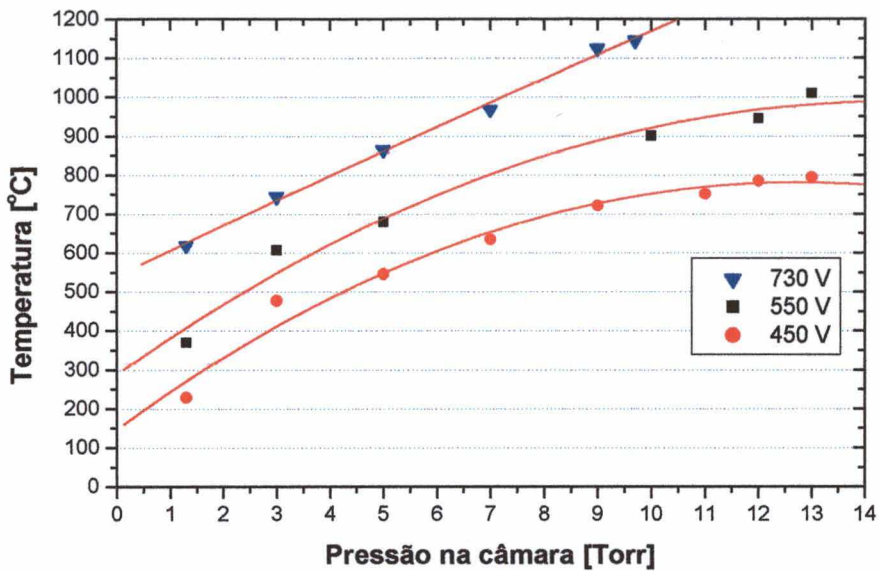


Figura 4.17. Variação da temperatura em função da pressão na câmara, para diversas voltagens pico da fonte. Cátodo e ânodo de grafita.

Cátodo de grafita recoberta de tungstênio (W). Geometria 2 – aberta

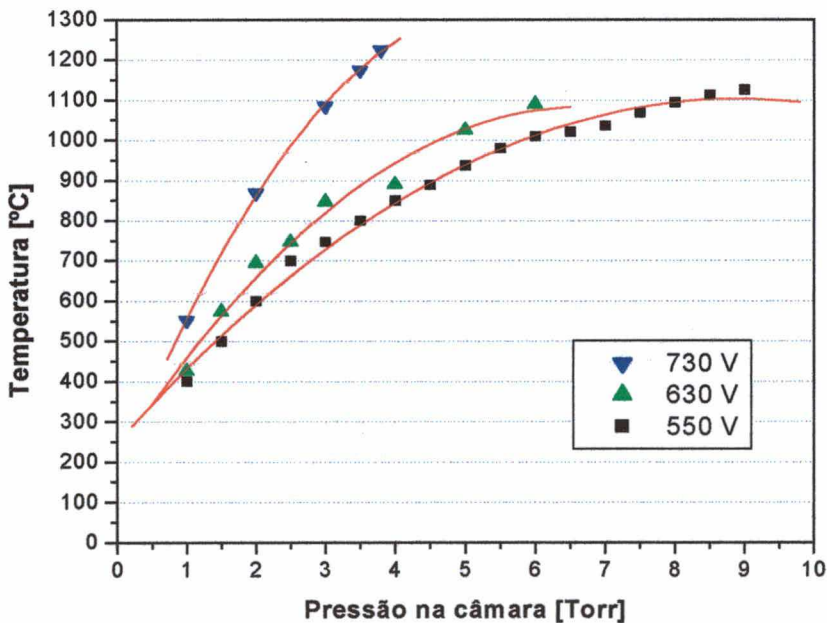


Figura 4.18. Variação da temperatura em função da pressão na câmara para diversas voltagens pico da fonte. Cátodo de grafita recoberta com W e ânodo de grafita.

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados da variação da temperatura em função da pressão da câmara para diversas voltagens pico, usando o cátodo de grafita/W. Observa-se que a máxima temperatura atingida foi de aproximadamente 1200 °C, quando usada uma voltagem pico de 730 V e uma pressão de 4 Torr. O processo de aquecimento foi interrompido por causa da emissão de elétrons secundários por efeito térmico, entrando no regime de descarga de arco. Em ensaios posteriores, foi utilizado um cátodo de grafita/W com *geometria fechada*. Nesse caso, as temperaturas atingidas foram na ordem de 200 °C mais altas e, desta maneira, foram conseguidas as temperaturas de sinterização do metal duro.

Cátodo de Molibdênio. Geometrias 2 - aberta e fechada

Na Figura 4.19 são apresentados os resultados da variação da temperatura em função da pressão da câmara, para diversas voltagens pico, usando cátodo de Mo com geometria aberta. Os resultados correspondentes à geometria fechada, são apresentados na Figura 4.20.

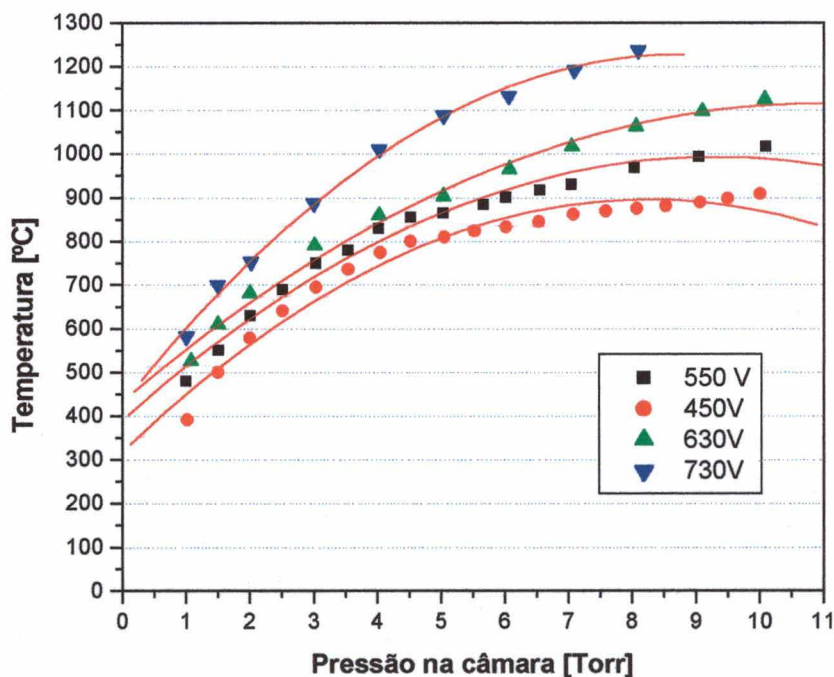


Figura 4.19. Variação da temperatura em função da pressão na câmara para diversas voltagens pico da fonte. Cátodo de Mo com geometria aberta e ânodo de grafita.

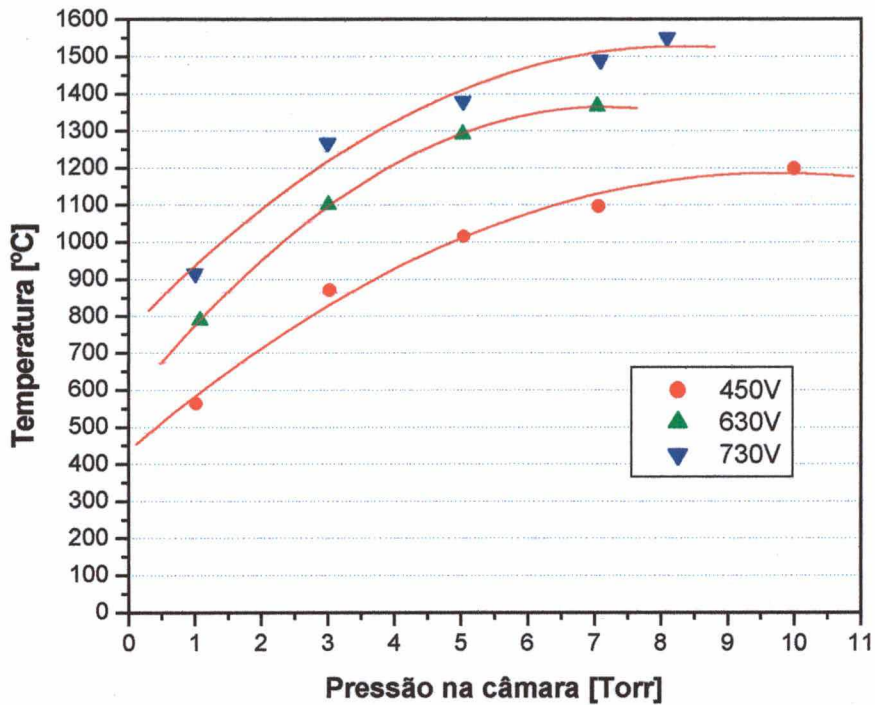


Figura 4.20. Variação da temperatura em função da pressão na câmara para diversas voltagens pico da fonte. Cátodo de Mo com geometria fechada e ânodo de grafita.

Observa-se que com o cátodo de Mo de geometria fechada, foram atingidas temperaturas suficientemente elevadas para sinterizar o metal duro.

Pode-se concluir a partir dos resultados da caracterização da descarga que:

- Com a configuração tipo um (cátodo e ânodo verticais) podem-se obter temperaturas adequadas para processar a extração de ligantes e a pré-sinterização de amostras de metal duro. O ajuste da pressão e do tempo de pulso ligado Ton permite, com facilidade, escolher tanto a taxa de aquecimento, bem como a temperatura do processamento;
- A utilização de cátodo de grafite recoberto com W e de cátodo de Mo com geometria aberta e voltagem pico de 730 V, permitiram alcançar temperaturas máximas da ordem de 1200 °C, adequadas para a pré-sinterização e sinterização parcial das amostras de metal duro;
- A utilização de cátodos de grafita recoberta com W e de cátodo de Mo, usando geometria de tipo fechado e voltagem pico de 730 V, garante as temperaturas necessárias para a sinterização do metal duro.

4.4 ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE LIGANTES POR PLASMA

4.4.1 EXTRAÇÃO DA PARAFINA DE AMOSTRAS COMPACTADAS EM PLASMA. Primeira parte: configuração ânodo.

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados dos estudos da extração da parafina de amostras obtidas via compactação dos pós, usando uma descarga luminescente anormal (extração assistida por plasma) e um forno resistivo (processo térmico em fluxo de hidrogênio). Especificamente, é analisada a influência das variáveis do ciclo térmico na extração, tais como: temperatura, atmosfera, tempo e taxa de aquecimento. É importante ressaltar que na primeira parte do estudo as amostras de metal duro são posicionadas no ânodo da descarga.

4.4.1.1 Influência da temperatura

Na Tabela 4.6 e na Figura 4.21 são apresentados os resultados das medidas de perda de massa em função da temperatura durante a extração da parafina no reator de plasma, para diversas atmosferas, e no forno tubular em fluxo de hidrogênio. As barras de erro correspondem ao desvio padrão de uma média de quatro medições.

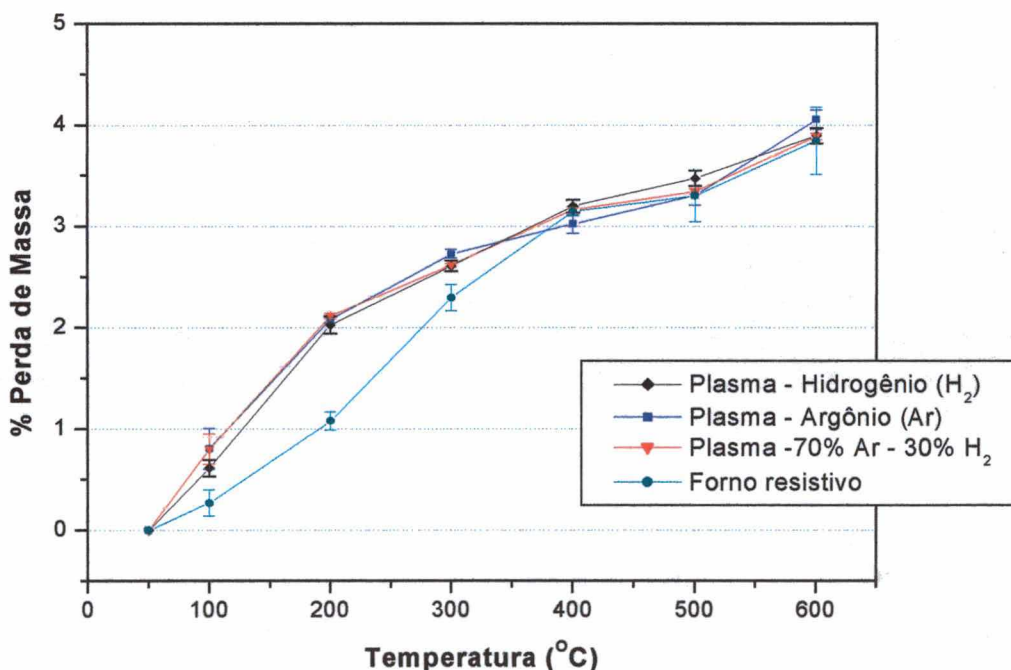


Figura 4.21. Perda de massa durante a extração da parafina no reator de plasma (atmosferas de H₂, Ar e Ar-30H₂) e no forno resistivo (H₂).

Tabela 4.6. Extração da parafina no forno e no reator de plasma em função da temperatura. Valores médios da perda de massa e a diversas atmosferas

Temperatura (°C)	Plasma H ₂ (%)		Plasma Ar (%)		Plasma Ar-H ₂ (%)		Forno resistivo (%)		DTA-Ar (%*)
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média
100	0,614	0,081	0,805	0,201	0,802	0,150	0,269	0,130	0,000
200	2,025	0,083	2,081	0,035	2,115	0,024	1,076	0,090	0,042
300	2,608	0,053	2,728	0,042	2,615	0,013	2,295	0,130	2,349
400	3,199	0,063	3,021	0,094	3,162	0,029	3,148	0,043	3,129
500	3,472	0,076	3,304	0,094	3,344	0,026	3,302	0,257	3,489
600	3,896	0,076	4,054	0,094	3,888	0,080	3,846	0,333	3,900

* Valores calculados

Observa-se que:

- A perda de massa das amostras durante a extração é maior do que a massa de parafina adicionada;
- A perda de massa, quando a extração é realizada em plasma, é maior do que quando em forno convencional (sem plasma), na faixa de temperaturas abaixo dos 400 °C;
- Quando a extração é processada no reator de plasma, a utilização de atmosferas distintas não alterou os resultados, expressos em termos de perda de massa.

A quantidade de parafina adicionada aos pós foi de 2,8 % em peso. Uma perda de massa maior do que esta foi medida, o que se deve aos seguintes fatos:

1. Evaporação do hexano remanescente na amostra após a compactação. A parafina foi dissolvida em hexano para ser adicionada à mistura de pós. Parte deste hexano permanece na amostra de metal duro, após a granulação da mistura de pós, já que é desejável manter um certo percentual do solvente, pois se os grânulos estiverem excessivamente secos apresentam-se muito duros, dificultando sua desintegração durante a compactação. A quantidade atribuída à evaporação do hexano, durante o aquecimento, na etapa de extração, foi medida e representa uma perda de massa equivalente a 0,33 +/- 0,11 % da massa total da amostra utilizada nos experimentos de extração.

2. Redução de óxidos. Nos resultados da caracterização dos pós de WC e Co, utilizados na presente pesquisa, foi observada a presença de oxigênio (0,36 % para o Co e 0,15 % para o WC). De acordo com a literatura, os óxidos a base de cobalto já são redutíveis nas temperaturas alcançadas durante a etapa de extração [104,36]. No entanto, os óxidos de tungstênio necessitam temperaturas mais altas para serem reduzidos. Baseando-se nas análises químicas dos pós elementares (ver item 4.1.1), pode-se estimar que a contribuição da redução de óxidos na perda de massa ocorrida na extração de ligantes varia entre 0,41 e 0,51 % em peso.

3. Descarbonetação. Os resultados das medições do teor de carbono mostram que durante a extração da parafina ocorre uma perda parcial de carbono no metal duro. Assim, parcela da perda de massa medida durante a extração, deve ser atribuída à perda de carbono. A Tabela 4.7 apresenta os resultados da medição do teor de carbono em amostras após a extração da parafina seguindo o ciclo tipo escada (conforme descrito no item 3.6.1). Estes resultados mostram que a perda de carbono variou entre 0,08 e 0,26 %, dependendo do processo e da atmosfera utilizada. A perda de carbono é ocasionada pela reação do C com H₂ e com O₂, formando, CH₄ (metano) e CO₂ respectivamente, sendo estas fases estáveis já em baixas temperaturas de acordo com diagramas de Ellingham [105].

Tabela 4.7. Teor de carbono em amostras após da extração da parafina em ciclos tipo escada (até 600°C), realizada no forno e no reator de plasma, em distintas atmosferas *

Características da extração da parafina	% de Carbono	Diferença com % teórica	Diferença com % eta
Extrações no forno resistivo			
Atmosfera de H ₂	5,435	- 0,082	+ 0,026
Extrações no reator de plasma			
Atmosfera de H ₂	5,415	- 0,102	+ 0,006
Atmosfera de Ar	5,257	- 0,260	- 0,152
Atmosfera de Ar-H ₂	5,333	- 0,184	- 0,076

* O teor estequiométrico de C no WC-10Co é 5,517%C

A Tabela 4.8 mostra a parcela da perda de massa atribuída a cada um dos fatores mencionados acima (ressaltados os valores máximos e mínimos), durante a extração da parafina.

Tabela 4.8. Parcela atribuída a cada fator na perda de massa total durante os ensaios de extração de parafina.

Fator	Valor máximo	Valor médio	Valor mínimo
Evaporação do hexano remanescente	0,44	0,33	0,22
Redução de óxidos	0,51	0,46	0,41
Descarbonetação	0,26	0,157	0,086
Soma dos fatores	1,21	0,947	0,716
Fatores + parafina adicionada (2,8%)	4,01	3,747	3,516

Comparando estes resultados com os obtidos na extração, pode-se dizer que todos os valores das extrações estão, com seus respectivos desvios, entre o mínimo e máximo apresentado na Tabela 4.8.

Vale a pena mencionar que existe mais um fator que poderia ter influenciado as medições de perda de massa realizadas após da extração, referente á massa do material depositado nas amostras. Este fenômeno acontece como consequência do "sputtering" que ocorre no cátodo e a posterior deposição na amostra. Para avaliar a influência deste fator foi realizado um ciclo tipo escada entre 100 e 500 °C por 30 min. As amostras utilizadas tinham as mesmas características morfológicas que as usadas no estudo da extração, conservando desta forma as condições, avaliando corretamente a deposição do material. Os resultados mostraram que a massa variou só na quarta casa decimal, demonstrando-se, desta forma, que a contribuição deste fator nas medições é desprezível. Em estudos anteriores foram usadas descargas mais energéticas, como cátodo oco e magnetron sputtering, nas quais o fenômeno do sputtering é mais acentuado e também não foram reportadas mudanças macroscópicas na massa [73, 80].

Objetivando o melhor entendimento do processo de extração e, especificamente, da influência da temperatura e da atmosfera utilizada, foram realizados testes adicionais de extração em ciclos térmicos distintos dos analisados acima. O ciclo tradicional para o processamento do metal duro consiste em atingir uma temperatura de extração, a uma taxa de aquecimento baixa (≤ 5 °C/min), e manter essa temperatura por um tempo (tipicamente 30 min), para depois reiniciar o aquecimento até a temperatura de pré-sinterização ou sinterização. Neste sentido, e como os resultados mostrados até aqui correspondem a ciclos tipo escada, foram realizadas extrações seguindo o ciclo exposto antes (aquecimento a 5 °C/min até 500°C por 30 minutos) cujos resultados são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Extração de parafina com ciclo simples: taxa de 5 °C/min, temperatura de 500°C por 30 min, em plasma e forno resistivo a diversas atmosferas

Processo de extração	% perda de massa	% perda de carbono	Diferença massa com escada
Plasma - atmosfera de H ₂	3,233 ± 0,047	- 0,019	- 0,239
Plasma - atmosfera de Ar	3,083 ± 0,039	- 0,072	- 0,221
Plasma - atmosfera de 70Ar-30H ₂	3,140 ± 0,008	- 0,071	- 0,203
Forno resistivo – atmosfera H ₂	3,431 ± 0,008	- 0,045	- 0,233

Se comparados estes resultados com os obtidos nas extrações com ciclos tipo escada (Tabela 4.6 e/ou Figura 4.21) evidencia-se que a 500 °C ocorre uma perda de massa menor, em torno de 0,203 e 0,239 %. Esta diferença pode ser explicada pela menor descarbonetação, em função dos menores tempos do ciclo contínuo, e da permanência de resíduos de parafina. Esta é comprovada através de calorimetria e termogravimetria.

Como pode ser observado na Figura 4.21, a taxa de perda de massa varia em função da temperatura de tratamento. Se assumirmos que em 600 °C ocorreu 100 % da perda de massa durante o processo, foi calculado as percentagens relativas da extração em plasma, bem como em forno resistivo (fluxo gasoso) nas diversas faixas de temperatura utilizadas na extração, obtemos os dados apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Percentagens relativas de perda de massa durante a extração da parafina, por intervalos de temperatura.

Faixa de temperatura	Plasma H ₂		Plasma Ar		Plasma Ar-H ₂		Forno Resistivo	
	Relat.	Acum.	Relat.	Acum.	Relat.	Acum.	Relat.	Acum.
0 – 100	15,77	15,77	19,85	19,85	20,63	20,63	6,99	6,99
100 – 200	36,19	51,96	31,49	51,34	33,75	54,38	20,99	27,99
200 – 300	14,97	66,93	15,94	67,28	12,86	67,25	31,69	59,68
300 – 400	15,20	82,12	7,25	74,53	14,07	81,32	22,17	81,85
400 – 500	6,99	89,11	6,97	81,50	4,68	86,00	3,99	85,84
500 – 600	10,89	100,00	18,50	100,00	14,00	100,00	14,16	100,00

Para analisar melhor a evolução da perda de massa em função da temperatura, foram realizados ensaios de calorimetria térmica diferencial (DTA) e de termogravimetria (TGA) com a parafina pura, cujos resultados são apresentados na Figura 4.22 e na Tabela 4.11.

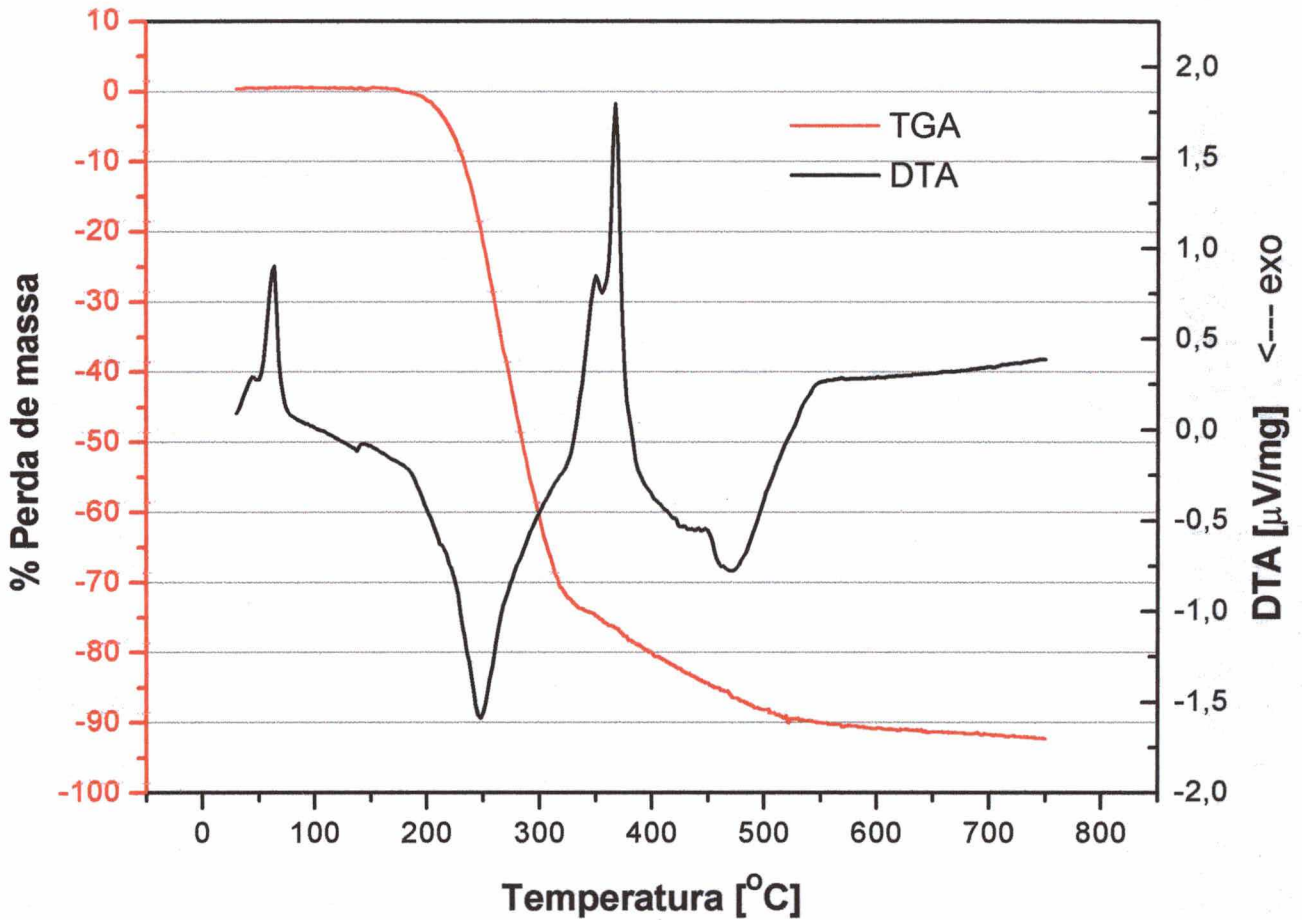


Figura 4.22. Resultados da análise térmica da parafina usando o DTA e TGA .

Tabela 4.11. Valores relativos e acumulativos da extração da parafina em função da temperatura.

Faixa de temperatura	TGA	
	Ar	
	Relat.	Acum.
0 – 100	0,00	0,00
100 – 200	1,07	1,07
200 – 300	59,16	60,23
300 – 400	20,01	80,24
400 – 500	9,22	89,46
500 – 600	10,54	100,00

Analisando estes resultados por intervalos de temperatura durante o aquecimento, pode-se observar que:

- **Entre 0 e 100 °C:** Os ensaios de DTA-TGA mostram que nesta faixa de temperatura ocorre a fusão da parafina (~ 63,5 °C). Observando a evolução do processo, espera-se que a partir da fusão parcial da parafina inicia-se o processo de evaporação, sendo que a quantidade relativa da massa evaporada é ainda insuficiente para causar uma perceptível mudança no valor da perda de massa registrada pelo equipamento utilizado. Já nos experimentos de extração realizados no *forno resistivo*, mediu-se uma perda de 6,99 % do total, sendo esta justificada pela evaporação do hexano, mas ainda não ocorre efetiva saída de parafina. Por outro lado, nos experimentos de extração realizados no *plasma*, mediu-se uma perda de massa bem maior, variando esta entre 16 e 21% do total. Este percentual pode ser parcialmente justificado pela evaporação do hexano, que representa 11,5% no máximo do total da perda de massa ocorrida nas faixas de temperaturas estudadas. Além da evaporação dos resíduos de hexano presentes no compactado, pode-se atribuir parcela da perda de massa, entre 0 e 100 °C, à limpeza das superfícies do metal duro e, sobretudo, ao início da saída da parafina, a qual se funde a partir de aproximadamente 62 °C. Este último fato foi verificado pela presença de linhas de fluxo na superfície das amostras processadas no plasma, como pode ser observado na Figura 4.23. Um estudo sobre as diferenças entre as duas técnicas de extração praticadas na presente pesquisa experimental e os possíveis mecanismos envolvidos quando da extração em plasma, será mostrado mais adiante (item 4.4.1.3).



Figura 4.23. Fotografia de amostra durante a extração da parafina, detalhando as linhas de fluxo na saída da parafina líquida.

- **Entre 100 e 200°C:** Neste intervalo registra-se a maior diferença entre a extração realizada no plasma quando comparada com a realizada no forno resistivo em fluxo de hidrogênio. Os ensaios de *DTA-TGA*, mostram que se iniciam mudanças microestruturais na parafina sem mostrar, perceptivelmente, perdas de massa. Segundo estes resultados, a perda de massa começa em 180 °C e alcança em torno de 1% em 200 °C. Para os ensaios de extração realizados no *forno resistivo*, a perda de massa nesta faixa foi de 21 %, surgindo os primeiros vapores de parafina; o processo, neste estágio, é controlado pelo mecanismo de permeação. Por outro lado, nos ensaios de extração realizados em *plasma*, a taxa de extração é máxima nesta faixa de temperaturas, alcançando entre 31 e 36 % do total. Dentre as distintas atmosferas utilizadas quando da extração em plasma, a de H₂ apresentou a maior taxa. Como a taxa de extração é maior em plasma do que no processo tradicional (extração em fluxo de H₂), pode-se concluir que as espécies reativas do plasma auxiliam o processo de extração, acelerando-o. Esta ativação é explicada principalmente pela presença de hidrogênio atômico e pelo bombardeamento das macromoléculas por elétrons com suficiente energia para ocasionar a sua quebra. Estes aspectos serão analisados mais detalhadamente no item 4.4.1.3.
- **Entre 200 e 300°C:** Nos ensaios de *DTA-TGA* observa-se a maior taxa de extração (59,16 %) nesta faixa de temperaturas, onde a degradação da parafina ocorre em grande parte, atingindo em 300 °C , uma perda de massa acumulada de 60%. A evolução da extração no *forno resistivo* segue exatamente esta mesma tendência, atingido o mesmo valor de perda de massa acumulada (~60 %). Este valor de perda de massa é ligeiramente inferior ao medido quando o processo é realizado em plasma (66-68 %), para a mesma faixa de

temperaturas. Com base nestes resultados, conclui-se que, enquanto que no DTA-TGA e no forno resistivo a cinética de remoção do ligante é maior entre 200 e 300 °C, no plasma ela é entre 100 e 200 °C. Este resultado era esperado em função da presença de espécies reativas que reagem com as macromoléculas do ligante.

- **Entre 300 e 400 °C:** Nesta faixa de temperatura a taxa de perda de massa no processo convencional é maior do que no plasma; a perda de massa acumulada, ao alcançar os 400 °C, atinge aproximadamente o mesmo valor nos dois tipos de processos utilizados (80 % em peso).
- **Entre 400 e 500°C:** As reações de degradação continuam. Convém lembrar que nesta faixa de temperaturas já se intensifica a perda de carbono (descarbonetação) do metal duro quando houver potencial químico de oxigênio além do valor de equilíbrio na atmosfera (H_2O e O_2); e quando reagir com o hidrogênio presente na atmosfera, formando, principalmente, metano.
- **Entre 500 e 600 °C:** Nesta faixa de temperaturas, de acordo com os resultados apresentados na Figura 4.21, aumenta novamente a taxa da perda de massa. Esta não se deve mais a extração de ligantes, pois já foi esgotada; deve-se, essencialmente, a reações que envolvem perda de carbono e de oxigênio, presente na forma de películas de óxido nos pós utilizados (ver análise química no item 4.1.1). Mesmo na atmosfera de argônio pode ocorrer perda de carbono, pois este pode reagir com o oxigênio presente no pó, formando CO_2 .

4.4.1.2 Influência da atmosfera

Na Figura 4.24 são mostrados resultados de análises TGA e DTA em parafina pura, usando diversas atmosferas.

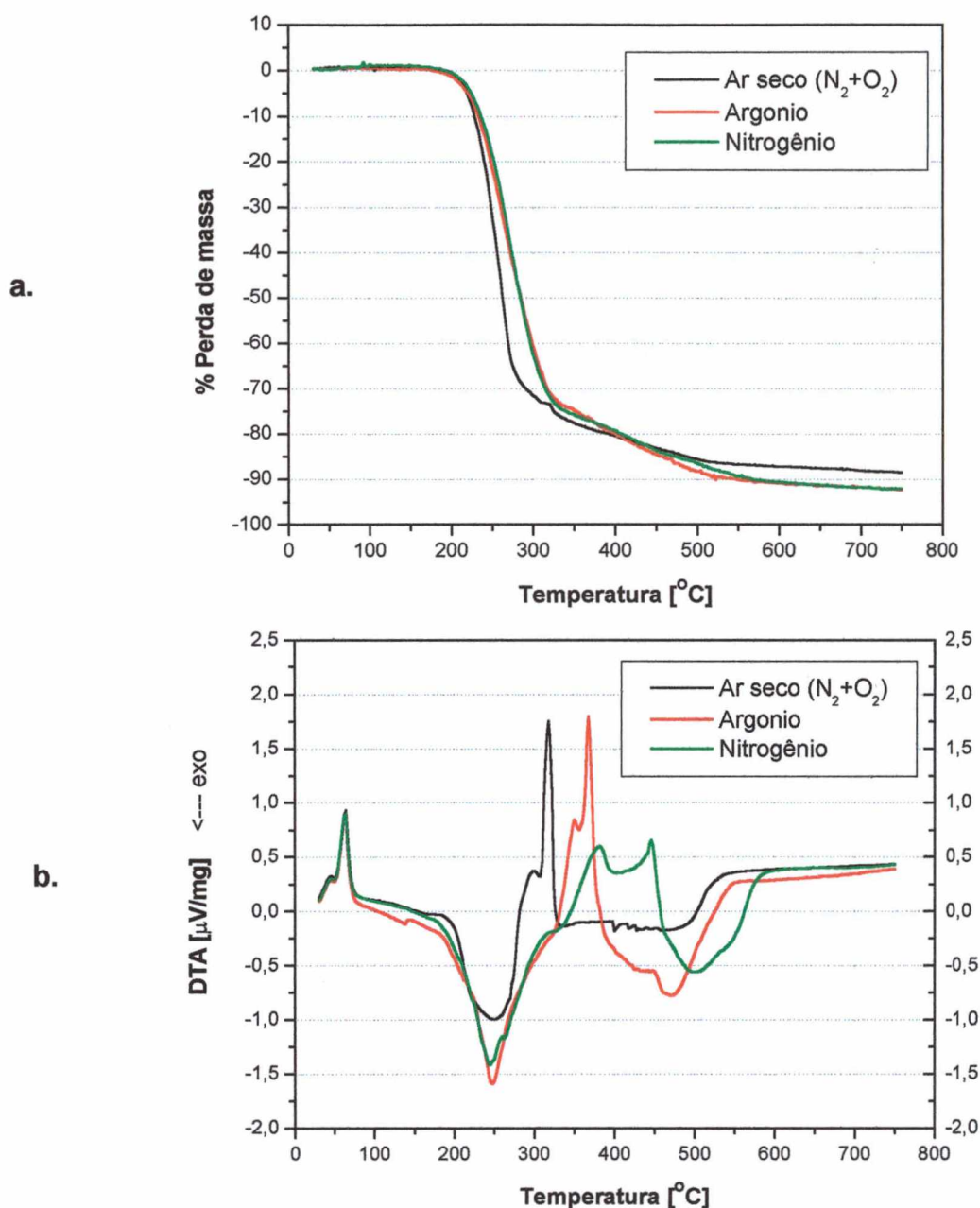


Figura 4.24. Análises de TGA (a) e DTA (b) para a parafina, em atmosferas de ar seco, argônio e nitrogênio.

Em uma primeira observação, pode-se dizer que no processo tradicional de extração térmica, a atmosfera utilizada interfere na taxa de extração de parafina do metal duro (Figura 4.24 a). Este fato já foi observado e comentado por vários autores [47, 58]. Particularmente, neste trabalho, as análises de TGA mostram que existe um aumento na taxa de extração quando se utiliza o ar seco, entre 225 °C e 400 °C, sendo que o fator importante é a presença de oxigênio nesta atmosfera. Estes resultados são coerentes com os mostrados pelas análises de DTA. O primeiro pico endotérmico (correspondendo à fusão), ocorre exatamente na mesma

temperatura, independente da atmosfera utilizada; No entanto, a partir desta temperatura, os demais picos endotérmicos, bem como, exotérmicos dependem da atmosfera utilizada no ensaio. Os picos ocorrem em temperaturas mais baixas quando da utilização de ar seco, o que está em conformidade com os resultados do TGA mostrados na Figura 4.24 a. Assim sendo, confirma-se que o oxigênio está reagindo com a parafina, degradando a mesma. No entanto, a partir de 400 °C, as taxas de extração para as atmosferas estudadas, passam a ser muito semelhantes, pois é preciso degradar os componentes de maior peso molecular da parafina. Desta forma, fica evidenciado que o oxigênio, presente no ar seco, acelera a taxa de extração da parafina, adicionando à degradação térmica uma de tipo oxidante. Devido ao fato de que a parafina é saturada, a sua degradação por oxigênio só começa quando é aquecida, contrariamente aos polímeros insaturados [106]. Por esta razão, o aumento na taxa de extração inicia-se quando a parafina está fundida, conforme mostram os resultados do DTA (Figura 4.24 b), e termina quando a degradação térmica começa a ser mais relevante.

No caso das extrações realizadas em plasma, a utilização de distintas atmosferas não mostra divergências marcantes na taxa de extração, conforme pode ser observado na Figura 4.21 e na Tabela 4.6. As pequenas diferenças que ocorrem podem ser explicadas em função dos demais tipos de perdas de massa do compactado de pós contendo a parafina, tais como a capacidade de redução de óxidos, perda de carbono e limpeza de superfície. Chama-se a atenção para o fato de que este estudo não é conclusivo com respeito à influência da atmosfera, pois no caso do forno as extrações foram feitas à pressão atmosférica e no plasma foram realizadas em baixa pressão, aproximadamente entre 10^{-2} e 4 Torr (entre 1,33 e 533,3 Pa). Assim, outros fatores poderiam estar afetando a extração da parafina, mascarando os resultados. Partindo deste fato, foram realizados alguns ensaios em baixa pressão também no forno resistivo; na Figura 4.25 são apresentados os resultados destes ensaios.

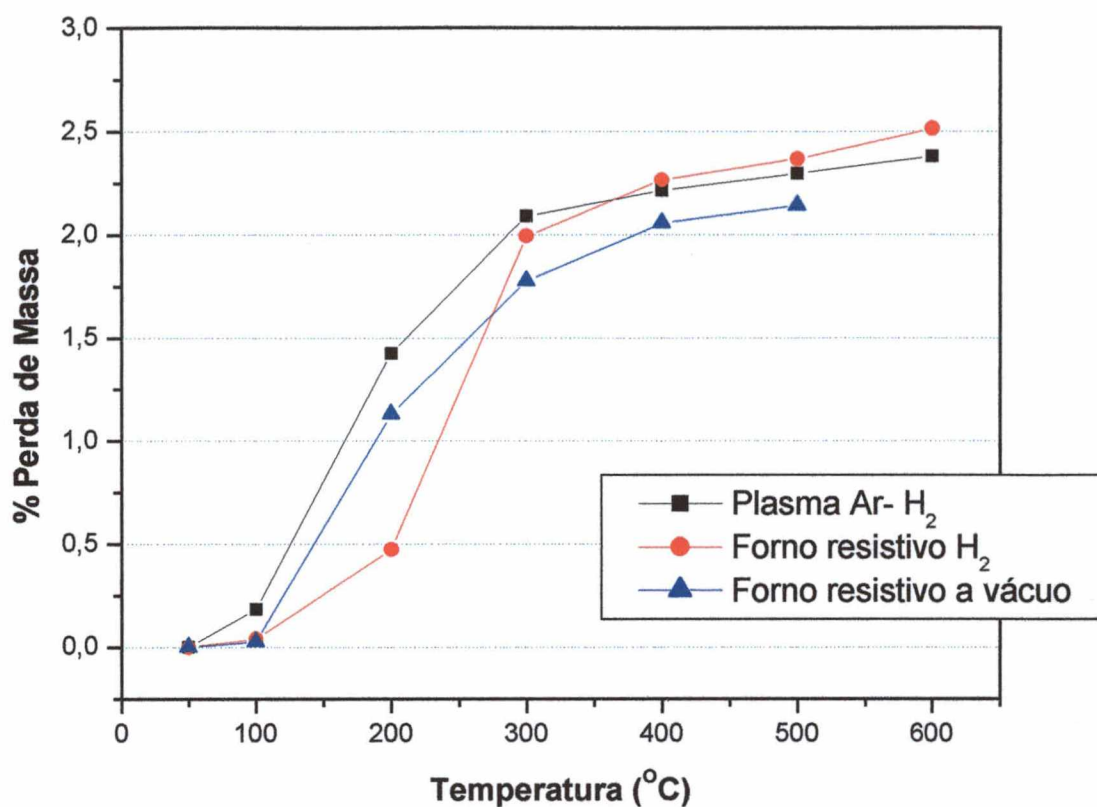


Figura 4.25. Perda de massa nas extrações realizadas no forno a vácuo e comparadas com as realizadas no plasma e no forno sob fluxo de H₂.

Estes resultados mostram que a taxa de perda de massa no forno resistivo quando sob baixa pressão, ainda é menor do que no plasma, mas não tanto quanto a que ocorre quando da realização em forno resistivo sob fluxo de hidrogênio. A diferença que ainda se registra na taxa de perda de massa, pode ser explicada pela limpeza superficial, pela redução dos óxidos de cobalto e pelo início da descarbonetação no plasma. Percebe-se que a baixa pressão no forno auxilia na extração da parafina, como foi mostrado em trabalhos anteriores [59]. Este efeito não foi evidenciado para o caso de cadeias longas como o polipropileno, como será mostrado no item 4.4.3.

4.4.1.3 Mecanismos: extração em plasma X extração em forno resistivo

Antes de entrar em detalhe no estudo dos possíveis mecanismos envolvidos na extração por plasma e a comparação com o comportamento da extração no forno resistivo, devem ser revisados alguns fatores que influenciam a extração térmica da parafina.

Estado inicial do compactado contendo a parafina: durante a primeira parte do aquecimento, a parafina encontra-se em estado líquido dentro da estrutura porosa do compactado verde. É importante conhecer o tipo de estrutura que ela forma para poder definir o tipo de mecanismo que está atuando durante esta etapa da extração. Para isto, deve ser calculada a saturação (quantidade relativa de um fluido preenchendo o espaço dos poros), baseando-se na análise estatística do tamanho médio da amostra, a densidade do metal duro e a quantidade de parafina adicionada ao pó.

Para as amostras utilizadas, tem-se:

Volume da amostra a verde:	$V_{amostra} = 0,712 \text{ cm}^3$
Volume do pó na amostra:	$V_{pó} = 0,3602 \text{ cm}^3$ (50,59 %)
Volume de poros:	$V_{poros} = 0,3518 \text{ cm}^3$ (49,41 %)
Volume de parafina:	$V_{parafina} = 0,118 \text{ cm}^3$

Estes valores mostram que a parafina ocupa 33,5% do volume dos poros da amostra (saturação de 0,335) e, portanto, não existe uma saturação total dos poros por parte do ligante. De acordo com este resultado, estão presentes simultaneamente as estruturas funicular e pendular da parafina dentro do compactado. A transição entre estas duas estruturas acontece com uma saturação igual a 0,2 quando a estrutura torna-se totalmente pendular, na qual a única técnica funcional para a extração do ligante é a degradação térmica (queima) do ligante [47].

Extração em baixa pressão e a pressão atmosférica. A parafina pode ser removida do compactado na fase líquida ou gasosa. No início do aquecimento a parafina funde e pode fluir para fora do compactado por ação capilar pela presença de um substrato poroso. Esta variante da extração térmica é conhecida como extração de leite poroso [56]. Quando a temperatura aumenta, a parafina pode passar para a fase vapor em função de sua pressão de vapor ou decomposta em espécies de baixo peso molecular (como água, metano, dióxido de carbono ou monóxido de carbono) e, subseqüentemente, removida do corpo poroso por difusão ou permeação. A ativação destes mecanismos depende do livre caminho médio das espécies gasosas que, por sua vez, varia com a pressão, o peso molecular do gás e as dimensões dos poros. Para o caso das amostras utilizadas neste trabalho, estes fatores foram constantes sendo variada somente a pressão. Os ensaios de extração no forno resistivo e no equipamento DTA, foram realizados em pressão atmosférica e, as extrações no plasma, em baixa pressão (entre 1 e 5 Torr). Geralmente, conforme foi citado na revisão bibliográfica, a difusão domina em baixas pressões e em canais porosos de pequeno diâmetro e, por outro lado, a permeação deve ser esperada em altas pressões e em canais porosos de maior diâmetro.

Mecanismos propostos na extração em plasma

- Na evacuação da câmara do reator, a pressão atingida foi de aproximadamente 10^{-2} Torr e como, mesmo à temperatura ambiente, a *pressão de vapor do hexano* (C_6H_{14}) é alta, a sua evaporação é iniciada mesmo antes de começar o aquecimento [59].
- Com o início da descarga, usando o hidrogênio puro, surgem alguns micro-arcos decorrentes da presença de sujeiras no sistema; no entanto, até aquele momento, a temperatura na amostra ainda não atingiu valores maiores do que aproximadamente $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Portanto, a parafina ainda não fundiu.
- Quando é aumentada a temperatura, seja pelo aumento do tempo ligado da fonte ou pela introdução de argônio na atmosfera (ver item 4.3), a parafina funde. Assumindo que exista uma condição inicial de saturação parcial, como foi demonstrado (pág. 97), o ligante que se encontrar na superfície da amostra evapora, surgindo uma estrutura funicular, na qual existe uma fase interconectada de líquido e/ou vapor com poros isolados formados ao longo dos canais porosos. A evaporação e degradação da parafina líquida na superfície podem ser causadas pela energia transferida pelos elétrons (amostra no ânodo) e pela pressão de vapor. Os elétrons que atingem o ânodo transferem sua energia cinética, às moléculas da parafina na superfície da amostra, e devido ao fato de ocorrer uma colisão inelástica entre uma partícula pequena (elétron) com uma maior (moléculas da parafina) a energia transferida é utilizada na quebra da cadeia molecular. Desta forma, *a evaporação e degradação da parafina líquida, presente na superfície, são aceleradas e ativadas pelo bombardeamento eletrônico*. Quando as moléculas da parafina são evaporadas e entram no plasma, estas colidem com as espécies energéticas da descarga cuja energia é suficiente, dependendo da diferença de potencial aplicada ao cátodo e da pressão na câmara, para ultrapassar as energias de ligação primárias C-C (e também C-H) das macromoléculas (sempre inferior a 30eV) e, desta forma, quebrar as macromoléculas. Conseqüentemente, serão formadas espécies mais leves, provavelmente metano, as quais são arrastadas pelo fluxo gasoso e saem do sistema.
- Com a parafina no estado líquido, entre 100 e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta flui para a superfície, movida pelas *forças capilares*, onde é degradada pelo plasma em função do bombardeamento eletrônico. É importante ressaltar que, enquanto que a molécula é craqueada pelos elétrons, a presença de hidrogênio atômico permite a ligação deste com as valências livres dos radicais formados na quebra.
- Reações fotoquímicas: os polímeros sofrem uma alta degradação sob ação de radiações de alta energia e, no caso da descarga luminescente anormal, o "sputtering"

que acontece sobre o cátodo origina uma série de eventos entre os quais inclui-se a emissão de raios X [76]. Embora esta seja pouca, não pode ser ignorada, pois os polímeros são muito sensíveis a este tipo de radiação [106]. A absorção da radiação de raios X causa excitação na molécula do polímero e pode dissociá-la em radicais livres (ou em um radical) e em íons. O tempo de vida dos íons formados é muito curto; portanto, são principalmente os radicais livres os responsáveis em entrar nas reações físicas e químicas dentro do plasma. Quando ocorre este tipo de degradação, podem surgir outros polímeros lineares, ramificados ou com estrutura entrecruzada [106].

- Na medida que a quantidade de parafina dentro do corpo poroso diminui, o fluxo do líquido vem de pontos mais distantes do interior da peça e a taxa de migração do líquido torna-se limitada. Como o volume específico do ligante líquido é menor que o do vapor, este ainda pode, mesmo sendo mais lenta, sustentar a degradação na superfície.
- Quando na faixa de temperaturas compreendidas entre 100 e 200 °C, outro fator torna-se efetivo: a *pressão de vapor da parafina*. Segundo dados reportados na literatura [59], entre 150 e 200 °C, em pressões de trabalho equivalentes às utilizadas aqui (entre 0,5 e 1,0 Torr), a parafina sublima, aumentando a concentração de vapor, permitindo uma ação mais efetiva da degradação pelos mecanismos intrínsecos ao plasma, discutidos acima. Conseqüentemente, é nesta faixa de temperaturas que é atingida a maior diferença entre a taxa ocorrida em plasma versus a ocorrida no forno resistivo e no equipamento DTA.
- Conforme a extração evolui, entre 200 e 300 °C, pequenas quantidades isoladas da parafina permanecem nos pontos de contato entre partículas de pó e, portanto, surge a estrutura pendular. Neste momento a única técnica funcional para extrair o ligante remanescente é a queima, que pode acontecer mesmo no interior da peça [47]. A partir deste ponto a diferença entre plasma com a extração feita no forno resistivo e no equipamento DTA começa diminuir.
- A partir de aproximadamente 300 °C a única estrutura presente é a pendular; desta forma, o mecanismo da queima é o responsável a partir deste instante. É por esta razão que a partir de 400 °C os ensaios de extração realizados no plasma, tanto quanto os realizados no forno resistivo e no DTA, atingem aproximadamente as mesmas taxas.

4.4.1.4 Influência do tempo de patamar

Visando verificar a influência do tempo em ensaios isotérmicos de extração, foram escolhidas as temperaturas de 300 e 500 °C, baseado nos resultados obtidos nos ensaios anteriores (não isotérmicos). A Tabela 4.12 mostra os valores da perda de massa para ensaios realizados em 300 °C, em plasma, sob atmosfera de H₂, variando o tempo. Esta temperatura foi escolhida porque até este valor o plasma mostrou uma taxa maior de perda de massa (ver Figura 4.21).

Vale a pena esclarecer que foi utilizada somente a atmosfera de H₂, pois os resultados anteriores obtidos em plasma mostram que, dentro do erro de medida, entre as distintas misturas gasosas utilizadas, não se registrou diferença na taxa de extração, nesta faixa de temperaturas.

Tabela 4.12. Influência do tempo do patamar na extração da parafina no plasma de H₂ a 300°C

Tempo do patamar (min)	Perda de massa (%)
0	2,226 +/- 0,065
30	2,395 +/- 0,031
60	2,504 +/- 0,052
120	2,794 +/- 0,048

Estes resultados mostram que, em 300 °C, ocorre perda de massa em função do tempo embora a taxa seja pequena; após duas horas em 300 °C mediu-se uma perda de apenas 2,79 %. Isto se deve ao fato de que ainda falta degradar parte da parafina, conforme resultados dos ensaios de DTA (Figura 4.22), para o qual precisa-se de maior energia para garantir a remoção completa da parafina.

Na Figura 4.26 são apresentados os resultados da evolução da perda de massa em função do tempo, na temperatura de 500 °C, em ensaios realizados no forno resistivo e no plasma de H₂.

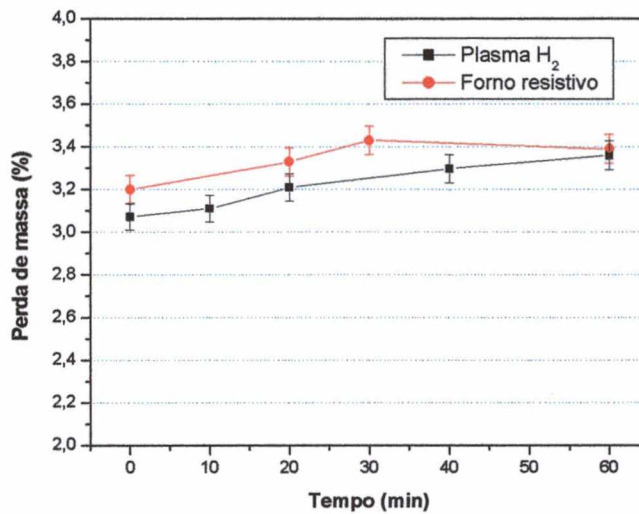


Figura 4.26. Evolução da perda de massa em função do tempo na temperatura de 500 °C, em plasma e em forno resistivo, sob fluxo de hidrogênio.

Estes resultados mostram que o aumento da perda da massa em função do tempo de tratamento isotérmico foi contínuo mas pequeno; o percentual de massa perdido por ambos os processos se iguala após 60 min.

4.4.1.5 Influência da taxa de aquecimento

Para finalizar o estudo dos parâmetros do ciclo térmico, foi analisada a influência da taxa de aquecimento na perda de massa. As amostras foram aquecidas a 500 °C, com distintas taxas de aquecimento (35, 18, 15 e 7,5 °C/min) e resfriadas em seguida. A Tabela 4.13 mostra um resumo destes resultados.

Tabela 4.13. Perda de massa para distintas taxas de aquecimento

Taxa de aquecimento °C/min	Plasma-H ₂	Plasma-Ar	Forno H ₂	Forno vácuo
35	3,034	-	3,029	2,752
18	3,034	-	-	2,885
15	3,072	3,005	3,146	2,941
7,5	3,136	3,083	3,169	2,841

Conforme esperado, quanto maior foi a taxa de aquecimento menor a perda de massa, sendo esta a tendência seguida em todos os ensaios realizados; no entanto, para as taxas de

aquecimento aqui utilizadas, as diferenças nos valores de perda de massa em função da taxa de aquecimento foram pequenas. Observa-se uma perda de massa menor, em todas as taxas de aquecimento, nos ensaios realizados em forno resistivo sob vácuo. Este resultado está de acordo com o esperado, considerando-se que no forno a vácuo não ocorre redução de óxidos, em virtude da ausência de gás redutor. Além disso, a ausência do H_2 elimina a possibilidade de formação de metano a partir da reação do hidrogênio com o carbono. Nos ensaios realizados em plasma, a perda de massa é, também, levemente maior quando da utilização de H_2 se comparado com os resultados obtidos em plasma de argônio.

Parâmetros da descarga na extração da parafina como mecanismo de controle

Durante os ensaios de extração de parafina em plasma, foram observadas variações nos parâmetros do plasma em certas faixas de temperaturas. Por exemplo, entre 200 e 300 °C eram esperados os valores de corrente e tempo de pulso ligado encontrados na caracterização da descarga (item 4.3.1.1), porém, eles variaram. Este fato foi verificado durante todo o estudo da extração de ligantes e foi encontrado que a causa era a entrada à atmosfera do plasma das moléculas do ligante extraído. Desta forma, se originam novas condições do plasma que, conseqüentemente, mudam as medições de parâmetros como a corrente e voltagem. No entanto, quando o ligante era extraído, estes parâmetros voltavam aos valores esperados da caracterização da descarga. Com novos ensaios foram registradas as temperaturas nas quais tais mudanças eram mais evidentes e, desta maneira, foram identificadas: a temperatura de fusão da parafina, a faixa de temperaturas na qual o plasma ativa a extração (entre 150 e 300 °C) e a temperatura onde culminava a extração da parafina. Desta forma, verifica-se que o plasma além de permitir a extração de ligantes, oferece mecanismos de monitoramento do processo.

4.4.2 EXTRAÇÃO DA PARAFINA DE AMOSTRAS COMPACTADAS EM PLASMA. Segunda parte: configuração cátodo.

Para todos os ensaios de extração realizados anteriormente foi utilizada a configuração cátodo-ânodo confinado, sendo a amostra posicionada no ânodo e, deste modo, aquecida por radiação a partir do cátodo. Nesta parte do estudo, foi mudada a configuração de forma que a amostra fique posicionada no cátodo da descarga e, conseqüentemente, o aquecimento é

obtido pelo bombardeamento direto de íons e de partículas neutras rápidas, adicionando desta forma novos fenômenos à extração.

Uma representação esquemática da configuração utilizada quando a amostra foi posicionada no cátodo é apresentada na Figura 4.27. O material utilizado como ânodo da descarga foi o aço inoxidável 304.

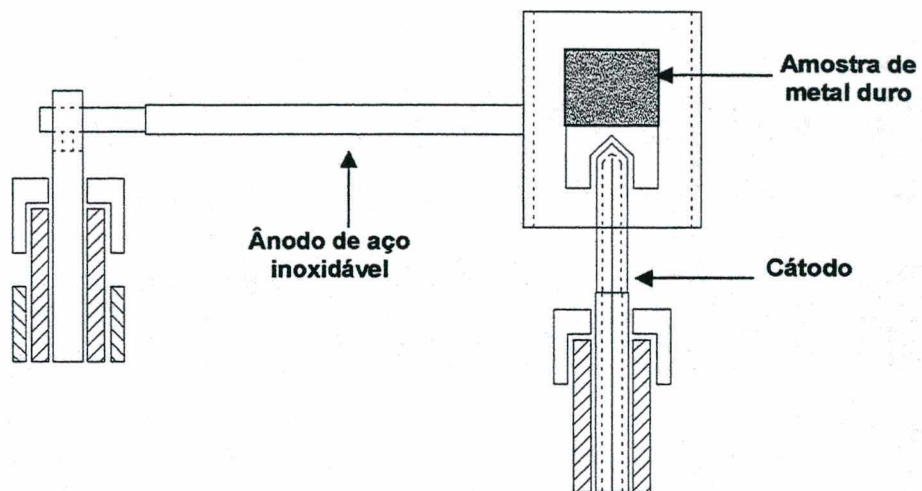


Figura 4.27. Esquema da configuração utilizada quando foi usada a amostra de metal duro como cátodo da descarga.

A Figura 4.28 mostra os resultados das medidas de perda de massa quando se posiciona a amostra como cátodo da descarga, em comparação com os resultados obtidos, anteriormente, quando a amostra estava posicionada no ânodo.

Estes resultados mostram que existe um comportamento diferenciado, com respeito à quantidade de perda de massa, entre as extrações realizadas no cátodo e o ânodo. No caso do cátodo a perda de massa varia linearmente com o incremento da temperatura até alcançar os 400 °C. Já no caso do ânodo, em temperaturas abaixo dos 400 °C, a perda de massa é sempre maior do que no cátodo. No entanto, acima desta temperatura, a perda de massa ocorrida na amostra quando posicionada no cátodo, é maior do que no ânodo. Estas diferenças podem ser explicadas pelos fenômenos diferenciados que atuam em cada tipo de configuração utilizada, enfatizando que a ativação da extração no ânodo deve-se fundamentalmente à interação entre os elétrons e a parafina que está sendo retirada (como foi visto na pág. 98).

Já no caso do cátodo, o bombardeamento com íons e com as partículas neutras causa uma pequena ativação, se comparado com as extrações realizadas no forno resistivo (entre 100 e 300 °C), ocasionada principalmente pela eficiente limpeza superficial da amostra e pela redução dos óxidos de cobalto. Este bombardeamento chega ser prejudicial quando existe uma

alta taxa de extração, pois causa formação de micro-arcos que podem danificar a peça, como será mostrado mais adiante. A perda de massa maior ocorrida após de 400°C, pode ser atribuída a este fato. Desta forma, fica evidenciado que existe uma tendência à ativação do processo de extração pelas colisões dos elétrons que transferem energia potencial para as macromoléculas de parafina, como é o caso quando do posicionamento da amostra no ânodo.

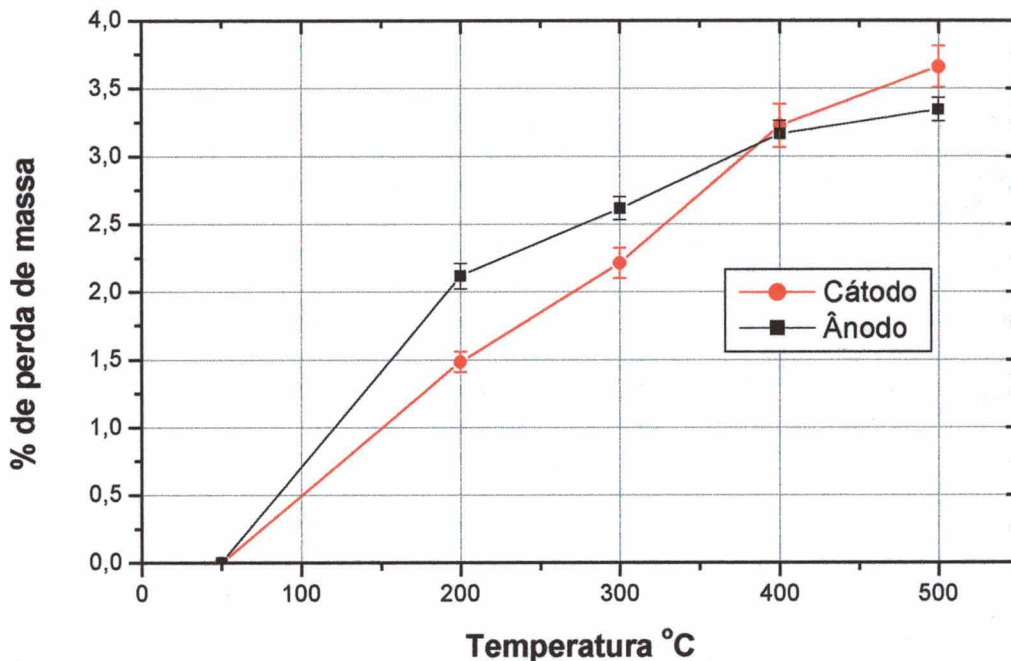


Figura 4.28. Comparação da perda de massa durante a extração da parafina, quando usada a amostra como cátodo ou ânodo da descarga.

Como foi mencionado, nos ensaios de extração realizados com a amostra posicionada no cátodo, ocorreram instabilidades na descarga elétrica devido à formação de micro-arcos, comprometendo a obtenção do ciclo térmico desejado e a integridade das amostras. Estes micro-arcos estão relacionados com a entrada dos vapores da parafina na descarga que, devido a sua fácil ionização, causam mudanças pontuais na mesma. Na Figura 4.29 é mostrada uma fotografia de uma das amostras processadas no cátodo da descarga. Observam-se regiões circulares onde se concentraram os arcos. Nestas regiões foram causados danos graves na microestrutura, como pode ser evidenciado na Figura 4.30 onde é apresentada uma região onde não teve micro-arcos (Figura 4.30 a) e outra região onde teve (Figura 4.30 b).

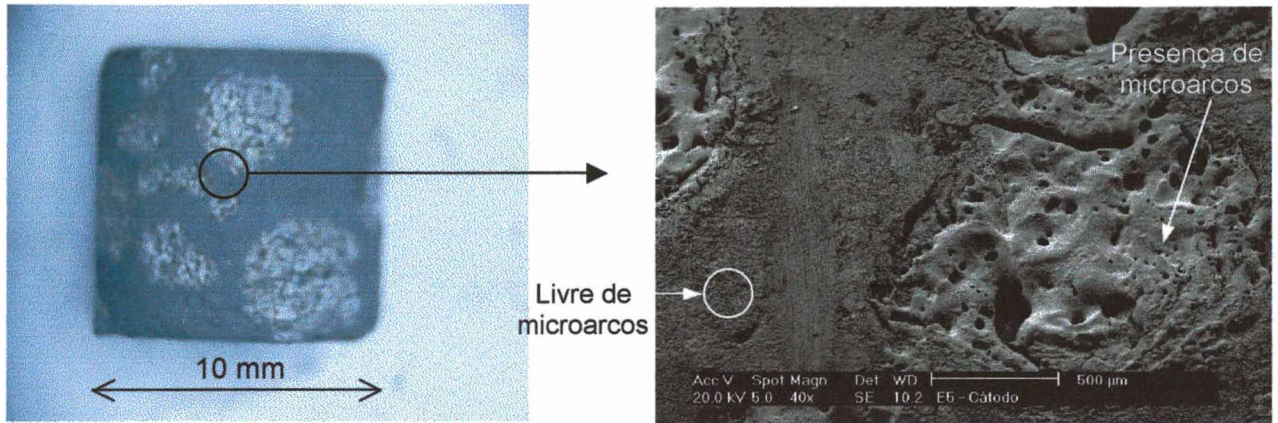


Figura 4.29. Fotografia de amostra de WC-10Co processada no cátodo da descarga e detalhe da interface entre a região na qual ocorreu arco e na que não ocorreu.

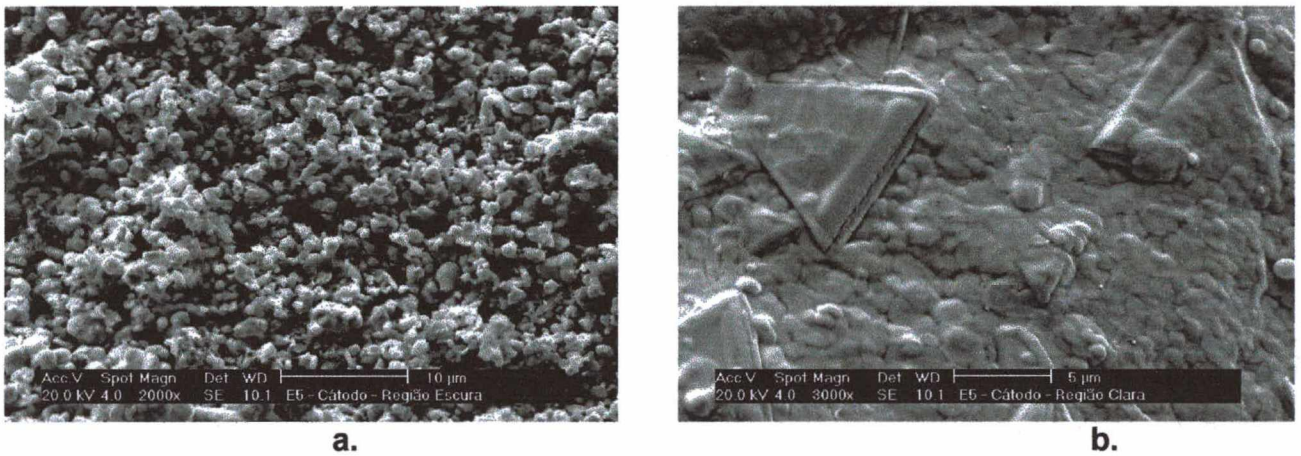


Figura 4.30. Micrografias de amostra de WC-10Co processada no cátodo da descarga. **a.** região livre de micro-arcos e **b.** região com presença de micro-arcos

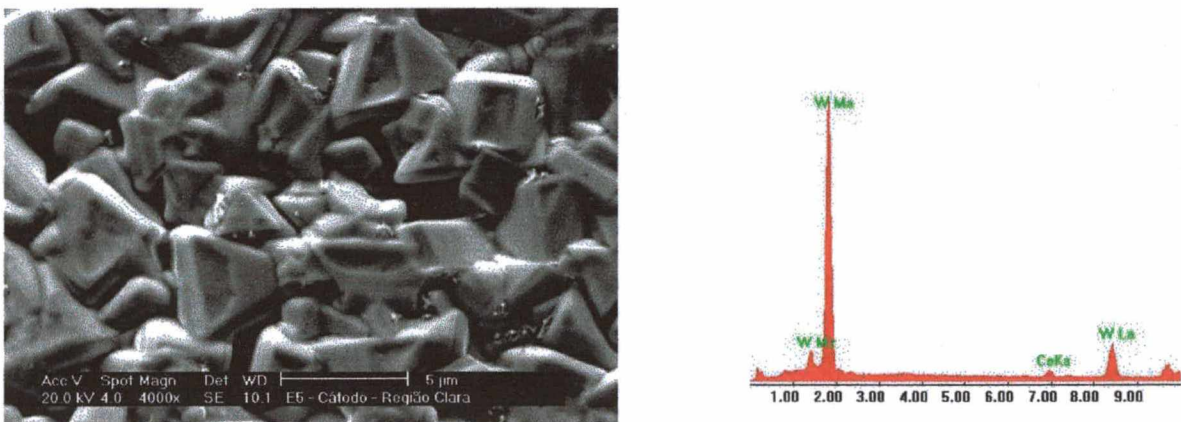


Figura 4.31. Micrografia de amostra de WC-10Co processada no cátodo da descarga. Detalhe da região com presença de micro-arcos e análise química (microssonda).

Na Figura 4.31 são mostradas partículas de carbeto de tungstênio sinterizadas e, aparentemente, sem presença de cobalto na microestrutura. Com a análise química demonstrou-se a presença de um pouco de cobalto, mas pode-se dizer que uma alta percentagem do total esperado foi evaporada pela altíssima temperatura atingida neste ponto onde houve formação de micro-arcos.

Para poder realizar medições confiáveis de perda de massa durante a extração da parafina no cátodo, foi necessário estabelecer ciclos de aquecimento muito mais lentos do que no ânodo. Procurou-se, inicialmente, definir os pontos críticos; especificamente aqueles onde os micro-arcos eram mais freqüentes, para projetar desta forma o ciclo de aquecimento. Para tanto, foram realizados ciclos a várias taxas de aquecimento (2, 5 e 8 °C/min), registrando quaisquer mudanças na descarga elétrica, seja nos parâmetros ou visualmente. Tomando por base estes resultados, uma taxa de 2 °C/min até 350 °C e outra de 8 °C/min até a temperatura final da extração foi considerado o ciclo mais adequado para a realização da extração no cátodo sem danificar a amostras.

4.4.3 EXTRAÇÃO DO POLIPROPILENO DE AMOSTRAS INJETADAS

Nesta parte do trabalho é estudada a extração do polipropileno em amostras de metal duro, obtidas via moldagem de pós por injeção, usando uma descarga luminescente anormal e um forno resistivo. São enfatizadas questões como a influência da atmosfera e da temperatura na extração do polipropileno, os possíveis mecanismos na extração por plasma e, finalmente, a comparação dos resultados entre o plasma e o forno resistivo.

4.4.3.1 Influência da temperatura e da atmosfera

Na Figura 4.32 são apresentados os resultados dos ensaios da extração do polipropileno no reator de plasma e no forno resistivo, mostrando a evolução da perda de massa com o aumento da temperatura. A quantidade relativa de polipropileno adicionado às amostras foi de 1,68 % em peso.

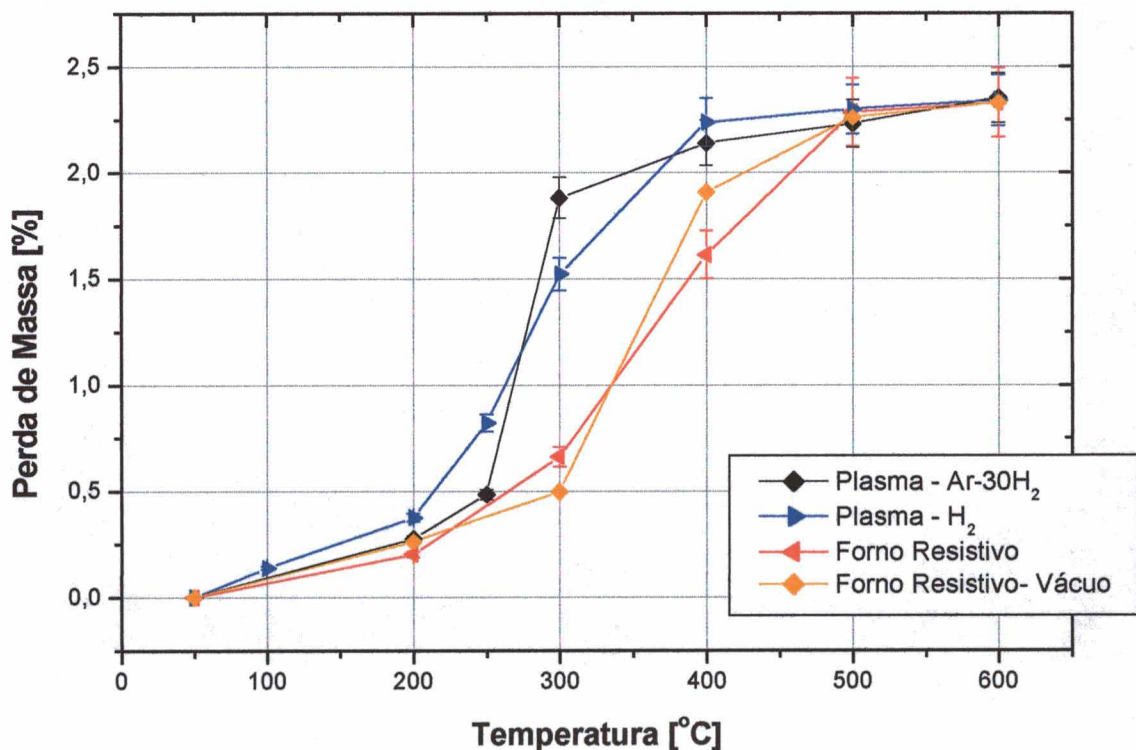


Figura 4.32. Evolução da perda de massa com a temperatura durante os ensaios de extração de polipropileno, no reator de plasma e no forno resistivo, usando distintas atmosferas.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.32, observa-se que:

- A perda de massa das amostras durante a extração é maior do que a massa de polipropileno adicionado;

- A taxa de perda de massa, quando a extração é realizada em plasma, é maior do que quando em forno convencional, na faixa de temperaturas abaixo dos 500°C.
- Quando a extração é processada no reator de plasma, a utilização de atmosferas distintas não alterou significativamente os resultados, expressos em termos de perda de massa.
- Nos ensaios de extração realizados no forno resistivo *não se detectou* influência da pressão utilizada sobre taxa de perda de massa.

A quantidade de polipropileno adicionado foi de aproximadamente 1,68 % em massa e, como pode ser observado na Figura 4.32, a perda de massa durante o ensaio de extração foi de aproximadamente 2,34 % a 600 °C para todos os casos. Esta diferença pode ser explicada por três fatos:

1. Resíduos da extração química. Previamente à extração térmica, as amostras obtidas via moldagem por injeção passam por uma extração de tipo química onde são retirados os outros dois componentes do sistema ligante: a parafina e o ácido esteárico. Na extração química pode restar resíduos destes componentes, vindos a ser eliminados na etapa de extração térmica. Segundo as medições realizadas na extração química, a quantidade de perda de massa atribuída a este fator foi na ordem de 0,1 – 0,2 %.
2. Redução de óxidos. A análise é igual à realizada para quando a retirada da parafina (ver item 4.4.1.1); sendo estimada a contribuição deste fator na perda de massa entre 0,41 e 0,51 %.
3. Descarbonetação. Os resultados das medições do teor de carbono mostram que durante a extração do polipropileno ocorre uma perda de carbono. Portanto, parte da perda de massa medida durante a extração deve ser atribuída à perda de carbono. Na Tabela 4.14 são apresentados os resultados da medição do teor de carbono, após a extração do polipropileno, seguindo o ciclo tipo escada (conforme descrito no item 3.4.1).

Tabela 4.14. Teor de carbono após extração do polipropileno em ciclos diretos (até 500°C), realizada no forno e no reator de plasma, em diversas atmosferas *

Características da extração do polipropileno	% de Carbono	Diferença com % teórica
Extrações no forno resistivo		
Atmosfera de H ₂	5,419	- 0,101
Extrações no reator de plasma		
Atmosfera de H ₂	5,508	- 0,009
Atmosfera de Ar-H ₂	5,496	- 0,021

* O teor estequiométrico de C no WC é 5,517% em massa.

Os resultados mostram que a perda de carbono nesta faixa de temperaturas é baixa, variando entre 0,009 e 0,10 %, dependendo da atmosfera utilizada. Uma análise mais detalhada da descarbonetação será apresentada no item 4.7.

Para finalizar esta análise, na Tabela 4.15 é mostrado um resumo da parcela da perda de massa atribuída a cada um dos fatores estudados, ressaltando os valores máximos e mínimos estimados como possíveis. Se comparados estes valores com os resultados dos ensaios de extração, pode-se dizer, que todos estão dentro dos limites analisados.

Tabela 4.15. Parcela atribuída a cada fator na perda de massa total durante os ensaios de extração.

Fator	Valor máximo	Valor médio	Valor mínimo
Eliminação de resíduos da extração química	0,20	0,15	0,10
Redução de óxidos	0,51	0,46	0,41
Descarbonetação	0,101	0,043	0,009
Soma dos fatores	0,811	0,653	0,519
Fatores + polipropileno adicionado (1,68%)	2,491	2,333	2,199

Medições de perda de massa em ciclos diretos a 500 °C

O ciclo tradicional para a extração do polipropileno pelo processo térmico, consiste em atingir uma temperatura de extração, a uma taxa de aquecimento baixa (≤ 5 °C/min), e manter essa temperatura por um tempo, para depois reiniciar o aquecimento até a temperatura de pré-sinterização ou sinterização. Neste sentido, e como os resultados mostrados até aqui correspondem a ciclos tipo escada, foram realizadas extrações seguindo o ciclo exposto antes (aquecimento a 5 °C/min até 500°C por 30 minutos) cujos resultados são apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Extração do polipropileno com ciclo simples: taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura de extração de 500°C por 30 min, em plasma e forno resistivo a diversas atmosferas

Processo de extração	% perda de massa	Diferença massa com ciclo escada
Plasma - atmosfera de H ₂	2,246	- 0,01
Plasma - atmosfera de Ar	2,184	- 0,08
Plasma - atmosfera de 70Ar-30H ₂	2,157	- 0,08
Forno resistivo – atmosfera H ₂	2,300	- 0,02

Observa-se nos resultados apresentados na Tabela 4.16, que a diferença entre o ciclo simples de extração e o ciclo tipo escada varia entre 0,01 e 0,08 %. Este fato mostra que, sem importar o tipo de ciclo utilizado, a 500 °C está garantida uma remoção completa do polipropileno.

Taxa de perda de massa em função da temperatura

Como pode ser observado na Figura 4.32, a taxa de perda de massa varia em função da temperatura de extração. Na Tabela 4.17 são mostradas os percentuais relativos e os acumulados da perda de massa em cada faixa de temperaturas, para as extrações realizadas no reator de plasma e no forno resistivo (admitindo que em 600 °C ocorreu 100% da perda de massa).

Tabela 4.17. Percentuais relativos da perda de massa do polipropileno em função da temperatura

Faixa de temperatura	Plasma H ₂		Plasma Ar-H ₂		Forno Resistivo	
	Relat.	Acum.	Relat.	Acum.	Relat.	Acum.
0 – 100	5,88	5,88				
100 – 200	10,13	16,01	11,71	11,71	8,71	8,71
200 – 250	19,07	35,08	8,87	20,58	19,70	28,40
250 – 300	29,94	65,02	59,51	80,08		
300 – 400	30,56	95,58	11,05	91,13	40,80	69,20
400 – 500	2,63	98,21	3,88	95,02	28,85	98,05
500 – 600	1,79	100,00	4,98	100,00	1,95	100,00

Para analisar melhor a evolução da perda de massa em função da temperatura, foram realizados ensaios de calorimetria térmica diferencial (DTA) e de termogravimetria (TGA) do polipropileno. Os resultados são apresentados na Figura 4.33 e na Tabela 4.18.

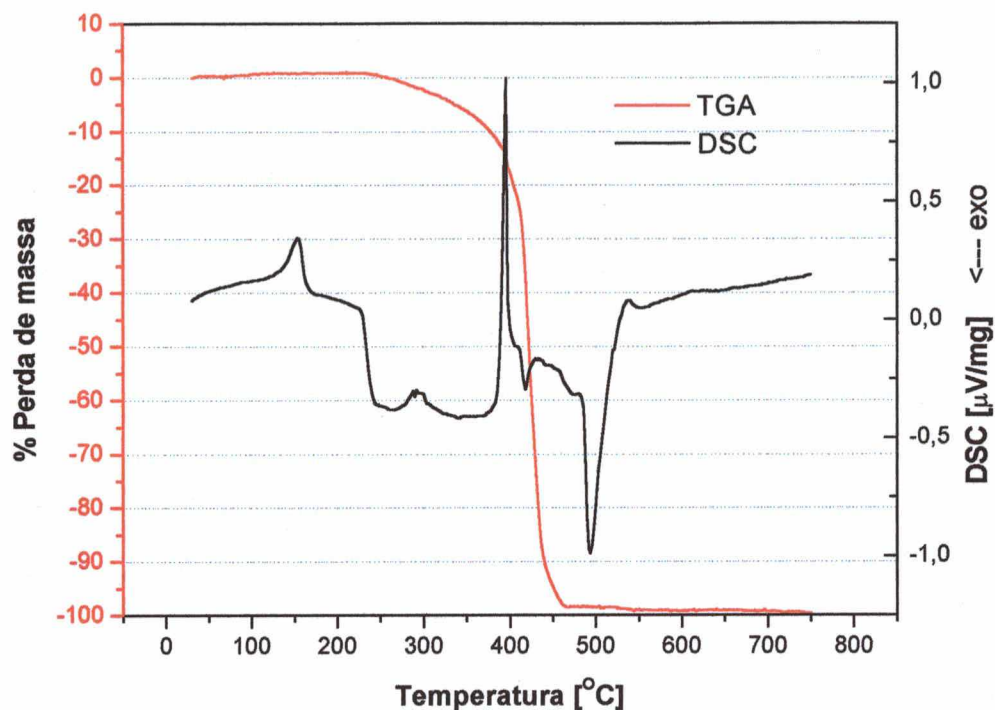


Figura 4.33. Resultados da análise térmica do polipropileno usando o DTA e TGA (atmosfera de Ar).

Tabela 4.18. Valores relativos e acumulativos da extração do polipropileno em função da temperatura.

Faixa de temperatura	TGA em argônio	
	Relat.	Acum.
0 – 100	0,00	0
100 – 200	0,00	0
200 – 300	2,28	2,28
300 – 400	15,04	17,32
400 – 450	78,44	95,76
450 - 500	2,44	98,20
500 – 600	1,80	100,00

Analisando estes resultados por intervalos de temperatura durante o aquecimento, pode-se observar que:

- Entre **0 e 100 °C**. Nos ensaios de *DTA-TGA* observa-se que o polipropileno não sofre nenhum tipo de alteração nesta faixa de temperaturas. No entanto, os resultados dos ensaios de extração no plasma com atmosfera de H₂ mostram uma perda de massa

relativa de aproximadamente 6% do total. Este percentual pode ser justificado pela remoção dos resíduos de parafina e ácido esteárico, não removidos na extração química;

- Entre **100 e 200 °C**. Segundo os resultados do DTA-TGA, nesta faixa de temperaturas inicia-se a fusão do polipropileno (139°C). Estando parte do polipropileno na fase líquida, é iniciada a sua remoção. Os resultados dos ensaios de extração realizados no plasma e no forno resistivo, mostraram taxas de perda de massa similares (máxima diferença de 3%).
- Entre **200 e 250 °C**. Os ensaios de DTA-TGA mostram que a fusão do polipropileno terminou e iniciam-se mudanças microestruturais (degradação), causando o início da perda de massa (< 1 %). Por outro lado, os resultados nos ensaios de extração por plasma mostraram que a perda de massa neste processo é mais acelerada. No caso do plasma de H₂, a perda de massa está em torno de 35 % e no de Ar-H₂, em torno 21%.
- Entre **250 e 300 °C**. Os resultados dos ensaios de perda de massa realizados no plasma mostram que, neste intervalo, ocorre a maior taxa de perda, atingindo valores de 80 % do total para o plasma de Ar-H₂ e de 60 % para o de H₂. Por outro lado, no caso do forno resistivo, perde-se apenas 28 % do total e, nos ensaios de TGA, somente 2,3 %. Desta forma registra-se, nesta faixa de temperaturas, a maior diferença entre os ensaios de extração realizados no plasma se comparado com os realizados no forno resistivo. Devido ao fato de que esta diferença é tão pronunciada, pode-se concluir que o plasma está ativando o processo de extração e degradação do polipropileno. Da mesma forma, como foi explicado quando da análise da extração de parafina em corpos de prova obtidos por compactação (item 4.4.1.1), esta ativação pode ser causada, principalmente, pelo bombardeamento de elétrons e pela atmosfera altamente reativa, contendo hidrogênio atômico.
- Entre **300 e 400 °C**. A taxa de extração no plasma diminuiu e atingiu praticamente o 100% da perda de massa. Já no forno resistivo registra-se a maior taxa de perda de massa, faltando ainda 30% para a perda de massa total.
- Entre **400 e 600°C**. Ocorre a maior taxa de perda de massa para os ensaios de extração realizados no TGA passando, nesta faixa, de 17 % para o 100 % da perda.

4.4.3.2 Mecanismos na extração do polipropileno

Os mecanismos que atuam na extração do polipropileno por plasma são os mesmos que ocorrem na extração da parafina (item 4.4.1.3). Porém, ocorrem algumas divergências em função das diferenças inerentes à microestrutura de um corpo obtido por compactação e o obtido por injeção, bem como, à natureza do polímero utilizado.

É conhecido que a estrutura porosa e o ligante do material injetado são mais homogêneos do que no material compactado, devido às características próprias de cada processo (processo de adição dos ligantes, tipo de mistura e parâmetros da conformação dos pós). Tal homogeneidade, no caso dos injetados, facilita a migração do polipropileno fundido para a superfície da amostra, facilitando a interação plasma-polipropileno. Conseqüentemente, é aumentada a taxa de degradação do polipropileno pelo plasma.

Em relação à natureza do polímero, várias características são determinantes para a extração por plasma, sendo a mais relevante, o tipo de cadeias que formam o polímero. No caso da parafina, por ter cadeias curtas, a pressão de vapor é alta [59, 106], causando uma sublimação durante o aquecimento o que facilita a interação com o plasma. Por outro lado, por ser multicomponente, não existe um tipo único de ligação a quebrar para a degradação, limitando a ativação do plasma àquelas cuja energia do bombardeamento de elétrons seja suficiente para quebrar.

No caso do polipropileno, por ter cadeias mais longas [59, 106], as pressões utilizadas neste trabalho durante a extração tem pouca influência, como pode-ser observado na Figura 4.32. Por outro lado, a energia das espécies no plasma é suficiente para quebrar as forças de Van Der Waals que atuam entre as cadeias do polipropileno, acelerando a extração do polipropileno. Da mesma forma, quando a energia do bombardeamento dos elétrons é suficiente para quebrar as ligações C-C e C-H e, portanto, quebrar as cadeias do polipropileno, a degradação é acelerada. Esta degradação é facilitada, já que o polipropileno tem o mesmo tipo de mero se repetindo ao longo das macromoléculas.

4.5 PRÉ-SINTERIZAÇÃO

Continuando com o estudo dos processos térmicos envolvidos na obtenção do metal duro, nesta etapa foi estudado o intervalo entre 700 e 1100 °C, aqui chamado de pré-sinterização. Quando é realizada a etapa de pré-sinterização na produção do metal duro industrial, as amostras são aquecidas até temperaturas entre 800 a 1100 °C (dependendo da composição do material e do tamanho das peças), mantendo-se a temperatura constante por tempos de até 30 min.

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o uso de uma descarga luminescente anormal (pré-sinterização em plasma) e com a técnica de pré-sinterização já conhecida, ou seja, aquecimento em forno resistivo (sob H₂ ou vácuo).

Foram realizadas as seguintes medidas e análises:

- Contração volumétrica e densificação;
- Análise microestrutural;
- Análise macroscópica, para verificar e evidenciar a presença de macro-camadas ou macro-defeitos;
- Análise química.

As configurações utilizadas no plasma para a pré-sinterização foram:

- Cátodo e ânodo de aço inoxidável;
- Cátodo de aço inoxidável – ânodo de grafita;
- Cátodo de grafita recoberto com tungstênio - ânodo de grafita;
- Cátodo de molibdênio – ânodo de grafita.

As duas últimas configurações foram as únicas que se mostraram eficientes para atingir as altas temperaturas necessárias para a sinterização completa do metal duro. Por razões didáticas, os resultados obtidos na pré-sinterização com estas configurações foram incluídos junto ao capítulo de sinterização.

4.5.1 COMPORTAMENTO DIMENSIONAL DURANTE O CICLO DE PRÉ-SINTERIZAÇÃO.

Uma das características do processo de pré-sinterização é o início das mudanças microestruturais acompanhado, geralmente, de uma densificação. Esta proporciona, no metal duro, uma resistência suficiente para garantir a integridade do componente na realização de operações adicionais como usinagem de roscas, furos etc. Para avaliar a densificação do metal duro ocorrida durante a pré-sinterização, foram medidas as contrações volumétricas e as densidades relativas (percentual da densidade teórica) das amostras processadas em plasma

(utilizando distintos materiais como cátodo e ânodo) e em forno resistivo, cujos resultados são apresentados na Figura 4.34 a e Figura 4.34 b.

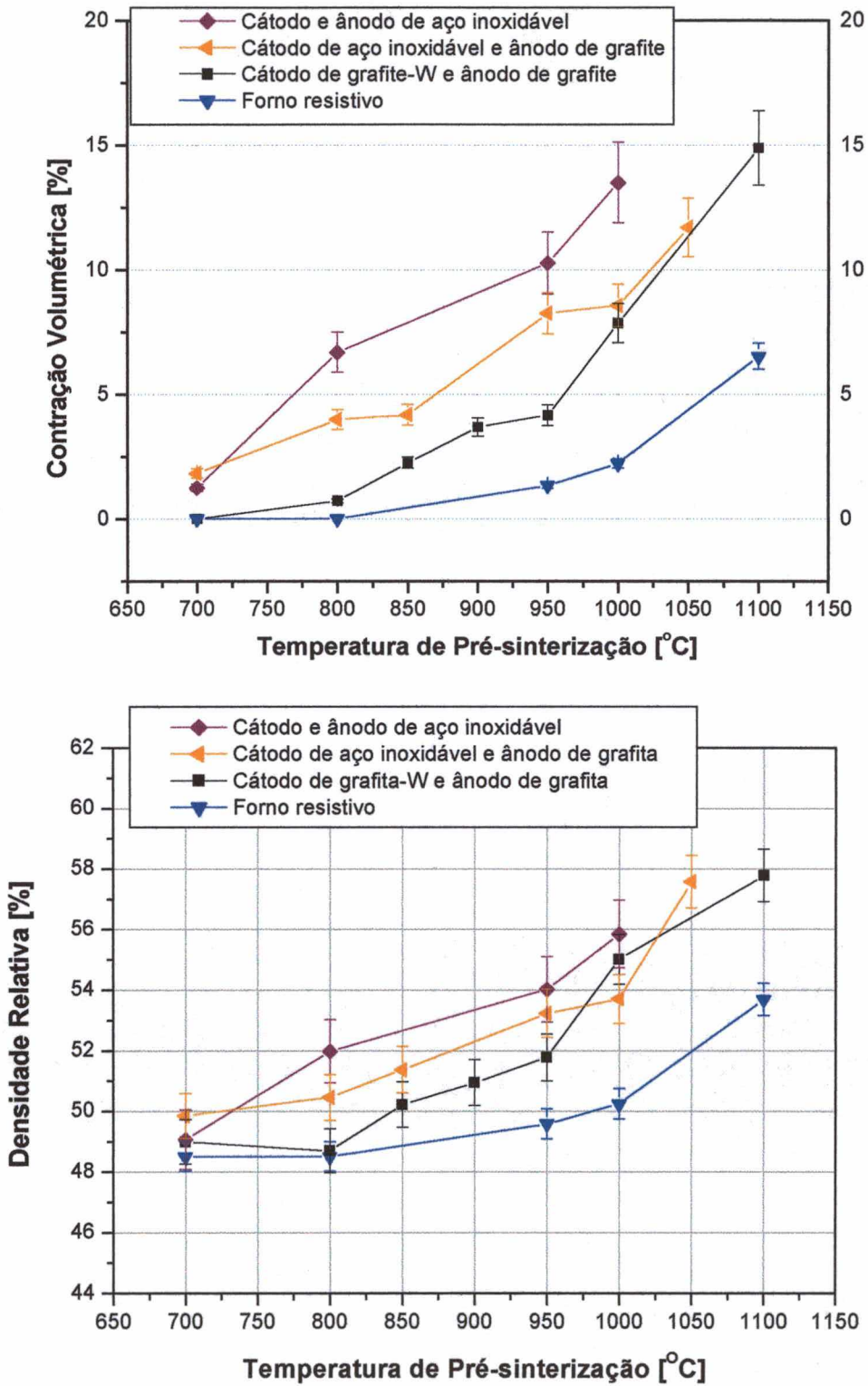


Figura 4.34. Comportamento dimensional do metal duro durante o processo de pré-sinterização: a. contração volumétrica e b. densidade relativa.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.34, pode-se observar que:

- Conforme esperado, quanto maior a temperatura de pré-sinterização maior a contração volumétrica. Nos ensaios de pré-sinterização utilizando plasma, ocorreu uma maior contração volumétrica quando comparado com os realizados no forno resistivo sob fluxo de H_2 . Verifica-se na Figura 4.34 que no plasma, em $1100\text{ }^\circ\text{C}$, obteve-se uma contração volumétrica de 15 % enquanto que no forno foi apenas 6,5 %;
- Existe um comportamento diferenciado da taxa de *contração volumétrica* em função da temperatura, dependendo da técnica utilizada (forno resistivo ou plasma), e do tipo de material utilizado como cátodo da descarga (no caso das pré-sinterizações realizadas no plasma).
 - *Com respeito à técnica utilizada (plasma ou forno resistivo)*, observa-se que a contração volumétrica inicia-se em temperaturas menores no plasma (em $700\text{ }^\circ\text{C}$) do que no forno resistivo (acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$), e mantém uma taxa maior. Segundo dados da literatura [36, 107], a contração dimensional do metal duro começa normalmente em $800\text{ }^\circ\text{C}$; na sinterização de Co puro, coincidentemente, a contração também inicia nesta temperatura, e atribui-se o início da contração do metal duro à sinterização do Co misturado ao WC. Desta forma, pode-se dizer que *no plasma acontece uma ativação* do processo de sinterização do Co e, portanto do metal duro; lembrando que às temperaturas estudadas a solubilidade do carbeto de tungstênio no cobalto é mínima [39]. Esta ativação pode-ser atribuída, principalmente, a duas razões: a primeira tem relação com uma redução mais eficiente dos óxidos presentes na amostra, retirando as barreiras existentes para o transporte de matéria entre as partículas de Co. A segunda, refere-se à introdução de elementos de liga provenientes do cátodo (sputtering) que podem reagir com o Co e causar uma ativação no transporte de massa. É claro que estas duas hipóteses não são exclusivamente para explicar a ativação inicial, mas também para justificar a maior taxa de contração em todo o intervalo de temperaturas. Ainda, na Figura 4.34, observa-se que a diferença na contração é máxima em torno de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, se comparamos a contração obtida no plasma (cátodo e ânodo de aço inoxidável) com a obtida no forno convencional.

Observa-se que a contração é influenciada sensivelmente pelo tipo de material utilizado como cátodo e/ou ânodo na configuração do plasma. Para cada material utilizado como cátodo, será analisada sua interação com o metal duro (item 4.5.2). No entanto, é oportuno mencionar que as diferenças no comportamento dimensional estão relacionadas com a maior afinidade do Ni, Cr e Fe (elementos presentes no aço inoxidável) com o Co, se comparado com o W ou Mo. Adicionalmente, é sabido que o rendimento no sputtering é maior para o Ni, Fe e Cr

(aproximadamente duas vezes) do que para o W e Mo [76], aumentando a quantidade destes elementos depositados na amostra. Desta forma, aumenta-se a possibilidade de acentuar a interação destes com o Co do metal duro e, portanto, de causar mudanças microestruturais. Tais mudanças referem-se à formação de solução sólida do Co com o Fe, Cr e Ni, que influenciam a cinética de sinterização e, conseqüentemente, a taxa de contração.

4.5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PROCESSADAS

A caracterização foi dividida em três partes: macroscópica, microscópica e química, as quais serão detalhadas para cada uma das técnicas de processamento utilizadas e, no caso do processamento por plasma, para cada configuração de eletrodos usada.

4.5.2.1 Pré-sinterização em forno resistivo

Caracterização macroscópica

Na Figura 4.35 são apresentadas fotografias de amostras pré-sinterizadas no forno resistivo. Observa-se que não ocorrem mudanças apreciáveis no nível macroscópico.

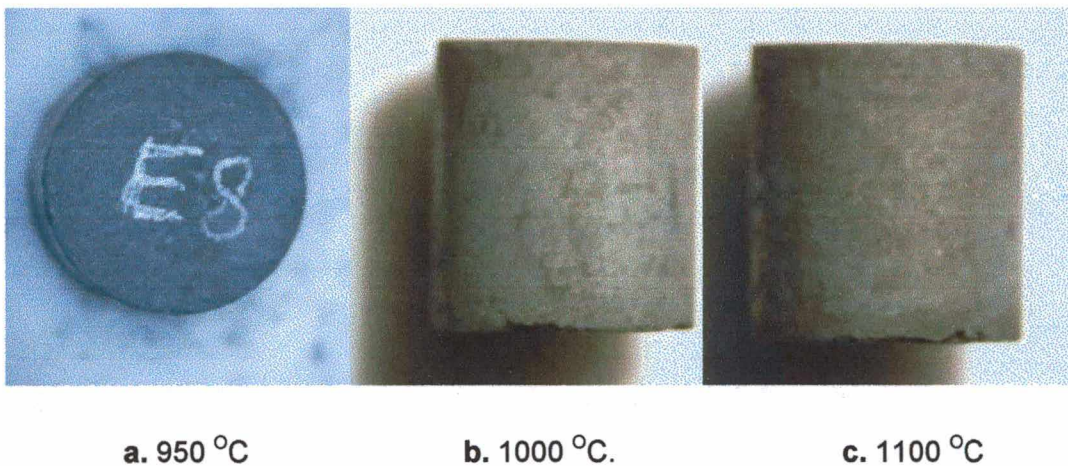


Figura 4.35. Fotografias de amostras pré-sinterizadas no forno resistivo

Caracterização microscópica

Na Figura 4.36 são mostradas duas micrografias da superfície de amostras pré-sinterizadas no forno resistivo.

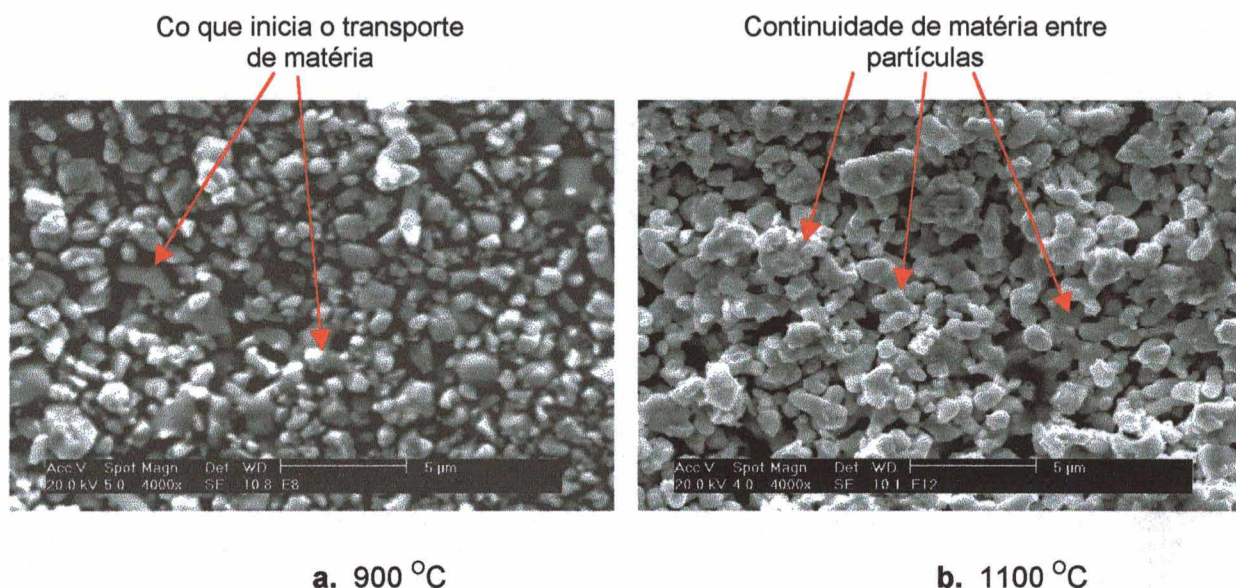


Figura 4.36. Micrografias da superfície de amostras pré-sinterizadas no forno resistivo.

Conforme pode ser visto na Figura 4.36 a, em 900 °C, observa-se que o transporte de matéria entre as partículas já iniciou, porém, as partículas individuais ainda são facilmente reconhecidas. Por outro lado, na Figura 4.36 b, em 1100 °C, observa-se uma maior continuidade de matéria, ou seja, a sinterização evoluiu muito mais. No nível macroscópico, esta mudança se traduz na densificação do material (ver Figura 4.34).

4.5.2.2 Pré-sinterização por plasma: Cátodo e ânodo de aço inoxidável

O objetivo da utilização do aço inoxidável como cátodo da descarga, foi estudar o depósito de Fe, Cr e Ni no metal duro e sua influência na densificação.

Caracterização macroscópica.

Na Figura 4.37 são apresentadas as fotografias de amostras pré-sinterizadas no plasma (uma para cada temperatura de pré-sinterização estudada), utilizando cátodo e ânodo de aço inoxidável 304. Observa-se uma camada depositada, formada por átomos (Fe, Cr e Ni) arrancados do cátodo (sputtering), que se depositam na amostra de metal duro posicionada no ânodo.

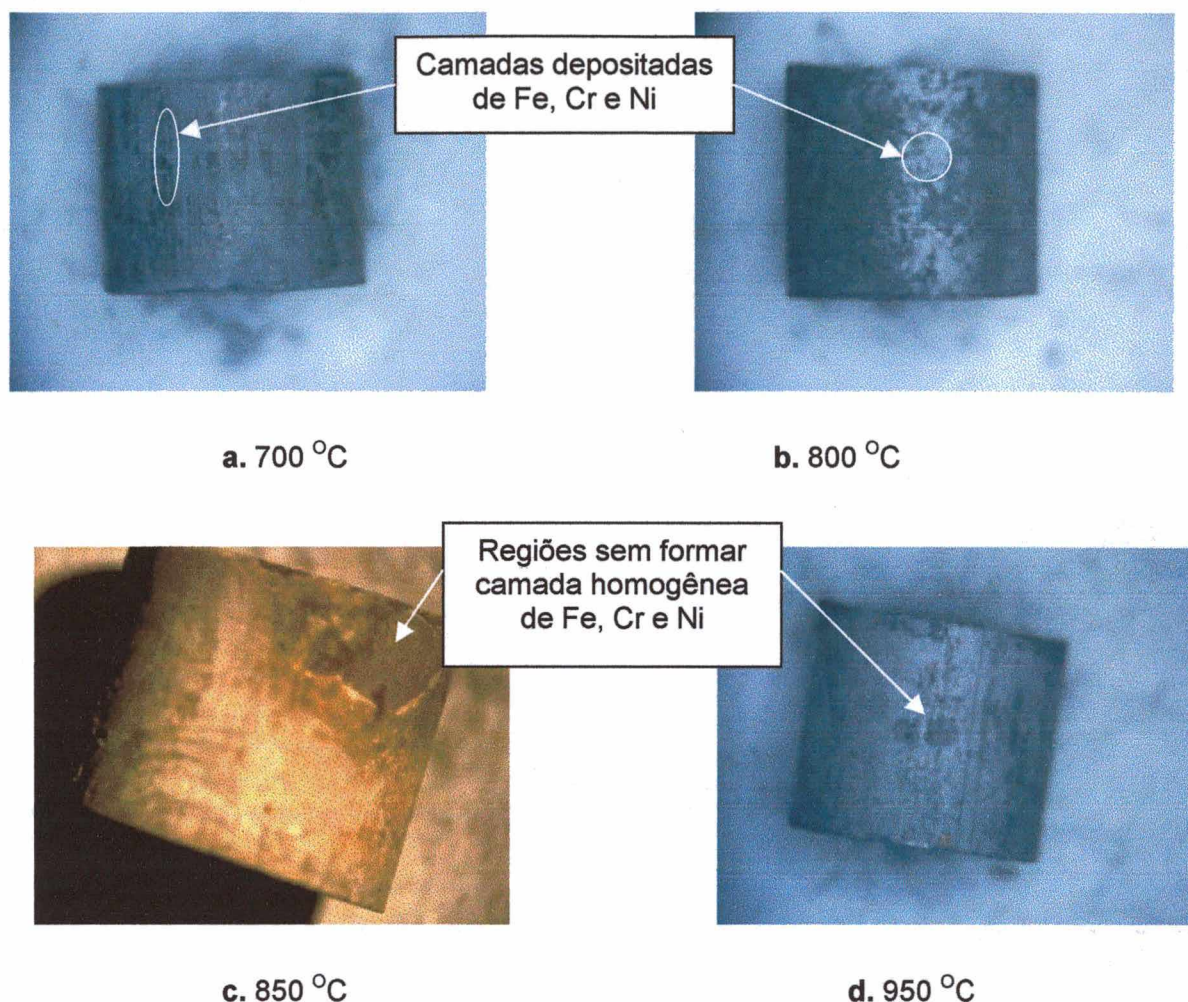


Figura 4.37. Fotografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de aço inoxidável 304.

A camada formada é descontínua, mas sua composição química é relativamente homogênea. A descontinuidade do depósito pode ser explicada, possivelmente, em função das instabilidades na descarga geradas durante a saída da parafina e a redução dos óxidos que adicionam à atmosfera da descarga elementos, como o oxigênio e compostos orgânicos. Estes tendem a propiciar o surgimento de micro-arcos em locais pontuais, em função da sua fácil ionização. Quando concluídos estes processos, inicia-se uma deposição mais uniforme. A camada depositada aumenta de tamanho entre 800 e 950 °C; Nestas temperaturas existem apenas pequenas regiões onde ainda a camada não foi formada completamente, conforme pode ser observado na Figura 4.37.

Caracterização microscópica.

Na Figura 4.38 são apresentadas as micrografias de amostras pré-sinterizadas no plasma com cátodo e ânodo de aço inoxidável. Na micrografia da Figura 4.38 a (em 700 °C), observa-se que o depósito já se inicia nas partículas individuais (evidenciado em análise

química pontual); este depósito favorece o crescimento dos contatos entre as partículas de WC. Como o depósito é uma fase metálica, formam-se contatos (necks) metálicos entre as partículas de WC e, em decorrência do maior coeficiente de difusão nos metais, a cinética de sinterização aumenta (ver Figura 4.38 b). Além disso, a cinética de sinterização é ainda favorecida pela contribuição do mecanismo de transporte de átomos via fase gasosa, às custas da deposição de átomos arrancados no cátodo. Ambos os mecanismos, no caso, se restringem à região mais externa da amostra. À medida que as partículas perdem sua individualidade (em função da evolução da sinterização), e que a porosidade diminui, o depósito aparenta ser mais contínuo e restringe-se apenas ao exterior da amostra; no entanto, com aumentos maiores observa-se que o mesmo é poroso (Figura 4.38 c e d). Em função da difusão de parte dos átomos metálicos depositados para o interior da amostra, o efeito da ativação alcança uma certa profundidade, dependendo do coeficiente de difusão.

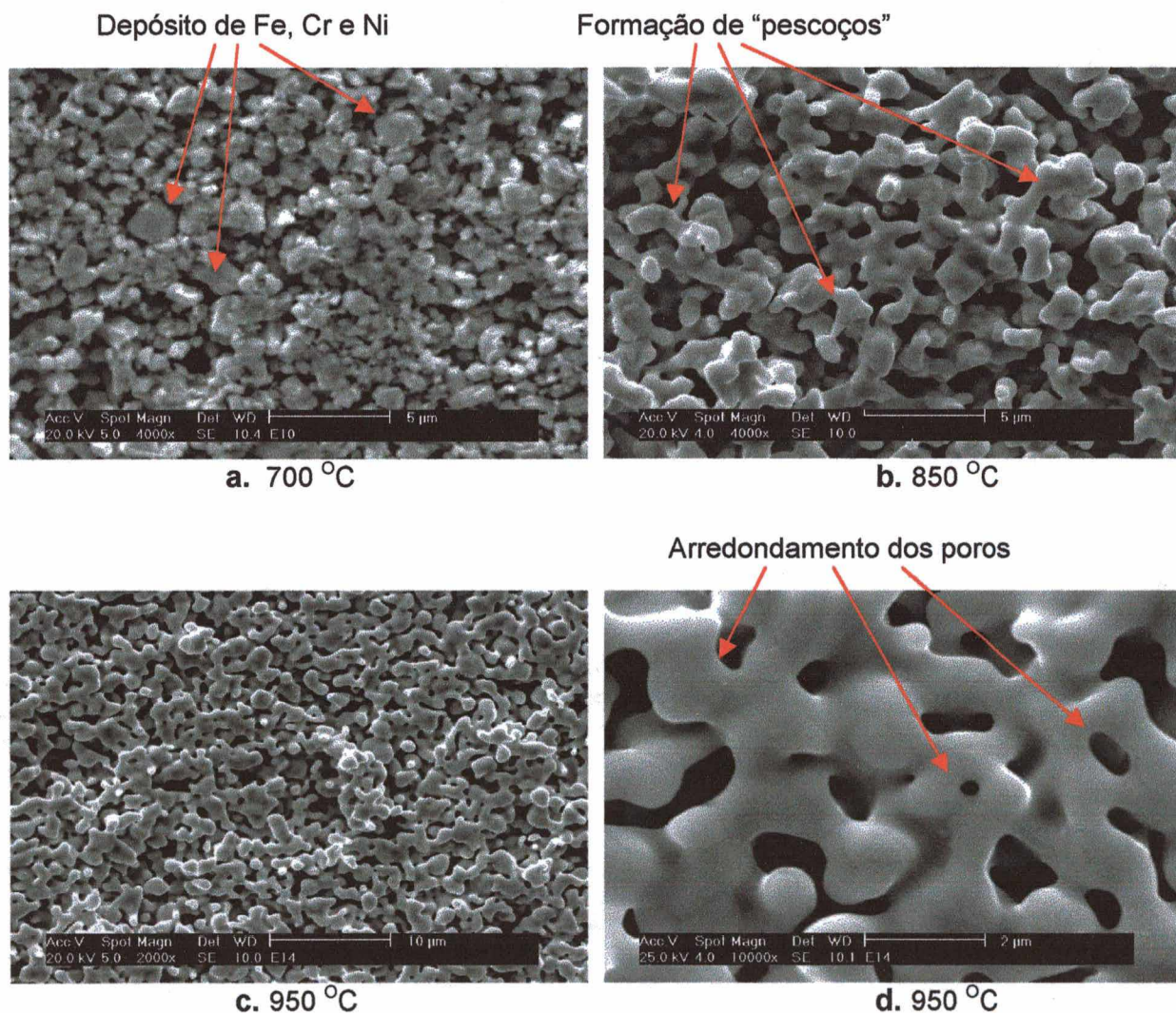


Figura 4.38 Micrografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de aço inoxidável.

Composição química

Na Figura 4.39 é mostrado um desenho esquemático do posicionamento da amostra de metal duro no ânodo. A face inferior está em contato direto com o suporte (ânodo), enquanto que as faces laterais e superior estão expostas à descarga.



Figura 4.39. Disposição da amostra com respeito à descarga: regiões da amostra com e sem exposição à descarga.

Na Figura 4.40 são apresentados os espectros de composição química da amostra pré-sinterizada no plasma usando cátodo e ânodo de aço inoxidável, correspondentes às regiões expostas e não expostas à descarga.

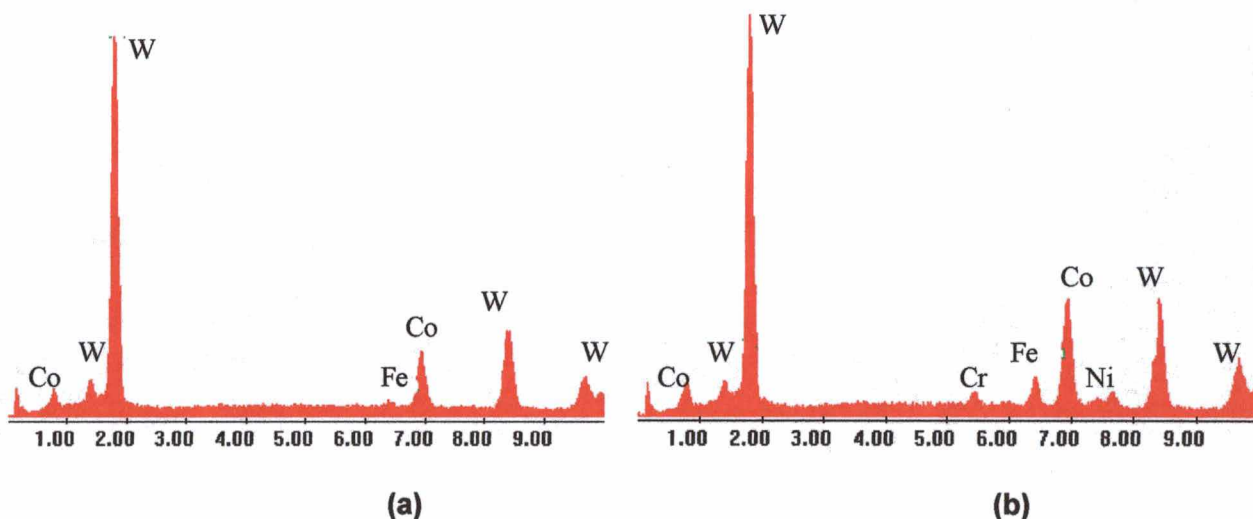


Figura 4.40. Espectros de composição química de amostras pré-sinterizadas no plasma com cátodo e ânodo de aço inoxidável: (a) na base e (b) na superfície lateral da amostra.

O espectro correspondente à análise da base da amostra (Figura 4.40 a), apresenta a mesma composição inicial do compactado, já que esta região por não estar exposta à descarga, não sofre deposição. A pequena quantidade de Fe evidenciada na análise surge como consequência do desgaste dos elementos de moagem de aço utilizados na mistura dos

pós de Co e WC. Estes pequenos teores de Fe são solubilizados no Co durante a sinterização e não trazem prejuízo nas propriedades do metal duro. Por outro lado, na Figura 4.40 b pode-se observar que na superfície lateral da amostra, exposta à descarga, é verificada a presença de elementos como Fe (teores maiores do que na base da amostra), Cr e Ni provenientes do cátodo de aço inoxidável. A morfologia deste depósito e sua evolução foram mostradas na Figura 4.38.

Para avaliar a evolução do teor dos elementos que estão sendo depositados, em função da temperatura de pré-sinterização, foi realizada análise química de Fe, Cr e Ni na superfície lateral das amostras utilizando a microsonda acoplada ao MEV. Foi feito um conjunto de medidas em regiões onde ocorreu a formação de camada descontínua e outro em camada contínua.

Para a realização destas medidas tomaram-se as seguintes precauções:

- Foi evitada a inclusão de elementos leves na medição da composição do metal duro, particularmente do C, já que o equipamento utilizado não é apropriado para este tipo de medições.
- A energia do feixe utilizada foi sempre de 20 kV, o aumento de 2000 X e a largura do feixe constante, garantindo, desta forma, a contagem mínima para uma quantificação confiável.
- Foram realizadas três medições em diferentes alturas da amostra (base, meio e topo) sempre na superfície lateral. Os resultados mostrados correspondem à média estatística destas medidas com uma confiabilidade de 95 %, segundo o teste t Student.

Na Tabela 4.19 são apresentadas as quantidades de Fe, Cr e Ni encontradas na superfície das amostras pré-sinterizadas em diferentes temperaturas e na região de camada descontínua.

Tabela 4.19. Análises químicas obtidas por microsonda da superfície externa de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de aço inoxidável (sem formação de camada)

Temperatura	Ferro		Cromo		Níquel		Fe/Cr		Fe/Ni		Cr/Ni	
	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.
700	1,80	4,48	0,78	1,8	0,38	0,80	2,31	2,49	4,74	5,60	2,05	2,25
850	3,40	7,50	1,12	2,64	0,7	1,48	3,04	2,84	4,86	5,07	1,60	1,78
950	4,00	8,62	1,66	3,84	0,74	1,52	2,41	2,24	5,41	5,67	2,24	2,53

% at. Percentual atômico; % p. Percentual em peso

Os resultados indicam que as quantidades de Fe, Cr e Ni na superfície, aumentam a medida que a temperatura de pré-sinterização é incrementada. Na Figura 4.41 apresentam-se

os resultados das análises realizadas na superfície da amostra *com formação de camada contínua*.

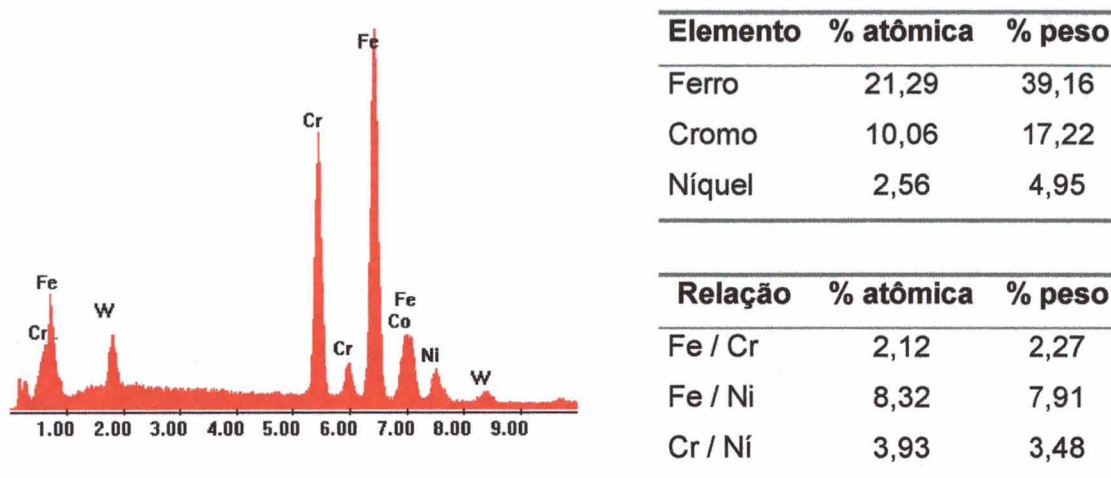


Figura 4.41. Espectro e composição química da superfície lateral da amostra com camada homogênea de depósito. Pré-sinterização em plasma com cátodo e ânodo de aço inoxidável a 950 °C.

Nestes resultados evidencia-se que, mesmo sendo uma camada contínua de depósito, há a presença de W e Co, embora com uma relação W/Co muito menor que a encontrada no interior da amostra. Este fato pode ser explicado por duas razões:

- O Co difunde para a camada depositada, uma vez que é solúvel nos elementos Fe, Cr e Ni depositados;
- A profundidade e o volume de interação do feixe de elétrons, com a conseqüente emissão de raios X, alcança o substrato.

Também pode ser observado, a partir dos resultados apresentados na Figura 4.41, que a relação Fe/Cr (~2,25 peso) foi praticamente a mesma encontrada nas análises realizadas na superfície onde houve camada descontínua; no entanto, nas análises das superfícies onde houve formação de camada contínua encontra-se uma relação Cr/Ni (~3,5 peso) e Fe/Ni (~7,9 peso) maior do que as relações entre estes elementos encontradas nas superfícies com formação de camada descontínua. Este fato pode ser explicado pela grande solubilidade que tem o Ni no Co [36], o que causa uma difusão alta do Ni da superfície para o interior da amostra e, desta forma, é diminuída a quantidade relativa deste elemento na superfície, em relação aos outros elementos depositados.

4.5.2.3 Pré-sinterização por plasma: Cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafita

Caracterização macroscópica.

As fotografias das amostras pré-sinterizadas no plasma (entre 700 e 1050 °C) usando cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafite são apresentadas na Figura 4.42.

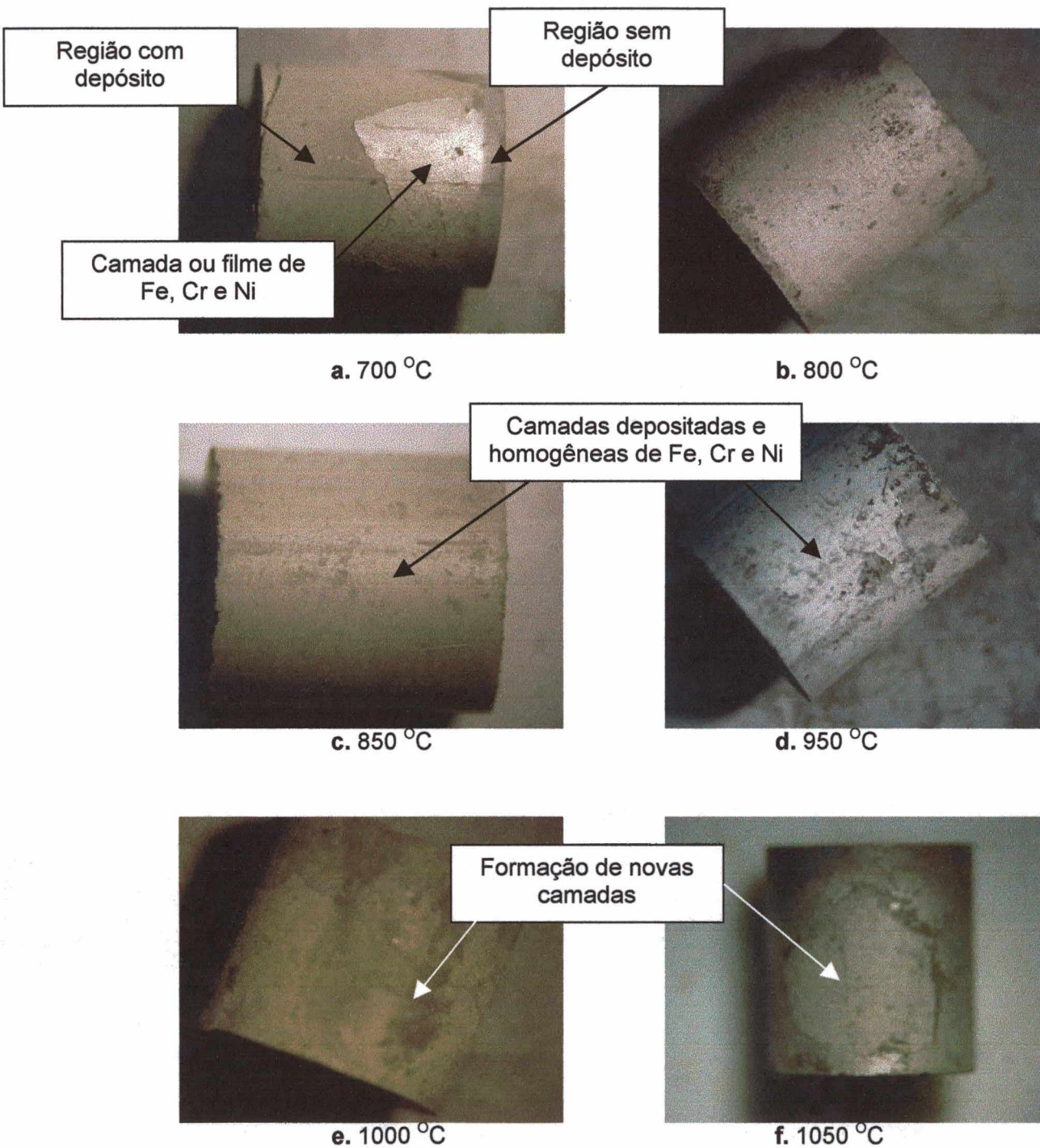


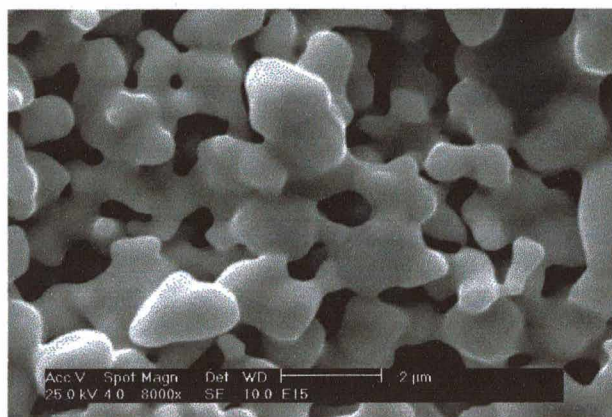
Figura 4.42. Fotografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafita.

Estas fotografias mostram a evolução macroscópica da formação das camadas de Fe-Cr-Ni em função da temperatura de pré-sinterização. Inicialmente, a 700°C são diferenciadas três regiões distintas: sem depósito, com depósito e com formação de camada ou filme. Esta heterogeneidade pode ser explicada pelas instabilidades no plasma que surgem durante a extração de ligantes e redução de óxidos (ver item 4.5.2.2). A 800 °C, a camada depositada é homogênea em praticamente toda a amostra, exceto na base da amostra onde existe uma menor taxa de deposição, devido à presença de uma "borda" do suporte como foi mostrado na Figura 4.39. A 850 °C, a homogeneidade da camada depositada é praticamente total. A partir de 950 e até 1050 °C inicia-se a formação de novas camadas sobre as anteriores, com composição distinta da formada nas camadas anteriores. Seria interessante, em trabalhos posteriores, aprofundar o estudo da evolução destas camadas para tempos isotérmicos maiores do que os utilizados aqui, que permitissem uma melhor avaliação da potencialidade do uso da descarga luminescente anormal de corrente contínua para a formação de camadas de boa qualidade visando melhorar, por exemplo, a resistência à corrosão e à oxidação com camadas de Cr ou Ni.

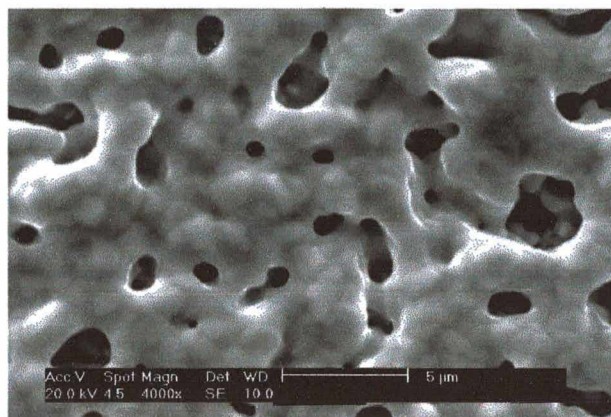
Caracterização microscópica.

Na Figura 4.43 é apresentada a evolução da microestrutura ao longo do processo de pré-sinterização quando usada a configuração cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafite. As micrografias a, b, c, e d da Figura 4.43, mostram a evolução da microestrutura na superfície das amostras no estágio inicial de sinterização, entre 700 e 950 °C.

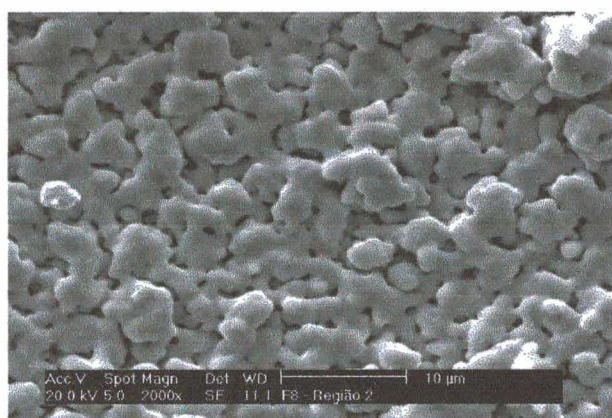
Visando visualizar a microestrutura do substrato, logo abaixo da camada depositada, esta foi removida por riscamento. A micrografia da Figura 4.43 e, mostra este detalhe; pode-se observar que o tamanho de grão é menor do que na camada depositada. A micrografia da Figura 4.43 f mostra a microestrutura do substrato (metal duro) a uma profundidade de aproximadamente 30 µm da superfície. Evidencia-se a presença dos elementos depositados, que alcançaram esta profundidade por difusão. Estes elementos foram encontrados até uma profundidade de 150 µm.



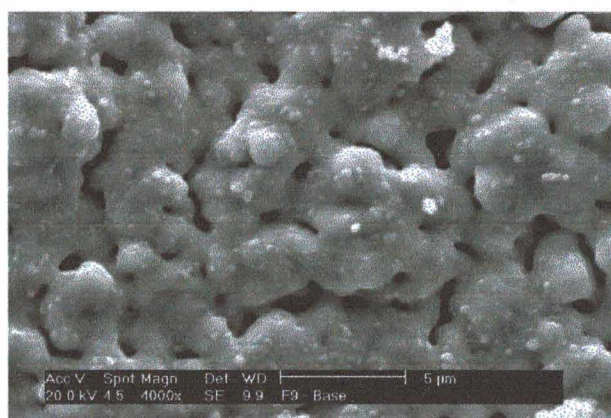
a. 700 °C



b. 800 °C

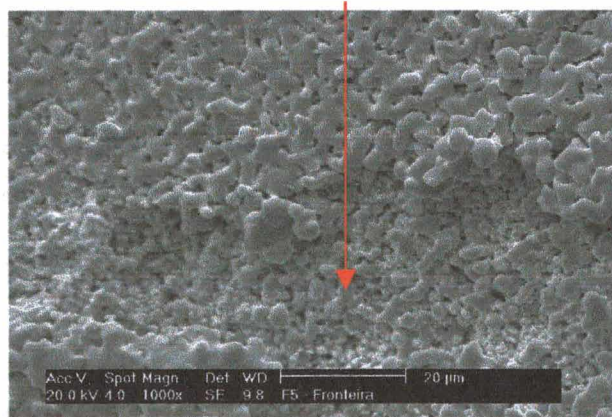


c. 850 °C



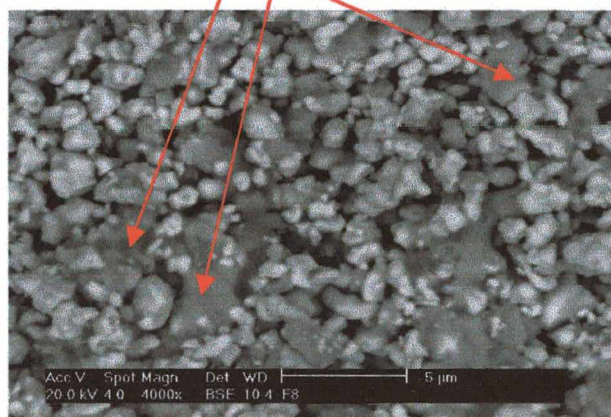
d. 950 °C

Risco para mostrar o substrato de WC-Co



e. 1050 °C

Partículas depositadas e difundidas Fe, Cr, Ni



f. 950°C Região interna (~30μm da superfície)

Figura 4.43. Micrografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de aço inoxidável.

Composição química

Na Tabela 4.20 é apresentada a composição química da amostra pré-sinterizada no plasma usando cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafite. As medidas foram tomadas nas regiões da amostra expostas à descarga.

Tabela 4.20. Análise química obtidas por microsonda da superfície externa de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma usando cátodo de aço inoxidável e ânodo de grafita a 850 °C (com formação de camada) *

Temperatura	Ferro		Cromo		Níquel		Fe/Cr		Fe/Ni		Cr/Ni	
	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.
850	59,32	60,18	29,79	32,45	4,73	4,56	1,99	1,85	12,54	13,20	6,30	7,12

* As percentagens de W e Co não são apresentadas. %at. Percentual atômico; %p. Percentual em peso

Estes resultados mostram que na camada formada, utilizando cátodo de aço inoxidável juntamente com ânodo de grafita, há um teor maior de elementos depositados do que quando do uso de ânodo de aço inoxidável (Figura 4.41), demonstrando a formação de uma camada mais uniforme e mais espessa. Este comportamento pode estar associado à eficiência na redução dos óxidos pela presença de carbono na atmosfera, o qual fornece superfícies mais limpas e evita o bombardeio pelos íons negativos de oxigênio formados na descarga; portanto, uma nucleação e crescimento mais uniforme do filme formado. Além disso, é observado que o teor de Ni é praticamente o mesmo que o encontrado na configuração anterior (Figura 4.41), mesmo tendo os teores de Fe e Cr aumentado. É mais evidente este comportamento quando comparadas as relações Fe/Ni e Cr/Ni, as quais dobraram quando do uso de ânodo de grafita. Este fato indica que existe uma saturação do Ni na formação da camada em aproximadamente 4% em peso, sendo difundida grande quantidade para o interior da peça devido à afinidade deste elemento com o Co. O Ni foi encontrado em até 200µm de profundidade a partir da superfície da amostra.

Outras configurações cátodo – ânodo utilizadas

Como foi citado no início deste capítulo, foram ainda utilizadas outras configurações de cátodo-ânodo no plasma, que permitiram alcançar temperaturas mais elevadas, permitindo a sinterização final do metal duro, as quais foram:

- Cátodo de grafita recoberta com tungstênio - ânodo de grafita;
- Cátodo de molibdênio – ânodo de grafita.

Ensaio de pré-sinterização foram, também, realizados com estas configurações; no entanto, por razões didáticas, os resultados obtidos foram incluídos junto ao capítulo de sinterização, permitindo mostrar o que ocorre desde a pré-sinterização até a sinterização final.

4.6 SINTERIZAÇÃO

Para finalizar a seqüência dos processos térmicos envolvidos na obtenção do metal duro, foi estudada a sinterização, realizada em temperaturas entre 1350 e 1420 °C e, através de dois processos distintos:

- Sinterização em forno resistivo, sob fluxo de H₂;
- Sinterização em reator de plasma, com uma mistura gasosa de 70%Ar – 30%H₂, utilizando materiais distintos como cátodo e/ou ânodo da descarga.

Com relação às sinterizações realizadas em plasma, as configurações cátodo - ânodo que permitiram alcançar as temperaturas finais de sinterização desejadas foram:

- Cátodo de grafita recoberta com tungstênio – ânodo de grafita;
- Cátodo de molibdênio- ânodo de grafita.

A sinterização, em plasma e em forno resistivo, foi estudada através dos seguintes parâmetros:

- Variação dimensional (densidade relativa);
- Porosidade / densificação;
- Análise microestrutural e de fases;
- Análise química.

4.6.1 DENSIFICAÇÃO DURANTE O CICLO DE SINTERIZAÇÃO.

Densidade relativa

A sinterização de qualquer material é acompanhada de uma contração, devido à eliminação da superfície livre pela formação de continuidade de matéria entre as partículas e, principalmente, pela redução do percentual volumétrico de poros. No caso do metal duro, ocorre uma alta contração (e conseqüente densificação) por apresentar elevada porosidade a verde, devido ao pequeno tamanho das partículas e à baixa compactabilidade do pó de WC. Para avaliar esta densificação, foi medida a densidade relativa e calculado o parâmetro de densificação; os resultados são apresentados na Figura 4.44 e Figura 4.45.

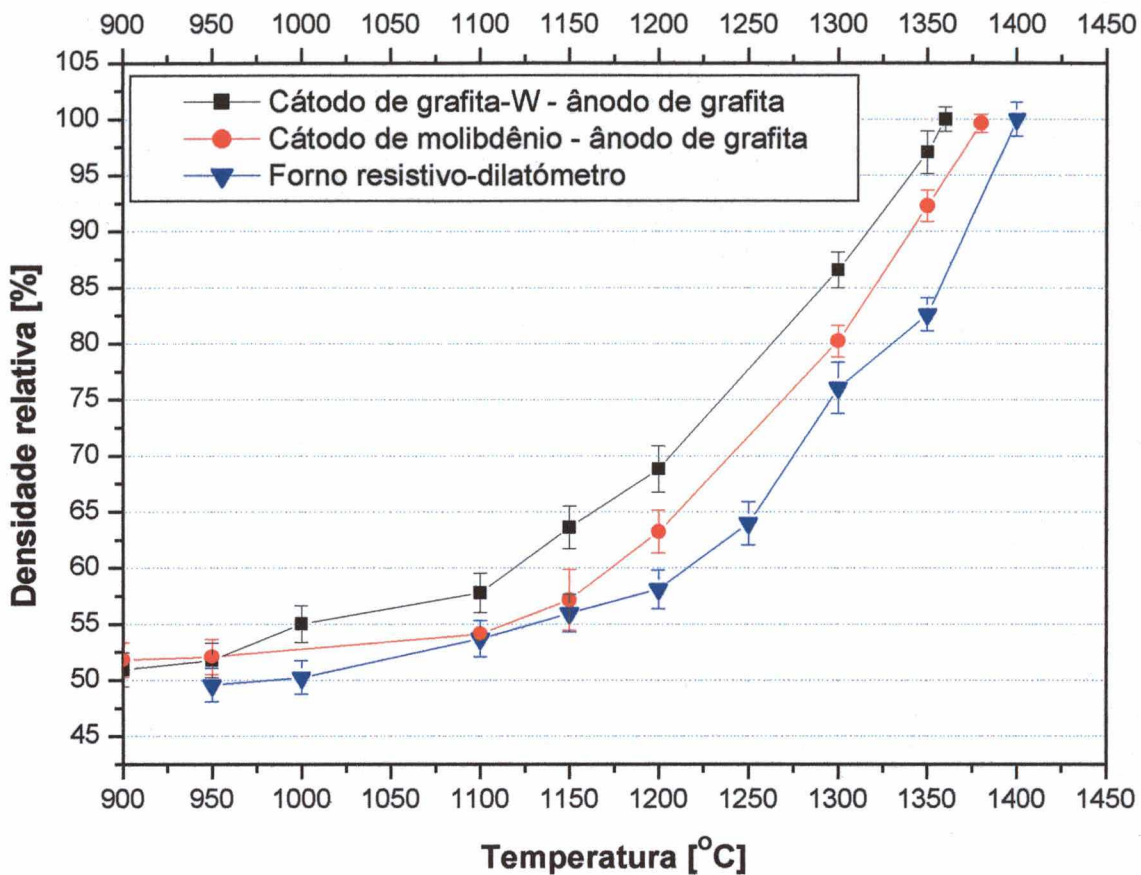


Figura 4.44. Densidade relativa do metal duro durante o processo de sinterização.

Os resultados mostram que a taxa de densificação, até temperaturas da ordem de 1200 °C, é maior na sinterização em plasma do que no forno resistivo. Em decorrência, ao alcançar esta temperatura durante o aquecimento, as amostras sinterizadas no plasma já se encontram muito mais densas (por exemplo, 68 % quando utilizado cátodo de grafita revestido com tungstênio). Portanto, pode-se dizer que ocorre uma acentuada contração por sinterização no estado sólido, tanto que, quando alcançada a temperatura de formação da fase líquida, a densificação aproxima-se ao 85 % do total. A fase líquida formada na sinterização de metal duro é do tipo permanente isto é, só se solidifica quando o metal duro é esfriado abaixo da temperatura do eutético. Deve-se ressaltar que este ponto eutético é evidenciado claramente nas sinterizações realizadas no plasma; o surgimento da fase líquida muda a composição da atmosfera no plasma, sendo esta mudança percebida pela variação dos parâmetros monitorados. Desta forma, foi identificado no plasma que a fase líquida surge entre 1265 - 1285 °C para a composição do metal duro estudada.

Os resultados mostram que a contração cessa para temperaturas de 1360, 1380 e 1400 °C para o plasma com cátodo de grafita-W, com cátodo de Mo e para o forno resistivo respectivamente. A densidade alcançada é de aproximadamente 100 %.

Parâmetro de densificação

Para avaliar melhor as diferenças na densificação entre as técnicas utilizadas, foi calculado o parâmetro de densificação entre 950 e 1400 °C.

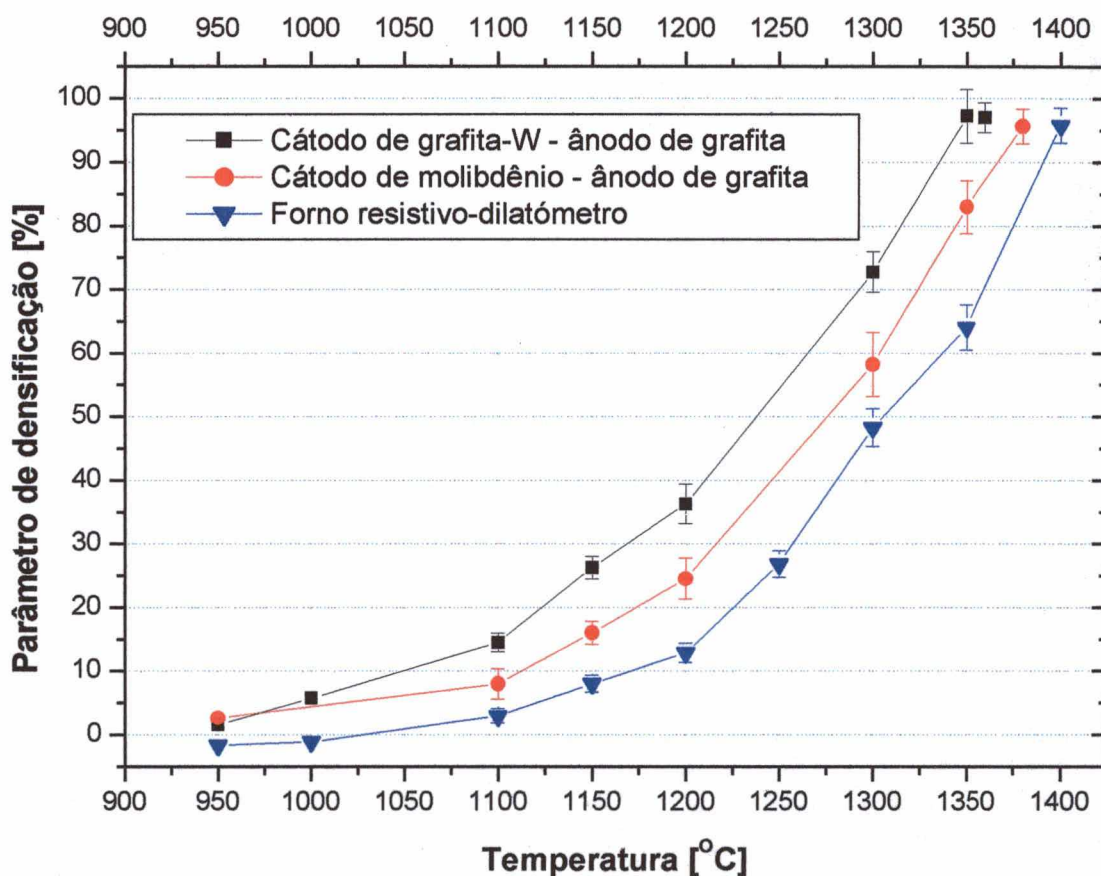


Figura 4.45. Parâmetro de densificação do metal duro durante o processo de sinterização.

Os resultados apresentados na Figura 4.45 mostram que, no plasma, o metal duro inicia sua densificação a temperaturas menores do que no forno convencional, mantendo taxas de densificação mais altas na sinterização no estado sólido, até alcançar a temperatura de formação de fase líquida. Em 1100 °C, por exemplo, a densificação ocorrida no plasma com cátodo de grafita recoberto com W foi 15 % e no forno convencional foi apenas 4%.

Uma possível explicação para esta diferença na densificação pode ser atribuída ao *teor de carbono na amostra*. Para explicar melhor esta hipótese, deve-se lembrar que o metal duro é formado por duas fases: a fase dura (carbeto) e a fase ligante. Esta fase ligante é uma solução sólida de Co com W e C em solução. A dissolução de C e W inicia-se em aproximadamente 800 °C atingindo a máxima solubilidade de W no Co (10 % em peso) a 1400 °C. Se o teor de carbono é alterado, a composição da fase ligante também muda e, portanto, a evolução da sinterização e com esta a densificação [4]. Para o caso de perda de carbono, a quantidade de W na fase ligante aumenta o que causa uma diminuição na cinética de transporte de matéria no estado sólido, e por outro lado, diminui a quantidade de fase líquida para temperaturas maiores que a do eutético [4]. Estas mudanças se refletem diretamente na densificação do metal duro durante a sinterização. Assim sendo, é observado que a densificação segue a seqüência: 1) plasma com cátodo de grafita recoberto com W e ânodo de grafita, 2) plasma com cátodo de Mo e ânodo de grafita e 3) forno resistivo (ver Figura 4.45). É nesta mesma ordem que o teor de carbono diminui segundo resultados obtidos na análise química e apresentados na Figura 4.46 (estes resultados serão estudados mais detalhadamente no item 4.7).

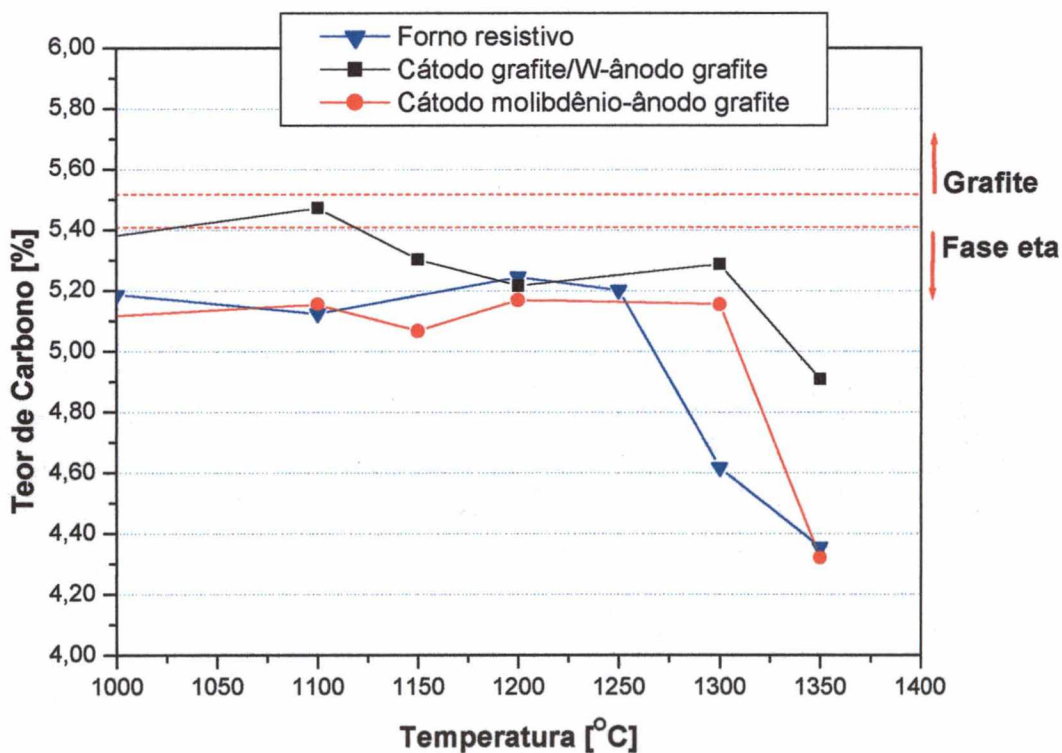


Figura 4.46. Teor de carbono em amostras sinterizadas no forno resistivo e no reator de plasma.

Esta diferença no teor de carbono é atribuída à presença de grafita em componentes do cátodo e do ânodo, que por bombardeamento de partículas energéticas e pela alta pressão de vapor do C, aumentam o potencial químico de carbono na atmosfera. Outra possível causa da menor perda de carbono nas sinterizações por plasma é que existe a formação de filmes de elementos depositados (de W e de Mo) como será detalhado mais adiante, no item 4.7.2, que podem atuar como barreira à saída de carbono do interior da amostra.

A Figura 4.47 apresenta a evolução do parâmetro de densificação obtido na sinterização de metal duro por plasma, utilizando cátodo e ânodo de Mo, adicionando-se 0,5 % de metano à mistura gasosa visando compensar a perda de C. Para efeitos de comparação, a Figura 4.47 inclui os resultados sem adição de metano (obtidos nos experimentos anteriores). Deve-se salientar que a adição de 0,5 % de metano manteve o teor estequiométrico de C (de forma global em toda a amostra) só até ~1275°C (temperatura de formação de fase líquida) e, portanto, teores maiores de metano são necessários para sinterizações a temperaturas mais elevadas.

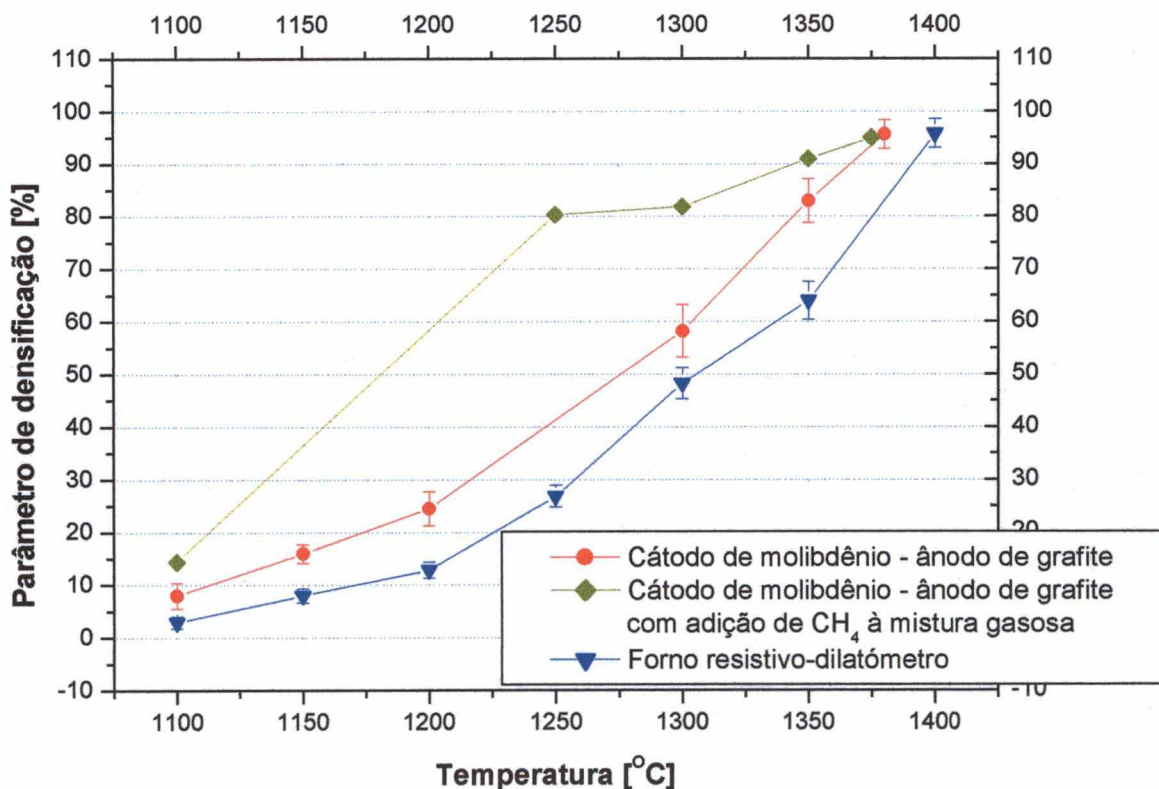


Figura 4.47. Comportamento dimensional do metal duro durante o processo de sinterização por plasma com adição de 0,5% CH₄.

Os resultados mostrados na Figura 4.47 mostram vários fatos:

- Até 1100 °C não existe uma diferença muito clara na densificação com e sem adição de metano à mistura gasosa. O que pode indicar que a ativação da densificação na sinterização por plasma até esta temperatura, deve ser atribuída em maior proporção à eficiência na redução de óxidos do que à manutenção do teor de carbono;
- Entre 1100 e 1250 °C ocorre um forte aumento na densificação quando adicionado metano, uma vez que com esta adição mantém-se o teor estequiométrico de C do WC, que tem como consequência a presença de menor teor de W na fase ligante. Esta fase neste intervalo de temperaturas está promovendo a sinterização em estado sólido das partículas de WC, criando continuidade de matéria e diminuindo a porosidade.
- Finalmente, após formar a fase líquida (~1275°C) o material completa a sua densificação por mecanismos de transporte de matéria via fase líquida, quando alcança os 1380 °C.

4.6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PROCESSADAS

Na caracterização das amostras sinterizadas, além das análises macroscópicas, microscópicas e químicas, foi usada a difratometria de raios X para detalhar a evolução das fases e camadas formadas durante o processo.

4.6.2.1 Sinterização em forno resistivo

Caracterização macroscópica

Na Figura 4.48 são apresentadas fotografias de amostras sinterizadas no forno resistivo, em 1150, 1300 e 1400 °C.

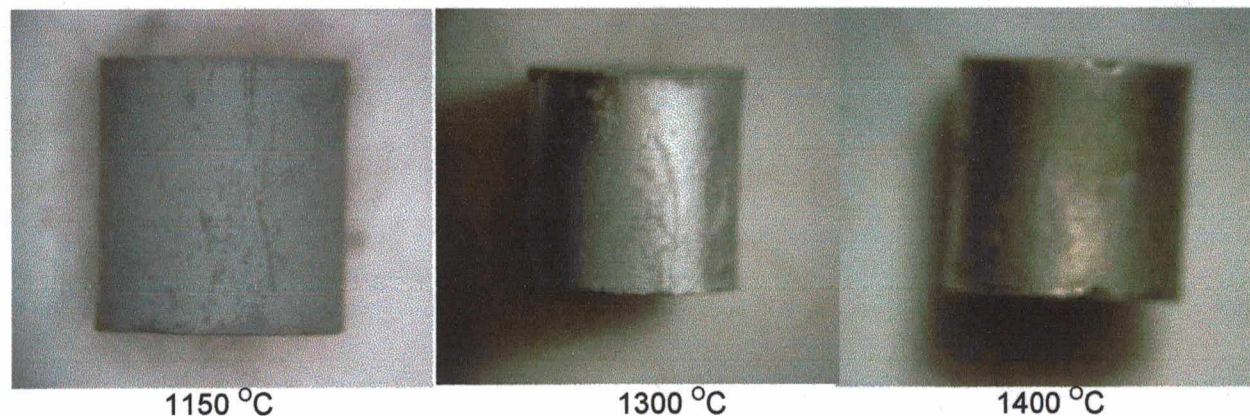


Figura 4.48. Fotografias de amostras sinterizadas no forno resistivo.

Evidencia-se uma mudança na aparência superficial e uma contração dimensional apreciável, que são eventos normais e típicos na sinterização do metal duro. Estas fotografias servem como referencial de comparação para as caracterizações macroscópicas das sinterizações realizadas no reator de plasma.

Caracterização microscópica

Na Figura 4.49 são mostradas duas micrografias em estágios diferentes do processo de sinterização no forno resistivo (1250 e 1400°C), obtidas no interior do material.

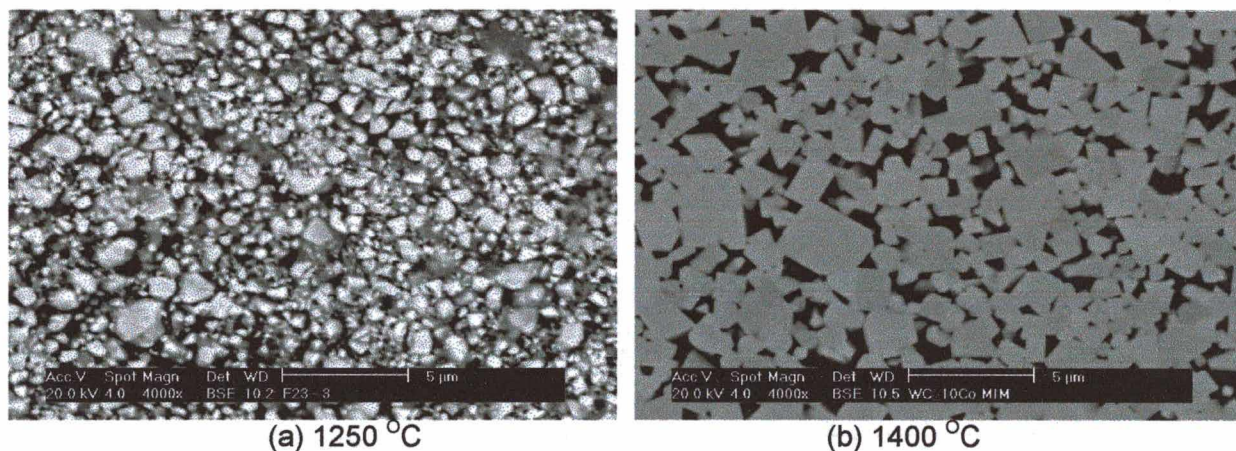
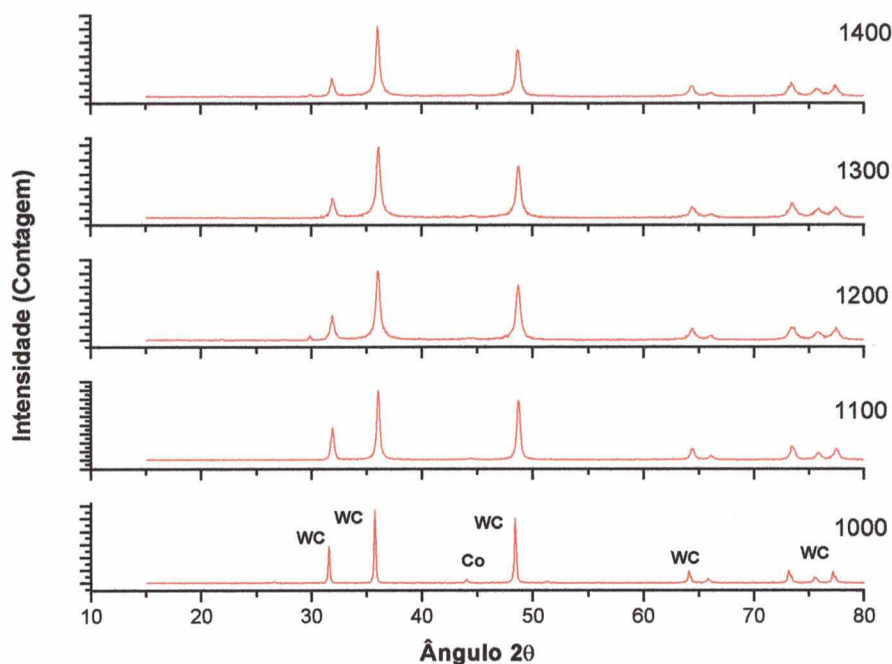


Figura 4.49. Micrografias na região interna de amostras sinterizadas no forno resistivo.

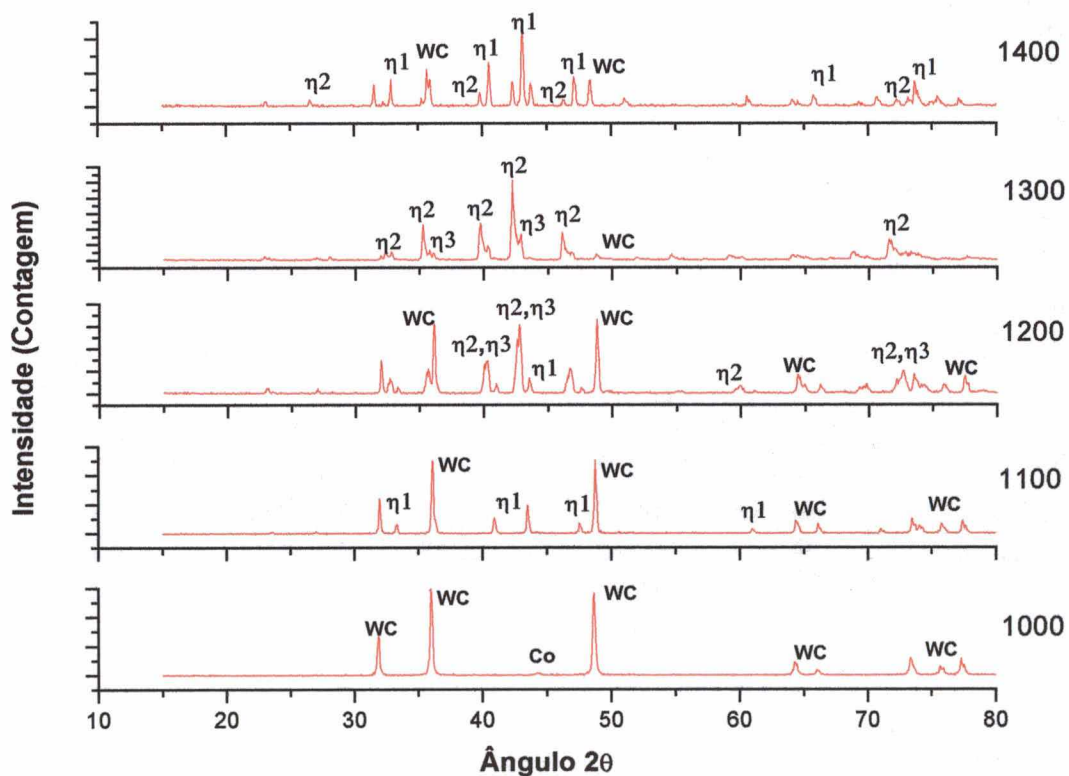
Em 1250 °C (Figura 4.49 a) evidencia-se uma distribuição homogênea de partículas de WC interconectadas pela fase ligante, típica do estágio da sinterização em fase sólida, confirmando que nesta temperatura ainda não foi formada a fase líquida. Chama-se a atenção para o fato de que o tamanho de partícula é pequeno e uniforme, salvo algumas exceções. Por outro lado, em 1400 °C (Figura 4.49 b) observa-se uma clara diferenciação entre as partículas de WC e a fase ligante rica em Co. Neste caso, pode-se observar um maior crescimento de grão do WC, se comparado com a micrografia correspondente a 1250 °C, apresentando um tamanho de partícula médio maior. Na produção industrial de metal duro são adicionadas pequenas quantidades de carbeto cúbicos (TiC, NbC, TaC, MoC ,etc) para inibir este crescimento excessivo de grão.

Difração de raios X

Esta técnica foi utilizada para identificar as fases presentes na microestrutura das amostras processadas. Foram realizadas identificações no interior e na superfície das amostras. O corte, para a medição interna, foi realizado a 1 mm do topo da amostra.



(a)



(b)

Figura 4.50. Difratogramas de raios X do (a) interior e da (b) superfície de amostras sinterizadas no forno resistivo em distintas temperaturas.

Na Figura 4.50 a são apresentados os difratogramas do interior de amostras sinterizadas no forno resistivo. Evidencia-se que todas as microestruturas apresentam somente duas fases (WC e Co) em todas as temperaturas de sinterização. Estes resultados demonstram que, conforme era esperado, a descarbonetação e a conseqüente formação de fase eta, ocorre apenas na região superficial e em profundidades pequenas. Desta forma, o núcleo do componente de metal duro não é influenciado pela descarbonetação. Na Figura 4.50 b é mostrada a evolução das fases presentes na microestrutura ao longo do ciclo de sinterização (temperaturas de sinterização entre 1100 e 1400 °C) na superfície da amostra. Contrariamente ao acontecido no interior da amostra, na superfície surgem novas fases:

- No estágio inicial da sinterização, a 1000 °C, a microestrutura mostra a mesma composição original: uma fase WC e outra rica em Co com W e C dissolvidos. Esta dissolução ocasiona o deslocamento do pico do Co observado no difratograma.
- A 1100°C surge a fase η (eta) que aparece na forma de $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (η_1) como conseqüência da descarbonetação.
- A medida que a temperatura aumenta, cresce a descarbonetação, causando, em 1200 °C, o surgimento de duas novas formas da fase eta: $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (η_2) e $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ (η_3). A fase η_1 continua aparecendo, mas com menor intensidade.
- Em 1300°C, a fase predominante é η_2 seguida por η_3 , WC e η_1 respectivamente. O Co não aparece mais como fase individual, pois ele foi consumido pela fase eta em suas diversas formas.
- Em 1400 °C, predomina a fase η_1 seguida por WC e η_2 respectivamente.

Na Figura 4.51 são apresentadas micrografias, obtidas no microscópio ótico e eletrônico de varredura, onde é mostrada a fase η em amostras sinterizadas em 1400 °C no forno resistivo.

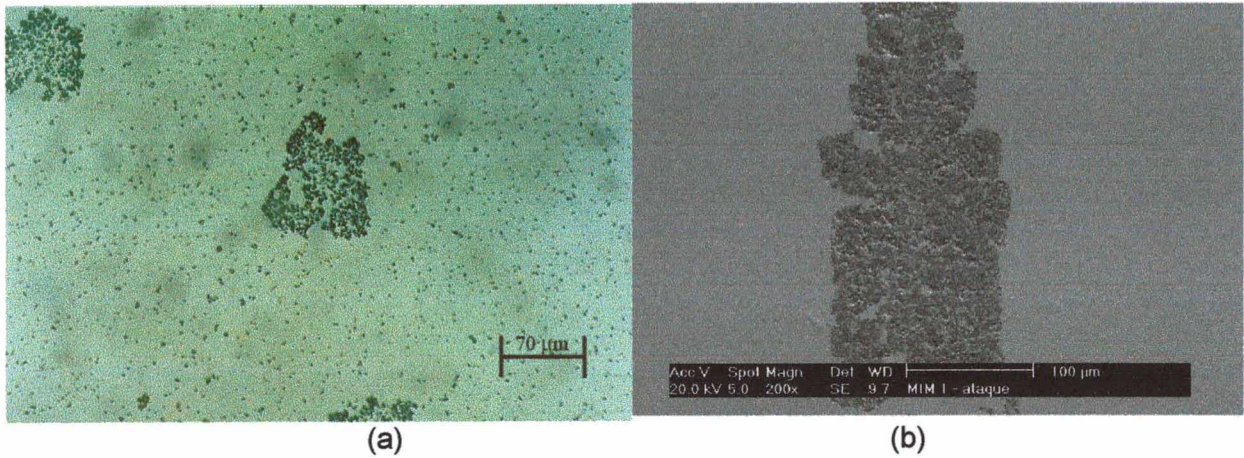
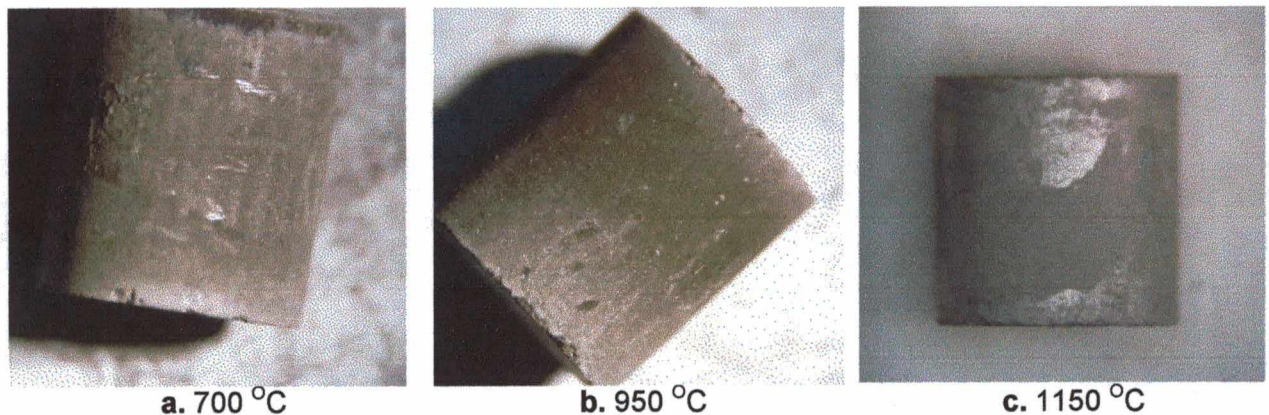


Figura 4.51. (a) Fase eta (η) na microestrutura do metal duro com descarbonetação. Microscópio ótico, 275X. (b) Detalhe da fase eta (η), em microscópio eletrônico de varredura. Ataque: reagente de Murakami.

4.6.2.2 Sinterização por plasma: Cátodo de grafita recoberto de tungstênio e ânodo de grafita

Caracterização macroscópica

Na Figura 4.52 são apresentadas as fotografias de amostras sinterizadas no plasma (entre 700 e 1350 °C) utilizando cátodo de grafita recoberto com tungstênio e ânodo de grafita



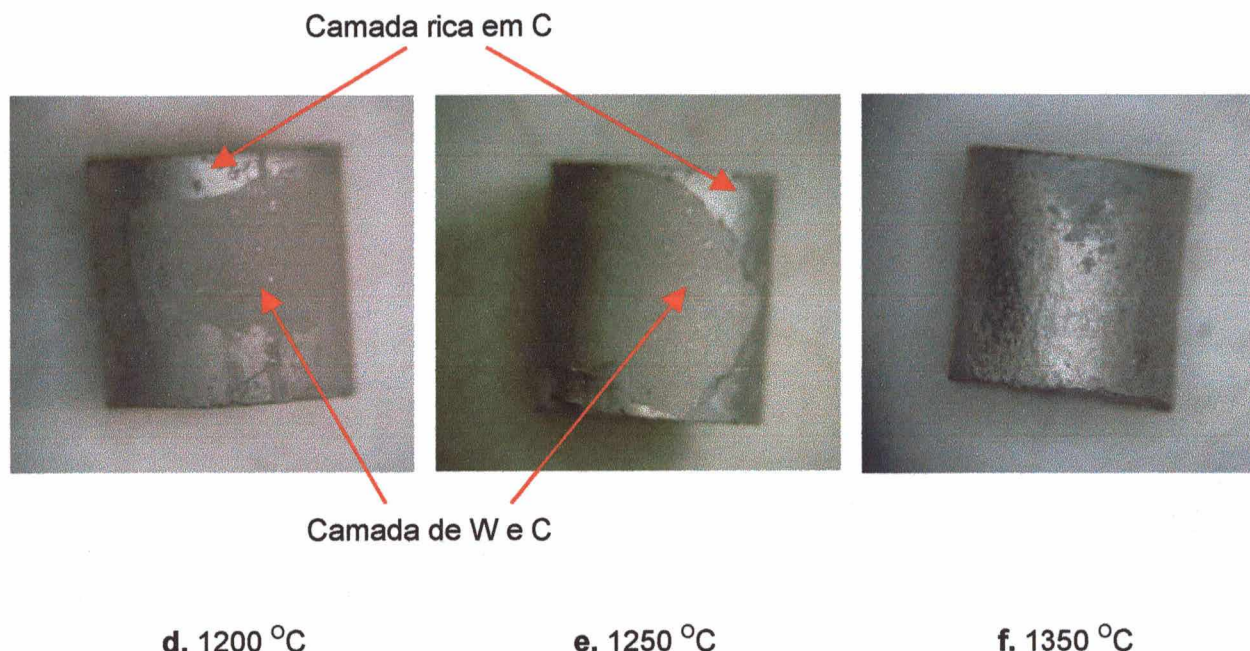


Figura 4.52. Fotografias de amostras sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita

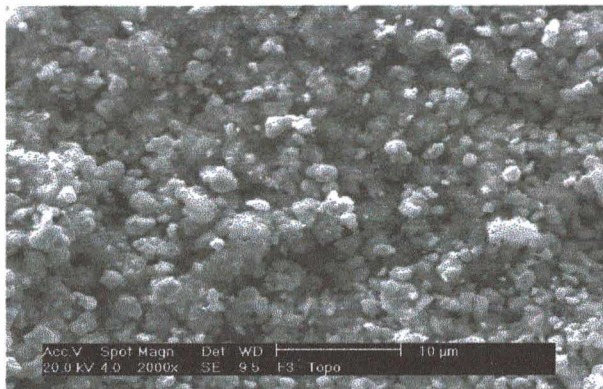
Desde o início da sinterização evidencia-se a presença de uma camada rica em carbono depositada sobre as amostras, sendo que com o aumento da temperatura esta se apresenta mais espessa e mais homogênea. Observa-se, também, que na base da amostra existe uma região com menor depósito, apresentando uma coloração mais cinza do que o restante da superfície. Tal observação foi ratificada nas medições da composição química, que mostraram uma leve queda na quantidade de material depositado (C e W) quando comparado com as regiões superiores. As fotografias correspondentes às temperaturas mais elevadas mostram que não existe homogeneidade na formação de camadas sobre a amostra de metal duro. Este fato é conseqüência da falta de aderência das camadas formadas com o substrato, facilitando o deslocamento do filme. Porém, existem duas camadas bem definidas: uma de C e outra que é uma mistura de W e C, como será mostrado na caracterização microscópica. A homogeneidade na camada é só conseguida entre 1250 e 1300 °C quando surge a fase líquida, e aumenta a interação entre a fase ligante do metal duro com o material depositado, causando uma melhor aderência da camada depositada.

Algumas pequenas heterogeneidades são evidenciadas nas amostras sinterizadas em temperaturas superiores a 1300 °C, sendo estas conseqüência da presença da fase líquida que pode causar o surgimento de instabilidades no plasma, gerando micro-arcos na superfície do material. Este problema foi corrigido com a diminuição da taxa de aquecimento antes e durante o surgimento da fase líquida, evitando, desta forma, as mudanças abruptas do plasma.

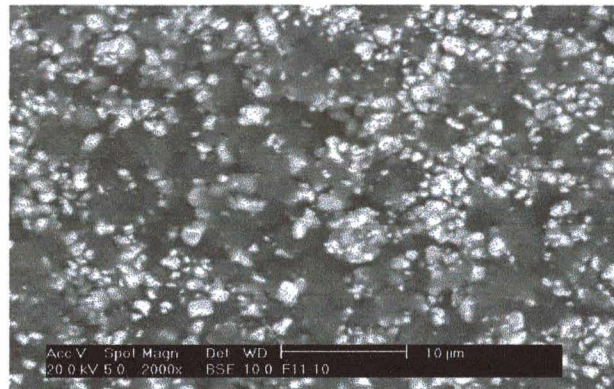
Caracterização microscópica

Esta caracterização foi dividida em três, mostrando a evolução da superfície, das camadas depositadas e da microestrutura interna.

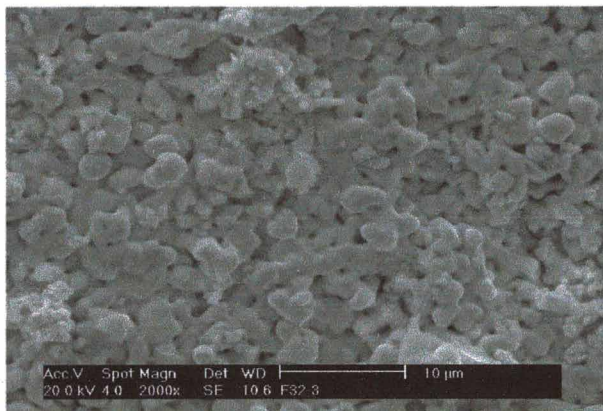
Evolução da superfície



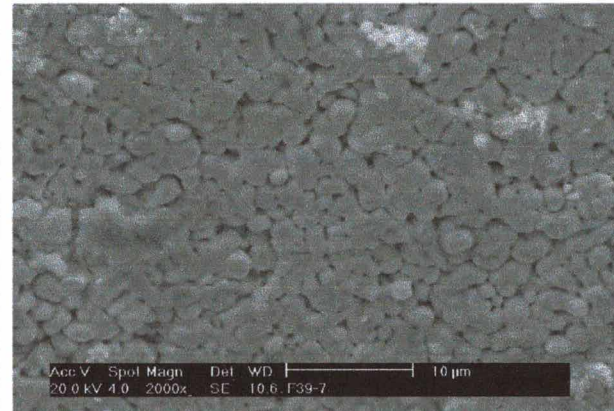
a. 700 °C



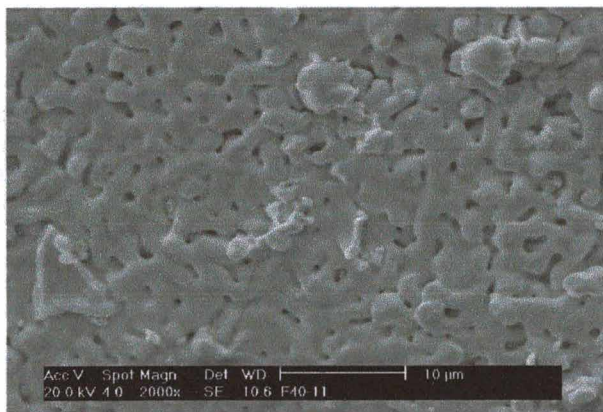
b. 950 °C



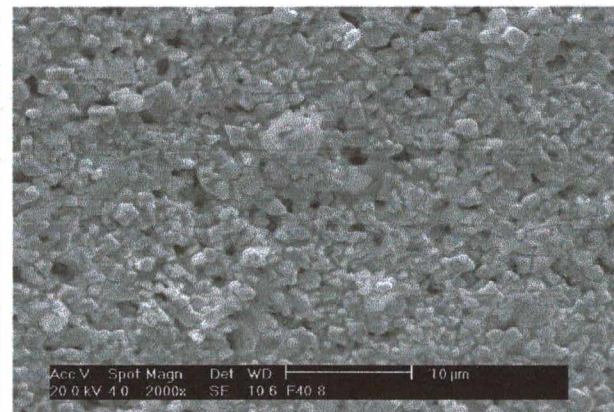
c. 1150 °C



d. 1200 °C



e. 1300 °C



f. 1300 °C

Figura 4.53. Micrografias da superfície de amostras sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de grafita recoberto com tungstênio e ânodo de grafita.

As micrografias da Figura 4.53 mostram a evolução da superfície lateral de amostras sinterizadas por plasma, em distintas temperaturas, usando cátodo de grafita recoberto com W. Nas micrografias a e b é mostrada a evolução da camada rica em C. Na sinterização entre 1100 e 1300 °C (micrografias c, d e e) foram mostrados detalhes de partículas de C que estão crescendo, passando a encobrir a superfície de forma contínua. Na micrografia Figura 4.53 f é mostrada uma região enriquecida com W e C.

Evolução do depósito

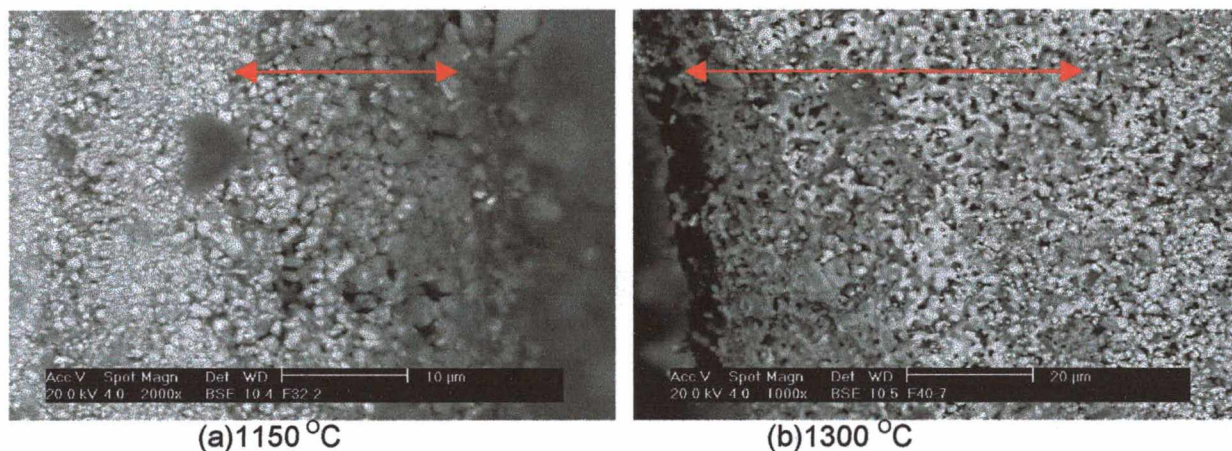


Figura 4.54. Micrografias de amostras sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita. Seção transversal para evidenciar a profundidade dos elementos depositados

Na Figura 4.54 são mostradas duas micrografias da seção transversal de amostras sinterizadas no plasma, configuração cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita, em 1150 e 1300 °C. Pode-se observar que em 1150 °C a profundidade do depósito de C (mostrado com setas) é de aproximadamente 10 μm e em 1300 °C de aproximadamente 60 μm. Este aumento pode ser explicado por duas razões:

- A primeira tem a ver com o aumento na oferta de W e C na atmosfera, devido a um aumento no “sputtering” de C e W do cátodo em função do aumento da energia do bombardeamento.
- A segunda refere-se ao surgimento da fase líquida no substrato de metal duro, que causa um aumento na interação com o depósito, resultando em uma maior profundidade de difusão dos elementos depositados. Nesta figura evidencia-se ainda, que a camada depositada não tem uma estrutura contínua normal de um filme.

Evolução da microestrutura interna

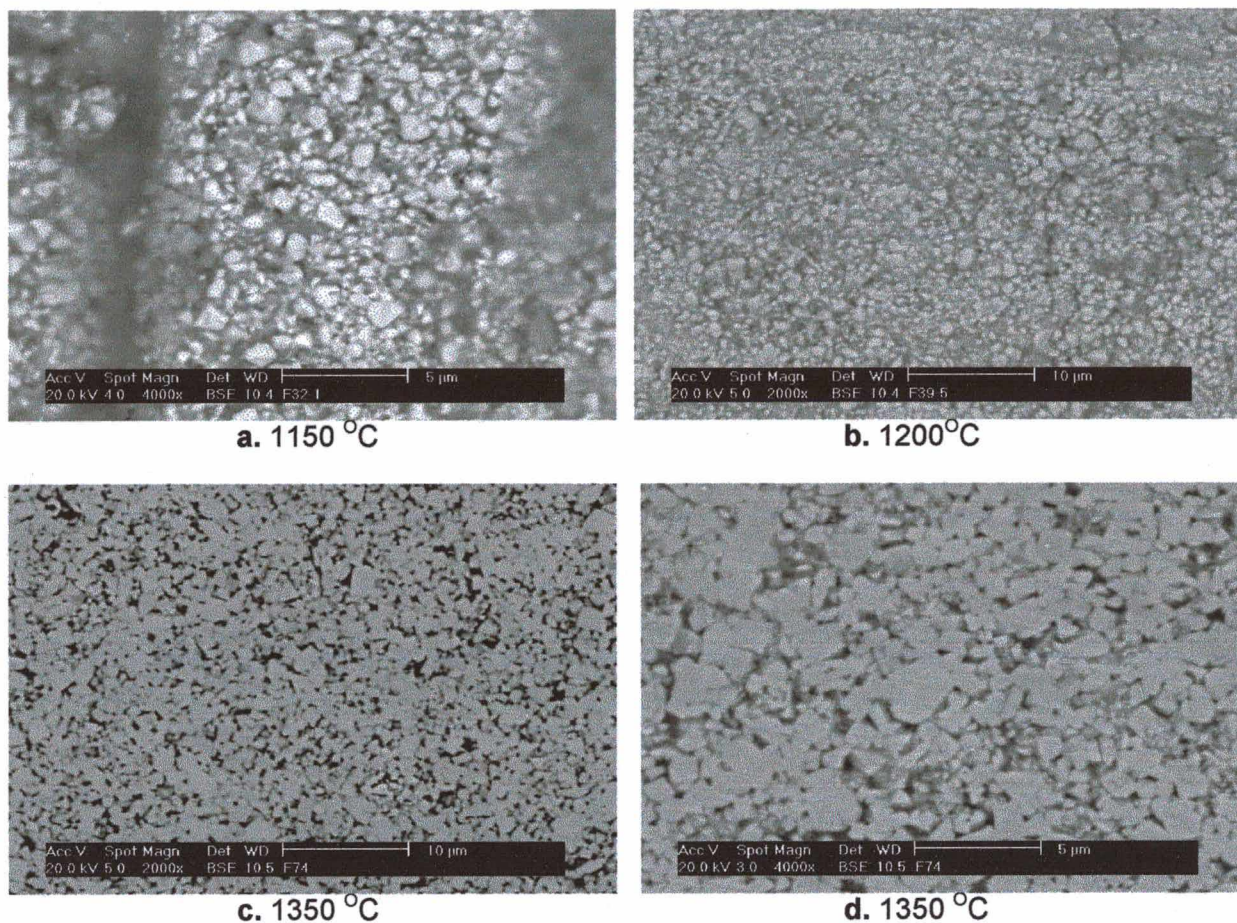


Figura 4.55. Micrografias da região interna de amostras sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita.

Na Figura 4.55 (a-b) observa-se que as partículas de WC (claras) estão sendo sinterizadas pela fase ligante. Na Figura 4.55 (c-d) é mostrada a microestrutura do metal duro sinterizado, observando-se a fase ligante (regiões escuras) e as partículas poligonais de WC. Evidenciam-se partículas de diversos tamanhos (desde sub-micrométrica até 2 µm) e pode-se observar que o processo de crescimento de grão ainda é incipiente se comparado com as sinterizações realizadas no forno resistivo (ver Figura 4.49).

Composição química

Nesta configuração de eletrodos deve-se enfatizar que a caracterização da composição química foi somente qualitativa, devido à impossibilidade de uma medição correta de elementos leves (como o carbono) no equipamento utilizado.

Na Figura 4.56 são apresentados os espectros da composição química da superfície de amostras sinterizadas em 700 e 1100 °C.

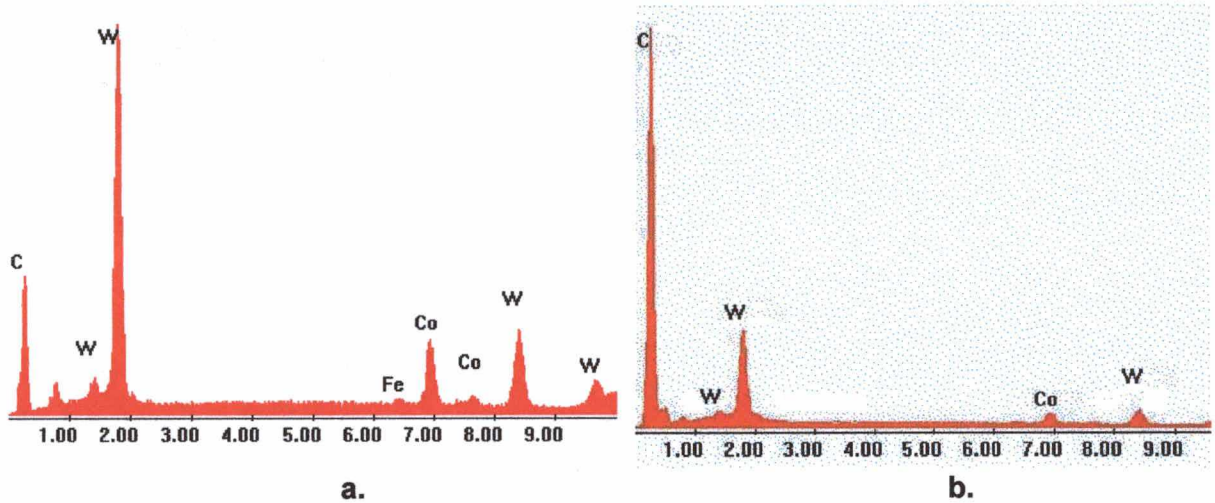


Figura 4.56. Composição química da superfície lateral de amostras sinterizadas no plasma com configuração cátodo de grafita-tungstênio e ânodo de grafita em (a) 700 °C e (b) 1100 °C.

Em 700 °C aparece uma quantidade de C muito maior que a encontrada na amostra logo após a compactação, sendo consequência do depósito do C arrancado da superfície do cátodo. Como será demonstrado no item 4.7.3, entre 750 e 900 °C existe uma queda da quantidade de C na superfície da amostra, sendo este comportamento explicado pela perda deste elemento na redução dos óxidos da amostra. Para temperaturas superiores a 900 °C, a quantidade de C depositado aumenta drasticamente pois, além do sputtering, a pressão de vapor do C já é mais alta.

Difração de raios X

Da mesma forma como foi procedido no caso do forno resistivo, foram realizadas identificações das fases presentes no interior e na superfície das amostras por meio da difratometria de raios X. Os difratogramas obtidos do interior das amostras foram exatamente iguais aos encontrados no forno resistivo. Por outro lado, a superfície apresenta diversas fases, dependendo da temperatura de sinterização, como mostram os difratogramas da Figura 4.57.

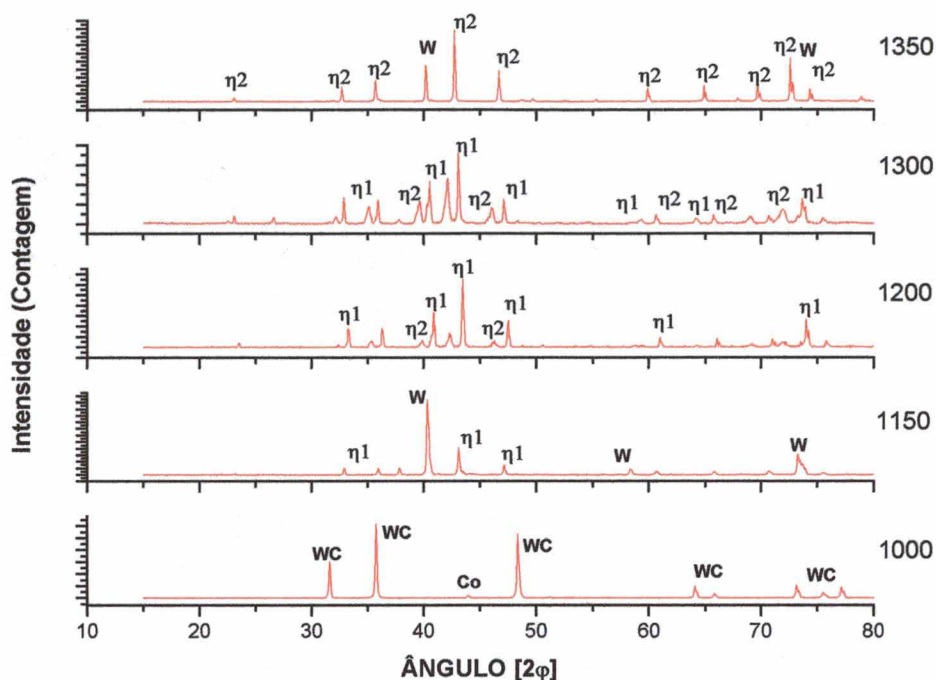


Figura 4.57. Difratogramas de raios X da superfície de amostras sinterizadas a diversas temperaturas no reator de plasma, usando cátodo de grafita-W e ânodo de grafita.

Os difratogramas mostram que:

- Em 1000 °C, a composição WC-Co permanece invariável.
- Em 1150 °C ocorre um pico intenso de W, causado pelo aumento no depósito deste elemento, proveniente do cátodo. Parte deste W entra em solução sólida no Co e com o C, resultando na formação da fase eta η_1 ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$).
- Em 1200 °C forma-se a fase eta em duas formas, η_1 ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) e η_2 ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$), sendo consumido praticamente todo o W disponível.
- Quando é aumentada a temperatura para 1300 °C, a quantidade de W e C depositada incrementa-se fortemente; porém, continuam formando-se as mesmas fases, isto é, os picos de W e C puros não aparecem. Este fato pode ser explicado pelo surgimento da fase líquida, que causa uma maior oferta de Co na superfície e, portanto, facilita a formação da fase eta, evitando o surgimento dos picos de W ou C puros.

4.6.2.3 Sinterização por plasma: Cátodo de molibdênio e ânodo de grafita

Caracterização macroscópica

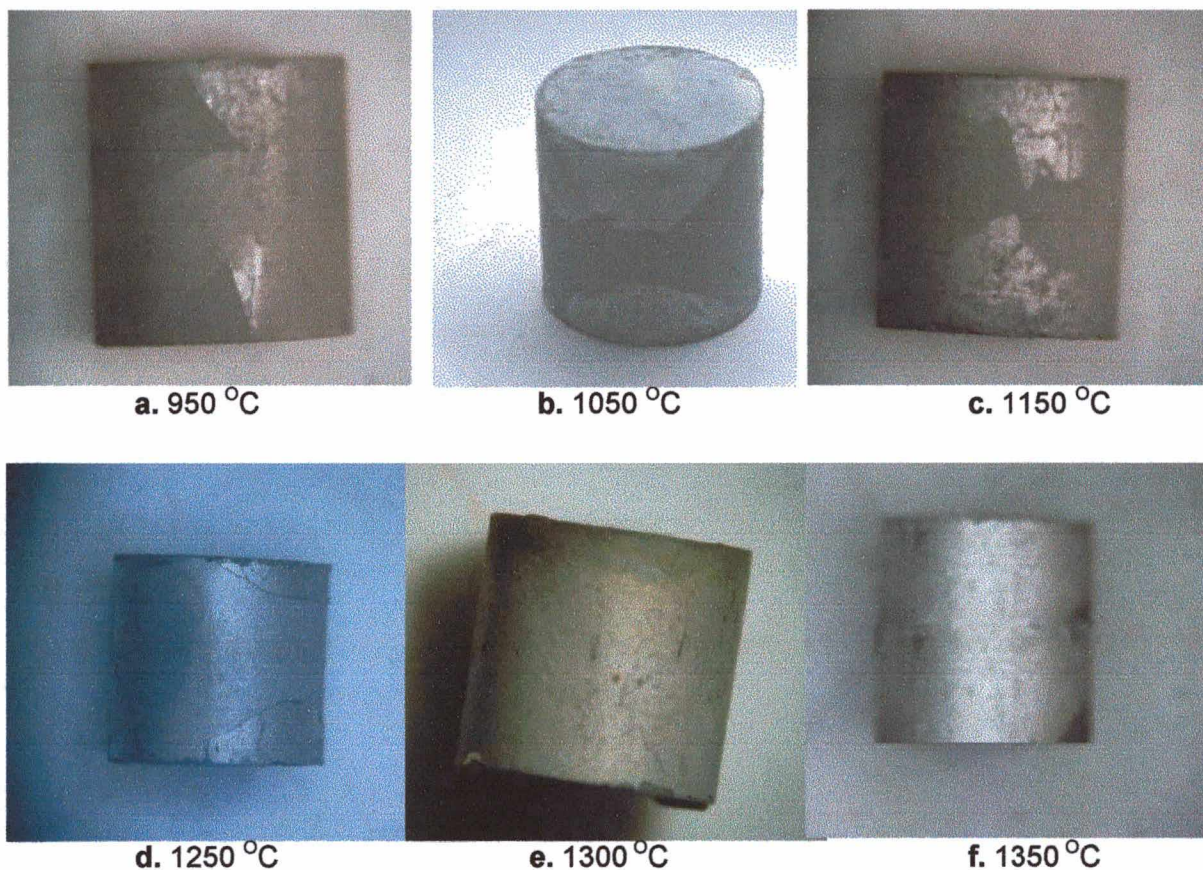


Figura 4.58. Fotografias de amostras sinterizadas no reator de plasma usando cátodo de Mo e ânodo de grafita

Observa-se claramente, nestas fotografias (Figura 4.58), a formação de camada(s) com uma tendência à homogeneização, com o aumento da temperatura. Como será mostrado mais adiante, estas camadas são as mais uniformes até aqui estudadas em termos de morfologia e composição. Este fato pode ser explicado por duas razões:

- A existência de um elemento único no cátodo (Mo), contrariamente ao aço inoxidável e à grafita recoberta com tungstênio, torna as reações que acontecem na superfície mais simples.
- A redução dos óxidos de Mo em temperaturas baixas, evitando possíveis instabilidades no plasma na faixa de temperaturas elevadas que poderiam danificar as camadas em formação e, portanto, gerar heterogeneidades na superfície do metal duro que esta sendo processado.

Em temperaturas elevadas (1300 °C), alguns elementos podem desaparecer da superfície, como ocorre com o W que, devido à formação de camadas ricas em MoC, dificultam a difusão de W para a superfície, dando lugar à formação de filmes mais homogêneos e, portanto, uma aparência macroscópica mais uniforme.

Caracterização microscópica

Na caracterização microscópica foi estudada a evolução da microestrutura da superfície e do interior da amostra, bem como, das camadas formadas, tentando sempre correlacionar estas com os resultados da difratometria de raios X.

Difração de raios X

Na Figura 4.59 são mostrados os difratogramas da superfície das amostras ao longo do processo de sinterização, no reator de plasma usando cátodo de Mo e ânodo de grafita. No difratograma correspondente a 950 °C evidenciou-se que, além de WC e Co, ocorre a presença de Mo (elemento depositado e proveniente do cátodo) e de Mo₂C. Esta última fase consiste em átomos de Mo (hexagonal) com átomos intersticiais de C, sendo homogênea com aproximadamente 5,5 - 6 % em peso de C [36,108]. Quando a temperatura de sinterização foi de 1050 °C, a fase Mo₂C aumentou em intensidade, o que provavelmente causou uma perda de C por parte do WC e originou o aparecimento da fase η_2 (Co₃W₃C).

Em 1100 °C a quantidade de C aumentou (proveniente da atmosfera), ao ponto que a fase Mo₂C desapareceu, para dar lugar ao MoC (11,7% peso de C), restando Mo puro na microestrutura. Outra fase que surgiu nesta temperatura, mesmo sendo em pequenas quantidades, foi o Co₇Mo₆. Em 1200 °C, quando grande parte do Mo está formando o Co₇Mo₆ observa-se o surgimento de pontos de nucleação de diamante. Em 1300 °C ocorre o pico mais intenso da fase Co₇Mo₆ e é nesta temperatura que esta camada atinge sua espessura máxima (Figura 4.63). Este comportamento pode ser explicado pela formação de fase líquida, o que causa uma maior mobilidade do Co, podendo este reagir em maior quantidade com o Mo da superfície; em decorrência, o Mo puro não apareceu mais no difratograma. A partir de 1300 °C começa a se formar um filme de Mo e C que, em 1380 °C mostra uma mistura de fases de Mo, Mo₂C e alguns cristais de diamante.

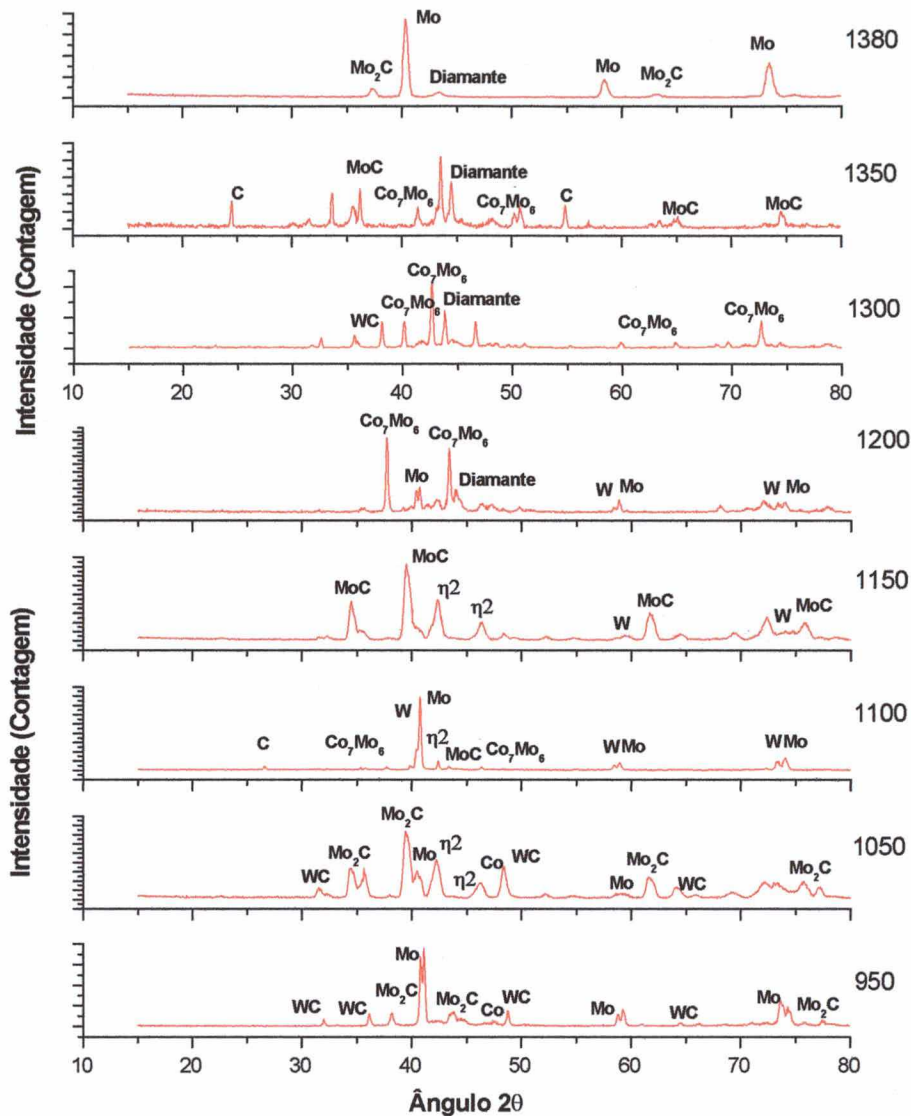


Figura 4.59. Difratogramas da superfície de amostras sinterizadas (entre 950-1380 °C) no reator de plasma, usando cátodo de Mo e ânodo de grafita.

Para operar nas temperaturas elevadas requeridas para a sinterização do metal duro, foi necessário construir os eletrodos do reator de plasma em material refratário. Os seguintes materiais foram cogitados inicialmente:

- Cátodo e ânodo em grafita;
- Cátodo e ânodo em Mo;
- Cátodo e ânodo em W;
- Combinações destes materiais.

No intuito de manter a estequiometria da fase WC do metal duro, foi decidido construir o ânodo do reator preferencialmente em grafita. No entanto, para cátodo da configuração utilizou-

se, além da grafita, W e Mo. De fato, o uso de grafita como ânodo da descarga, aumentou o potencial químico de carbono na atmosfera, diminuindo-se a perda de carbono do metal duro. No entanto, utilizando grafita no cátodo, ocorreu "sputtering" de carbono em excesso, não permitindo o controle adequado da descarga, levando à formação de arcos. Quando do uso da configuração cátodo de Mo e ânodo de grafita ocorreu a formação de cristais de diamante, conforme observado nos difratogramas da Figura 4.59 e nas análises no MEV.

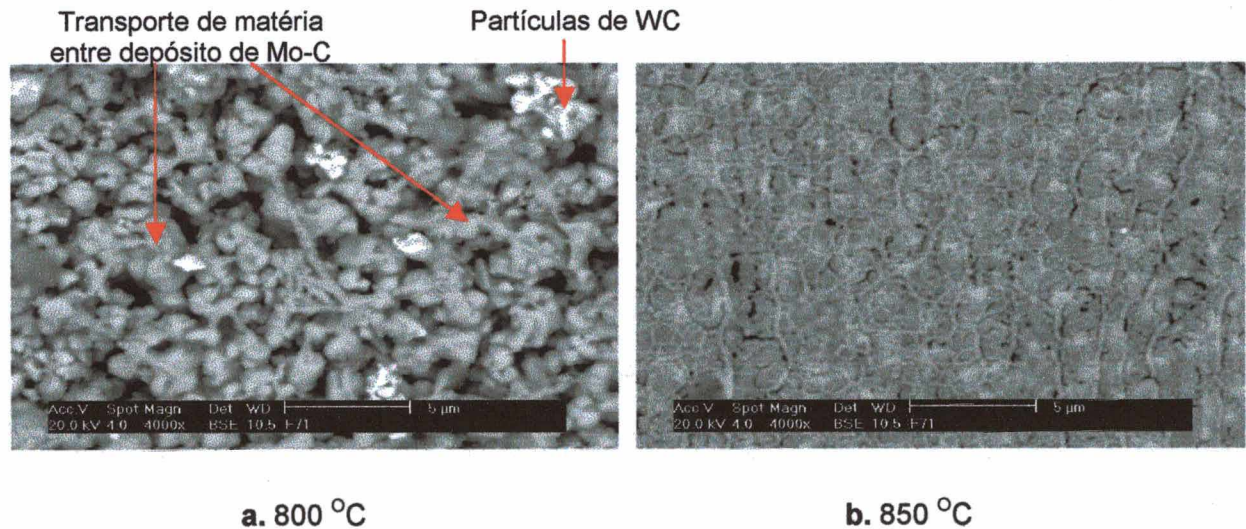
As seguintes condições podem ter levado à formação de cristais de diamante:

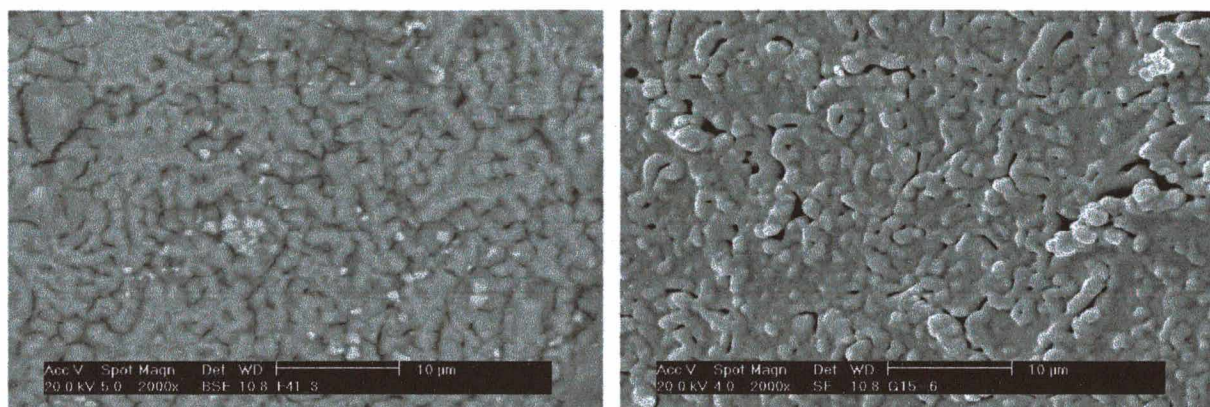
- O C fornecido pelo ânodo de grafita difundiu apenas até profundidades moderadas no metal duro. Isto fica demonstrado pelos seguintes fatos: 1) a temperaturas de até 1150 °C ocorreu a formação de fase η ; no entanto, em temperaturas superiores o C fornecido pela atmosfera do plasma foi suficiente para evitar a formação da fase η no interior da amostra. 2) A oferta maior de átomos de Mo em temperaturas acima de 1150°C (sputtering maior) levou à formação de uma camada de Co_7Mo_6 que dificulta a troca de C entre o interior e a camada externa do metal duro (aqui substrato). Em 1350 °C começa a formar-se uma camada de MoC sobre a anterior (Co_7Mo_6) em função do crescimento da oferta de Mo e C a partir da atmosfera do plasma e a impossibilidade da vinda de cobalto, via difusão, do interior do material para a camada superficial. Na sinterização em 1380 °C, a oferta de C cresce ainda mais e, além disso, o carbeto estável formado é o Mo_2C , que possui um percentual menor de C. Nestas condições, o excesso de C ofertado intensifica a nucleação cristais de diamante, iniciada em aproximadamente 1200 °C.
- É conhecido, na literatura, que a presença de Co durante a formação de depósitos de diamante é indesejável, pois cria barreiras para a nucleação do mesmo [21, 22]. Existem diversas formas para evitar ou reduzir a chegada do Co na superfície de deposição: ataque químico ao Co [21], deposição de camadas intermediárias [22] ou fixação do Co por formação de compostos estáveis. Neste sentido, as características obtidas nas superfícies durante a sinterização de metal duro por plasma, aqui realizadas, podem atuar em favor da nucleação do diamante de duas formas: 1) a formação do composto Co_7Mo_6 devido à alta afinidade entre o Co e o Mo. Como foi mostrado na Figura 4.59, tanto a presença desta fase (Co_7Mo_6) quanto a de cristais de diamante, foram identificadas à mesma temperatura, ou seja, em 1200°C; 2) a formação de uma camada de Mo e Mo_2C , em cima da fase Co_7Mo_6 , que atua como barreira para uma possível difusão do Co para a superfície.

Os resultados obtidos na sinterização de metal duro por plasma, utilizando cátodo de Mo e ânodo de grafita, sugerem, de forma inédita, que ao mesmo tempo em que se está processando a sinterização, pode-se criar condições para um depósito de filme de diamante. Isto é, com uma forma apropriada de fornecimento de C (por exemplo, adicionando metano à mistura gasosa) e com a criação de barreiras para a difusão de Co para a superfície, poder-se-ia obter condições apropriadas para o crescimento de camada de diamante sobre o metal duro.

Evolução do aspecto superficial ao longo da sinterização

Visando mostrar a evolução da microestrutura, em função da temperatura, na superfície externa ao longo do processo de sinterização utilizando cátodo de Mo e ânodo de grafita, são apresentadas as micrografias na Figura 4.60 e Figura 4.61. Em 800 °C evidencia-se a presença de Mo e C (fornecido pela grafite do ânodo) e de algumas partículas de WC. Com o aumento da temperatura (850°C), intensifica-se o depósito, chegando a formar uma camada com estrutura peculiar, aparentando células. Além do depósito sobre as partículas do metal duro, os poros parecem ser preenchidos pelo depósito. Em 950 °C, ainda aparecem poros e descontinuidades, no entanto em menor escala do que em 850 °C. A porosidade e a descontinuidade diminuem com o aumento da temperatura.



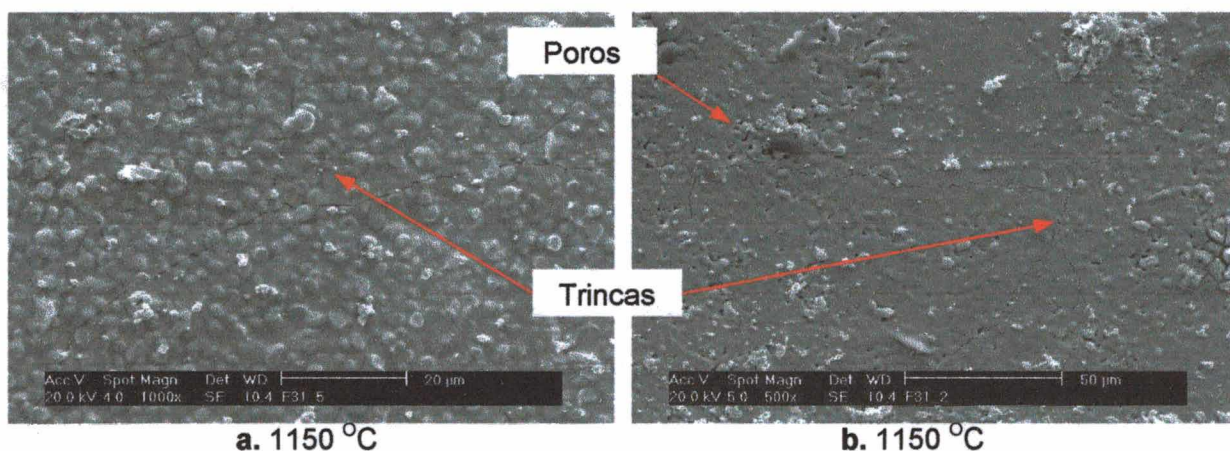


c. 950 °C

d. 1050 °C

Figura 4.60. Micrografias de amostras pré-sinterizadas no reator de plasma, usando cátodo de molibdênio e ânodo de grafita.

Na Figura 4.61, as micrografias **a** e **b**, correspondentes à sinterização em 1150 °C, apresentam duas regiões com camadas uniformes de MoC, nas quais podem se apresentar alguns defeitos (mostrados com setas) tais como pequenos poros ou trincas formadas no resfriamento, devido às diferenças no coeficiente de expansão térmica dos componentes. Já nas micrografias correspondentes às temperaturas de 1250 e 1300 °C, é mostrada a evolução da densificação da camada. Em 1350 °C, mostra-se um detalhe da nucleação do diamante, em um ponto diferenciado, onde ainda ocorre presença de Co (partículas claras) em forma de ilhas. Morfologias similares a estas, correspondentes ao início da nucleação do diamante, são reportadas na literatura [20-22]. Finalmente, nas micrografias **e**, **f**, **g**, **h**, são mostradas regiões onde o diamante nucleou e cresceu, observando-se alta densidade e a morfologia típica dos cristais de diamante. Evidencia-se, ainda, na micrografia **g**, a presença de partículas de Mo puro, resultantes do depósito.

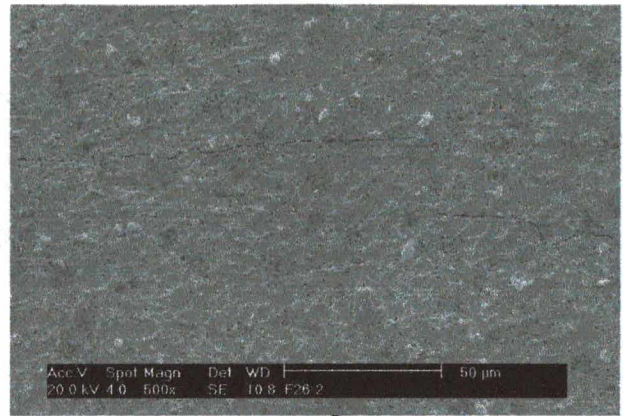


a. 1150 °C

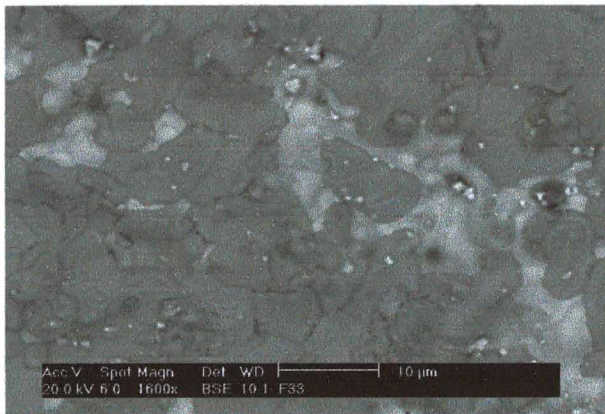
b. 1150 °C



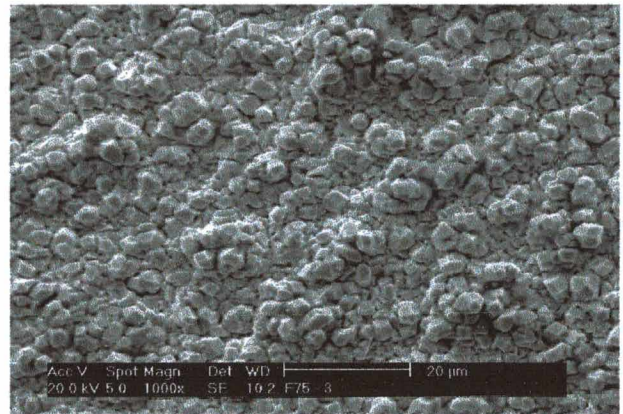
c. 1250 °C



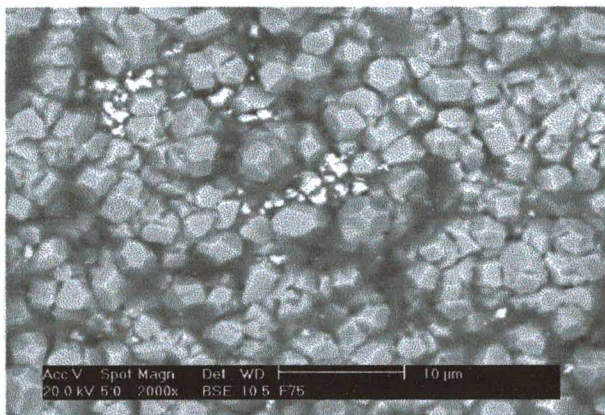
d. 1300 °C



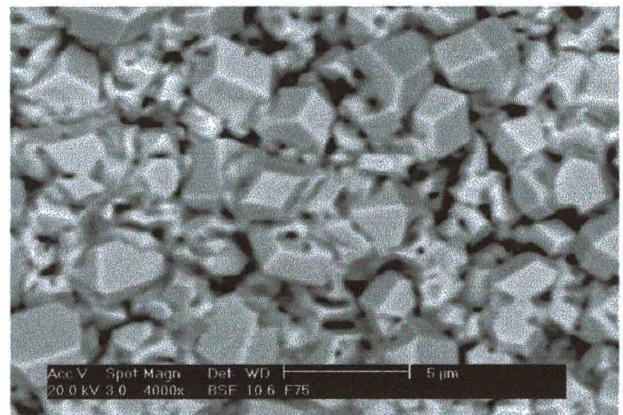
e. 1350 °C



f. 1380 °C



g. 1380 °C



h. 1380 °C

Figura 4.61. Caracterização microscópica da superfície de amostras sinterizadas no reator de plasma com cátodo de Mo e ânodo de grafita.

Evolução das camadas formadas

Para caracterizar o crescimento da camada, no sentido do diâmetro da amostra, esta foi seccionada (cortada) e estudada de perfil, sendo tomadas as micrografias mostradas na Figura 4.62 e na Figura 4.63.

Na Figura 4.62 observa-se o aumento da espessura da camada depositada com o aumento da temperatura de sinterização, atingindo 15 μm em 1100 °C. Observa-se, também, a presença de trincas na camada, possivelmente causadas pela alta taxa de resfriamento, associada aos distintos coeficientes de expansão térmica do Mo puro e do carbeto Mo_2C , principal componente desta camada, de acordo com difratometria de raios X.

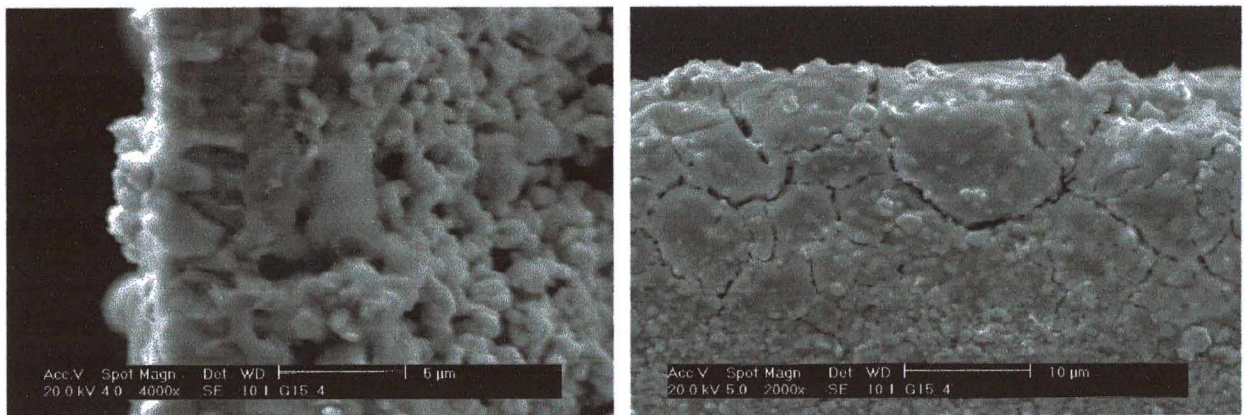


Figura 4.62. Micrografia de um corte transversal de uma amostra pré-sinterizada (em 1100°C) no reator de plasma com cátodo de Mo e ânodo de grafite. Detalhe da camada formada e o surgimento de trincas na mesma.

As micrografias da Figura 4.63 mostram três estágios importantes na formação de filmes durante a sinterização do metal duro por plasma usando cátodo de Mo e ânodo de grafita

- Em 1150 °C, quando a quantidade de MoC foi suficiente para formar uma camada uniforme e contínua, como já foi mostrado quando da caracterização da superfície.
- Em 1250 °C, mostrando o filme de Co_7Mo_6 com uma espessura aproximada de 25 μm .
- Em 1380°C, mostrando um perfil do depósito com a camada de diamante-carbeto (Mo_2C) e carbono.

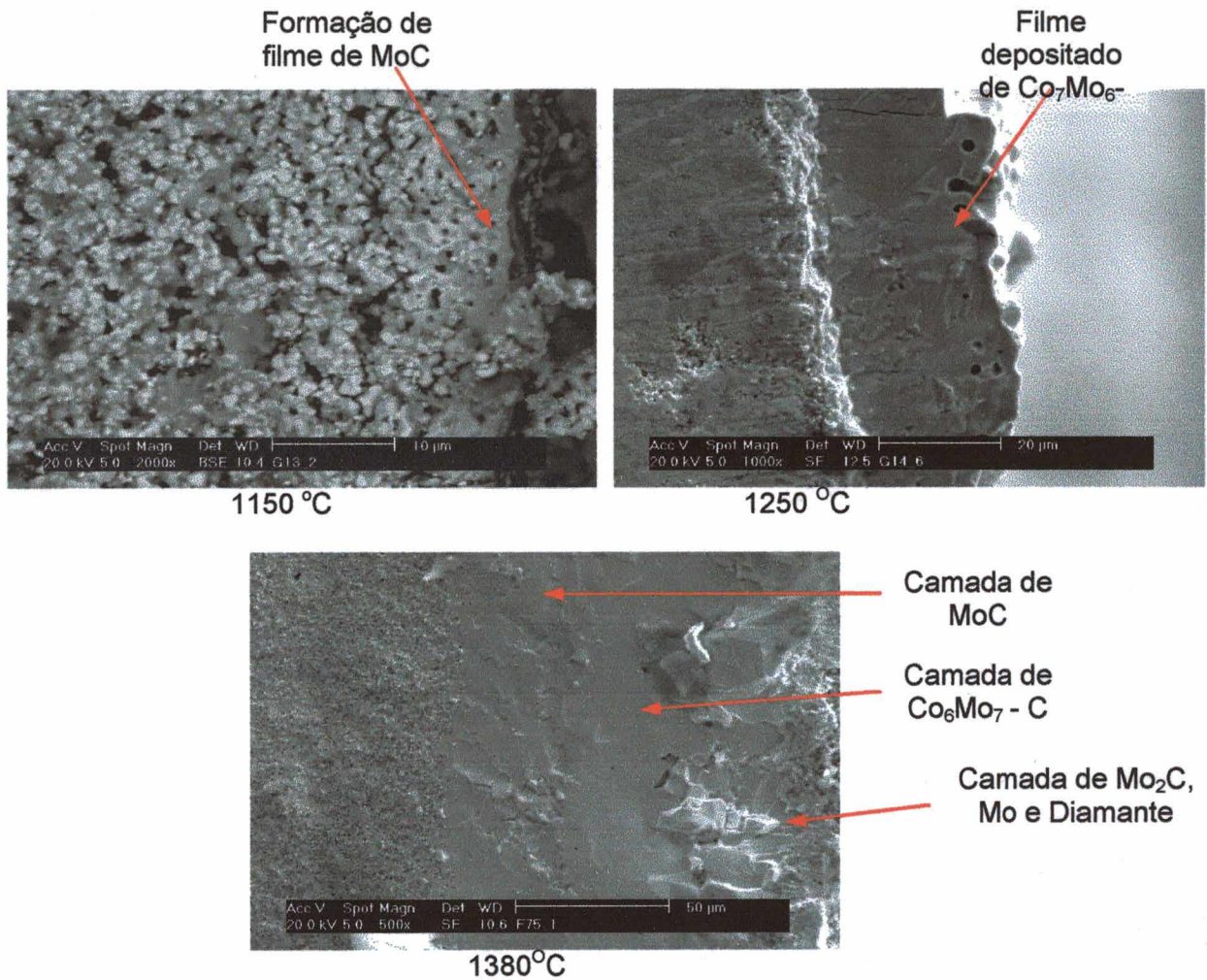


Figura 4.63. Caracterização da evolução do depósito e da formação de filmes durante a sinterização por plasma com cátodo de Mo e ânodo de grafita.

Evolução da microestrutura interna

A seqüência de micrografias da (Figura 4.64) mostra a evolução da microestrutura do metal duro no interior da amostra em função da temperatura. Observar que:

- Em 1200°C, as partículas de WC (claras) já estão parcialmente sinterizadas pela fase ligante.
- Em 1250°C, a porosidade já se encontra bastante reduzida; a micrografia apresentada (Figura 4.64 c) foi tomada de uma superfície de fratura.
- Em 1380°C, a sinterização do metal duro já se encontra no estágio final, observando-se a fase ligante (regiões escuras) e as partículas poligonais de WC. Evidenciam-se partículas de diversos tamanhos (desde sub-micrométrico até 2 µm) e observa-se que o processo de crescimento de grão encontra-se menos evoluído do que na sinterização em forno resistivo (ver Figura 4.49).

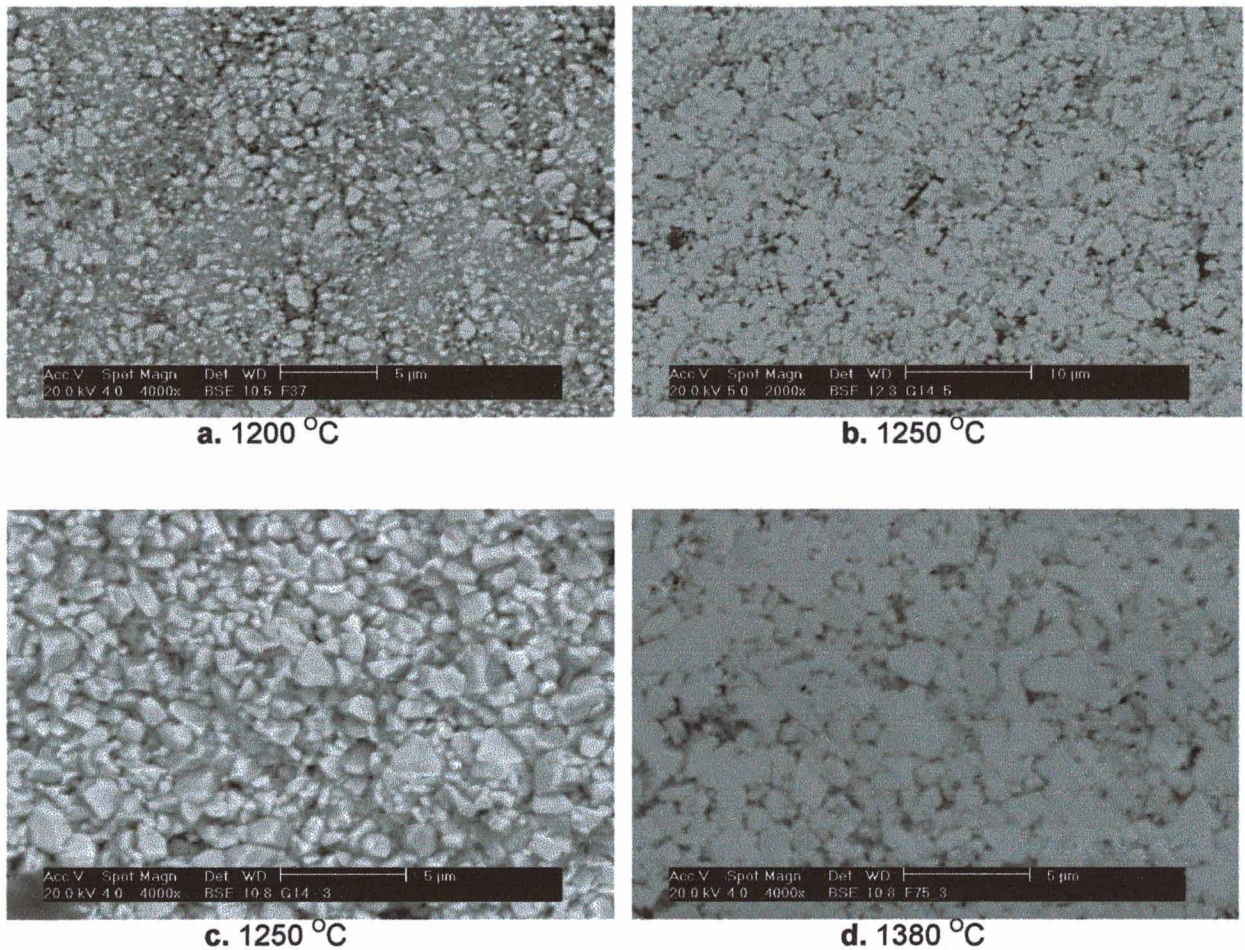


Figura 4.64. Evolução da microestrutura interna em amostras sinterizadas por plasma usando cátodo de Mo e ânodo de grafita.

4.6.3 FORMAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE – ADIÇÃO DE METANO À MISTURA GASOSA

Quando se iniciou este trabalho, o objetivo principal era estudar a viabilidade da extração de ligantes e da sinterização do metal duro por plasma. Além disso, desejava-se que o processo por plasma permitisse a obtenção do metal duro com propriedades, no mínimo, similares às obtidas quando do uso da técnica de sinterização em forno resistivo. Para tanto, era fundamental manter o teor estequiométrico de carbono da fase WC, razão pela qual foram construídos eletrodos em grafite. Quando realizada a caracterização microestrutural interna e superficial das amostras, verificou-se a formação de filmes de diversas composições, inclusive de diamante. Assim sendo, passou-se a adicionar metano à mistura gasosa produzindo-se duas séries de amostras:

- Variando a temperatura de sinterização (entre 1150 e 1380 °C), mantendo constante o teor de metano adicionado (0,5 % em volume) à mistura gasosa e,
- Mantendo a temperatura constante (1350°C), variando o teor de CH₄ na mistura gasosa (entre 0,3 a 3,0 %).

Deve-se ressaltar que, em ambos os casos, o cátodo e o ânodo utilizados foram de Mo, evitando a contribuição de quantidades de C de difícil quantificação, como acontece quando do uso de eletrodos de grafita.

4.6.3.1 Influência da temperatura de sinterização na formação do filme quando do uso de 0,5% de CH₄ na mistura gasosa

Na Figura 4.65 são apresentados os difratogramas da superfície de amostras sinterizadas em diversas temperaturas no reator de plasma, usando cátodo e ânodo de Mo, com adição de 0,5 % de CH₄ à mistura gasosa.

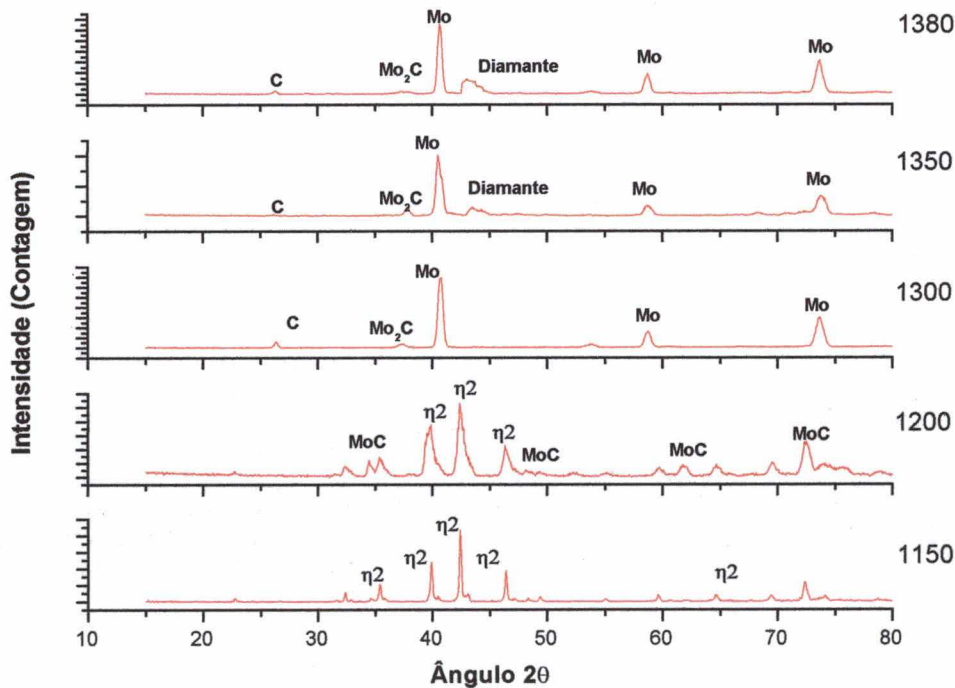


Figura 4.65. Difratogramas da superfície de amostras sinterizadas a diferentes temperaturas com adição de 0,5 % de CH₄.

Estes resultados mostram o seguinte:

- Nas temperaturas de sinterização de 1150 e 1200 °C ocorre formação da fase η_2 ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$), da mesma forma como acontecia na sinterização com ânodo de grafita e sem adição de CH_4 à mistura gasosa. Este resultado mostra que a quantidade de CH_4 (0,5%) adicionada é ainda insuficiente para evitar o surgimento deste tipo de fase indesejável. Como será mostrado mais adiante, a quantidade de CH_4 necessária para manter o teor estequiométrico de C no metal duro foi de 3 % em volume.
- A partir de 1200 °C a quantidade depositada de Mo e C foi suficiente para iniciar a formação de camadas quase homogêneas, conforme pode ser observado na micrografia da Figura 4.66 (a).
- Entre 1300 e 1380 °C ocorre formação de diamante. No presente caso não ocorre a formação da fase Co_7Mo_6 , o que ocorria quando do uso de ânodo de grafita. Uma possível explicação para este fato é que a quantidade de C é maior e, portanto, suficiente para formar preferencialmente o Mo_2C (menor energia de formação [36, 108]) do que Co_7Mo_6 . Esta hipótese foi reforçada com os resultados mostrados na Figura 4.67, na qual pode-se observar que, com adições de metano menores que 0,5%, ainda surge a fase Co_7Mo_6 e não o Mo_2C . O Mo_2C cresce rapidamente, formando uma camada que atua como barreira à difusão de Co para a superfície.
- Observa-se, ainda, no difratograma da Figura 4.65, que em 1380 °C, a camada formada possui menos diamante do que Molibdênio; possivelmente a taxa de deposição de Mo é maior do que a de C.

Na Figura 4.66 são apresentadas micrografias que mostram a evolução do filme ao longo do processo conjunto de sinterização e deposição de filmes. Na micrografia a é mostrada a camada de Mo_2C que foi formada abaixo de 1200 °C e que evitou a formação do Co_7Mo_6 .

Na micrografia b observa-se uma segunda camada de Mo e C que cresceu até aproximadamente 25 μm (micrografia c). Finalmente, na micrografia d é mostrada uma região onde o diamante aparece formando um filme, juntamente com o Mo e o C.

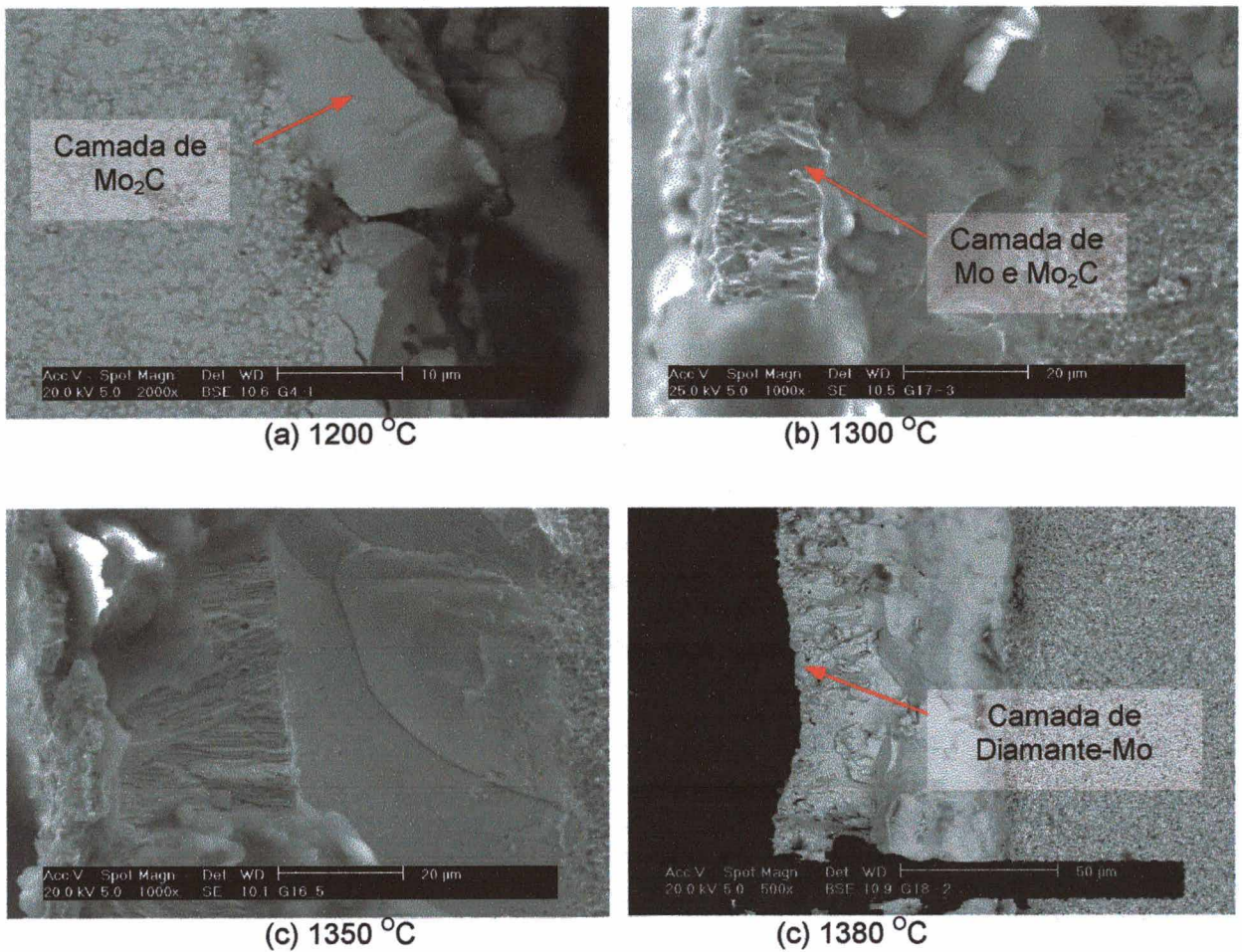


Figura 4.66. Micrografias da evolução do filme formado durante a sinterização no plasma, com adição de 0,5% CH_4 .

4.6.3.2 Influência da quantidade de metano adicionada na formação do filme durante a sinterização

Na Figura 4.67 são apresentados os difratogramas correspondentes à evolução das fases presentes na superfície das amostras durante a sinterização do metal duro por plasma, em 1350 °C, usando cátodo e ânodo de Mo, com adições crescentes de CH_4 a mistura gasosa. Estes resultados indicam que, como foi mencionado no parágrafo anterior, com adições menores a 0,5 % de CH_4 é favorecida a formação do Co_7Mo_6 invés do Mo_2C . Pode-se observar também, no difratograma da Figura 4.67 que, a medida que aumenta a quantidade de CH_4 adicionada, a quantidade de diamante aumenta. Assim sendo, quando adicionado 3,0 % de CH_4 o pico de diamante supera o de Mo; este fato é importante porque, coincidentemente,

para este teor de metano conseguiu-se manter também o teor estequiométrico de carbono do WC, evitando-se a formação de fase η na microestrutura do metal duro.

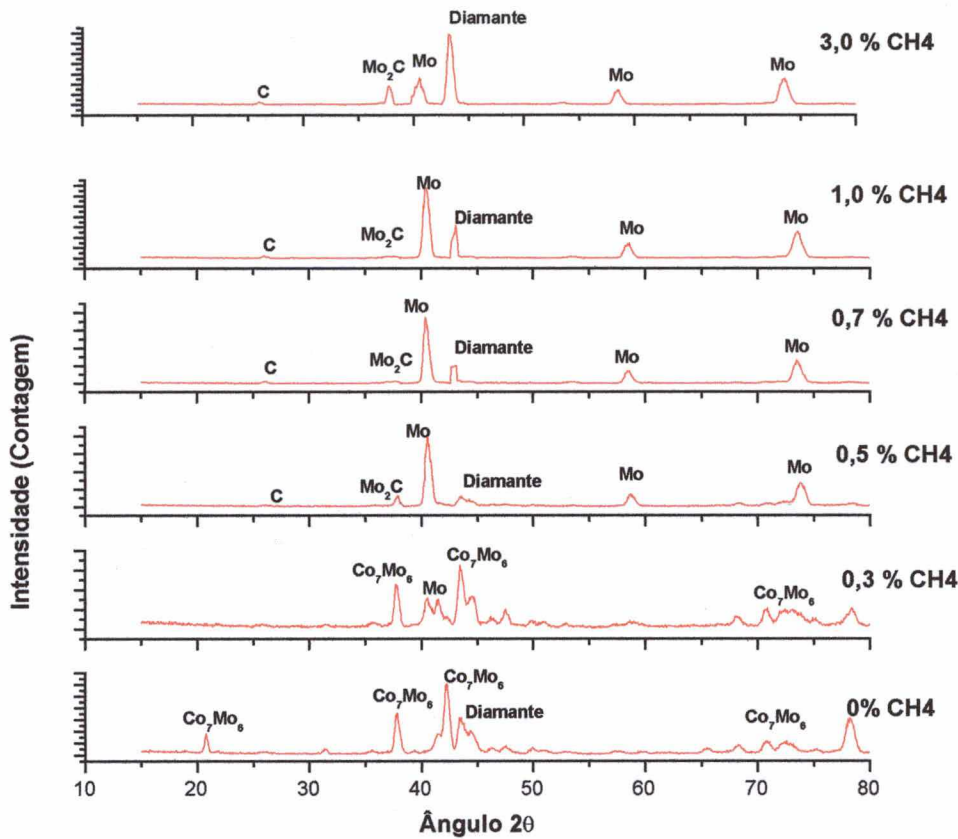


Figura 4.67. Difratomogramas da superfície de amostras sinterizadas a 1350°C com diferentes adições de CH₄ (entre 0,3 e 3% em volume).

A formação do depósito do diamante pode ser dividido em várias etapas, tomando como referência a sinterização em 1350°C e o revestimento com 3,0 % de CH₄:

- a) Depósito de uma camada de Mo;
 - b) Formação de carbetos pelo Mo (Mo₂C ou MoC);
 - c) Nucleação de cristais de diamante;
 - d) Crescimento isolado dos cristais;
 - e) Crescimento do filme.
- a) Depósito de uma camada de Mo. Este depósito inicia-se desde os primeiros estágios da sinterização do metal duro em plasma. Em temperaturas menores que 1000 °C, a porosidade é muito alta, o que causa uma difusão do Mo que está sendo depositado

para o interior do material, essencialmente por difusão superficial. Quando a densificação aumenta, o Mo inicia a formação de uma camada, pois a difusão para o interior diminui e, portanto, a camada cresce.

- b) Formação de Mo_2C . Com a adição do metano na mistura gasosa é ofertado C que, em um primeiro momento, evita a descarbonetação do metal duro e, depois, reage com o Mo para formar o carbeto Mo_2C . No início, ocorre excesso de C que causa uma carburização na superfície do metal duro e da nova camada de Mo_2C formada. Conforme aumenta a temperatura, o “sputtering” do Mo é incrementado e, portanto, a formação de Mo_2C também.
- c) Nucleação de cristais de diamante. Devido à oferta do C e à saturação dele na camada de Mo_2C , inicia-se a nucleação do diamante. As micrografias da Figura 4.68 a e b mostram dois estágios da nucleação do revestimento de diamante.
- d) Crescimento dos cristais. Quando é atingido o tamanho crítico, inicia-se o crescimento. Observa-se, na micrografia da Figura 4.68 c e d, a criação de vazios entre os cristais. Estes vazios, reportados na literatura [22], surgem como consequência da diferença nas direções do crescimento dos cristais e, durante o processo serão preenchidos pelo Mo e o Mo_2C , como é mostrado na Figura 4.68 e.
- e) Crescimento do filme. Na micrografia da Figura 4.68 f é mostrado o filme de diamante formado.

Adicionalmente, são mostradas duas morfologias da superfície do metal duro que podem surgir como consequência do excesso de carbono (por exemplo, quando adicionado 5% de CH_4), nos quais não ocorre a formação de diamante. Na Figura 4.68 g é mostrado o crescimento dendrítico do C e, na micrografia h, aparecem as chamadas “couve-flor”. Morfologias similares em carbono depositado, já foram reportadas na literatura [23, 24].

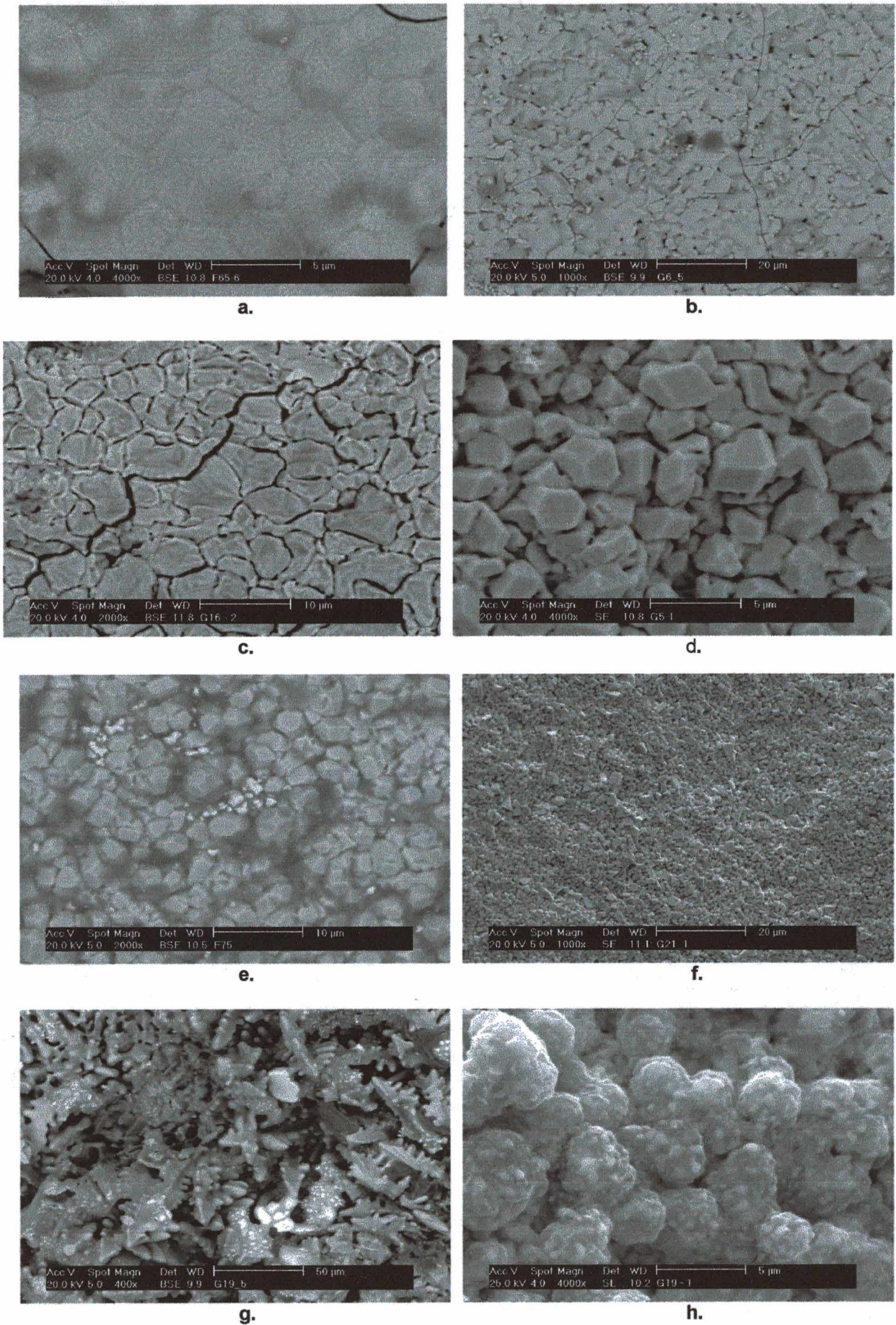


Figura 4.68. Morfologia dos diversos estágios na formação do filme de diamante.

Como conclusão sobre o assunto da formação de filmes de diamante, deve-se dizer que, mesmo sendo o presente estudo pouco aprofundado, uma vez que não estava nos objetivos iniciais da tese, deixa-se evidente a potencialidade da obtenção de revestimentos de diamante concomitantemente ao processo de sinterização do metal duro em plasma (descarga elétrica luminescente anormal), usando cátodo e ânodo de Mo e com adição de metano à mistura gasosa. Devem ser criteriosamente escolhidos parâmetros tais como temperatura e tempo de processamento, geometria dos eletrodos e quantidade de CH₄ adicionado. No presente trabalho, quando da formação do revestimento de diamante durante a sinterização do metal duro, foi encontrado que a adição de 3 % de CH₄ em 1350 °C durante 30 min permitiu a formação de regiões com camada de diamante – Mo₂C.

4.7 ANÁLISE DO TEOR DE CARBONO E DA SUA MANUTENÇÃO NO PROCESSAMENTO DE METAL DURO POR PLASMA

A manutenção do teor estequiométrico de carbono no WC do metal duro é fundamental para evitar o surgimento de fases indesejáveis que possam causar mudanças estruturais e, portanto, afetar as propriedades do metal duro (ver na Revisão Bibliográfica, item 2.3). Neste trabalho foi realizado um mapeamento do teor de carbono em cada uma das etapas do processamento do metal duro, tanto para o produzido pelo processo tradicional (em forno com aquecimento resistivo), quanto para o produzido em plasma (descarga luminescente anormal - DLA). Quando do processamento por plasma, foram utilizadas duas formas para aumentar o potencial de carbono efetivo (termo utilizado por não se tratar de condições de equilíbrio [109]) na atmosfera gasosa, visando evitar descarbonetação:

- Projetar e construir eletrodos com componentes em grafita e,
- Adicionar metano (CH_4) à mistura gasosa de Ar- H_2 .

Alguns resultados e análises apresentados neste capítulo têm sido mostrados nos itens anteriores. Porém, são repetidos parcialmente, para fins didáticos, facilitando a seqüência da análise.

4.7.1 Teor de carbono dos pós WC, Co, sua mistura e após da adição do ligante.

Na Tabela 4.21 são apresentados os valores do teor de carbono medidos no pó de WC puro, na mistura WC-10Co e após da adição dos ligantes (parafina no caso das amostras compactadas e polipropileno, parafina e ácido esteárico no caso das amostras injetadas).

Tabela 4.21. Teor de carbono no pó de WC, na mistura WC-10%Co e após a adição de ligantes.

Características	% peso de Carbono
Pó de WC	6,137 +/- 0,022
WC+ 10Co (teórico)	5,517
Mistura de WC+Co	5,538 +/- 0,041
WC+Co + parafina (compactados)	6,623 +/- 0,085
WC + Co + sistema ligante: polipropileno, parafina e ácido esteárico (injetados)	9,023 +/- 0,128

Os resultados mostram que o teor de carbono no pó de WC é, praticamente, igual ao valor fornecido pelo fabricante (6,11 % mais 0,04% de C livre). Para a mistura de WC-10Co, o valor médio é um pouco maior do que o valor teórico esperado (5,538%); no entanto, a diferença está dentro do desvio padrão das medições (8 misturas diferentes). Considerando o pequeno desvio padrão encontrado (0,041%), pode-se afirmar que as misturas foram suficientemente homogêneas para garantir a confiabilidade no processo de mistura utilizado. No caso das amostras injetadas, observa-se que a quantidade de C proveniente dos ligantes orgânicos misturados ao pó foi de 3,5 % em peso, o que representa aproximadamente 65 % além do teor de C na mistura WC-10%Co. Desta percentagem, 2,4 % corresponde à parafina e ao ácido esteárico, sendo o restante do polipropileno. Por outro lado, em amostras compactadas, a quantidade adicionada de C foi de 1,1 % em peso. Estes valores são interessantes porque mostram que a quantidade de C adicionada é muito alta, sendo que nas etapas posteriores tem que ser retirada nas mesmas quantidades, e de forma muito precisa, para evitar mudanças microestruturais no material. Esta colocação permite concluir que, obter um metal duro com a quantidade de C desejada, requer um controle minucioso deste elemento em todas as etapas de produção.

4.7.2 Teor de carbono no processo de extração de ligantes

Amostras compactadas.

Na Tabela 4.22 e na Tabela 4.23 são apresentados os teores de carbono após a extração de parafina realizada em forno resistivo e em plasma, usando os ciclos de escada e direto respectivamente (ver item 4.4.1.1). Nestas tabelas inclui-se a diferença do valor medido com o valor teórico do C no WC-10%Co e com o teor mínimo de C (5,409%) para evitar a formação da fase eta (η) neste compósito.

Tabela 4.22. Teor de carbono na extração de parafina em amostras compactadas – ciclo de escada- realizada no forno e no reator de plasma em diversas atmosferas

Características da extração da parafina	% de Carbono	Diferença com % teórico (5,517%)	Diferença com % eta (5,409%)
Extração no forno resistivo			
Atmosfera de H ₂	5,435	- 0,082	+ 0,026
Extração no reator de plasma			
Atmosfera de H ₂	5,415	- 0,102	+ 0,006
Atmosfera de Ar	5,257	- 0,260	- 0,152
Atmosfera de Ar-H ₂	5,333	- 0,184	- 0,076

* O teor estequiométrico de C no WC, na mistura WC-10%Co é 5,517 %C

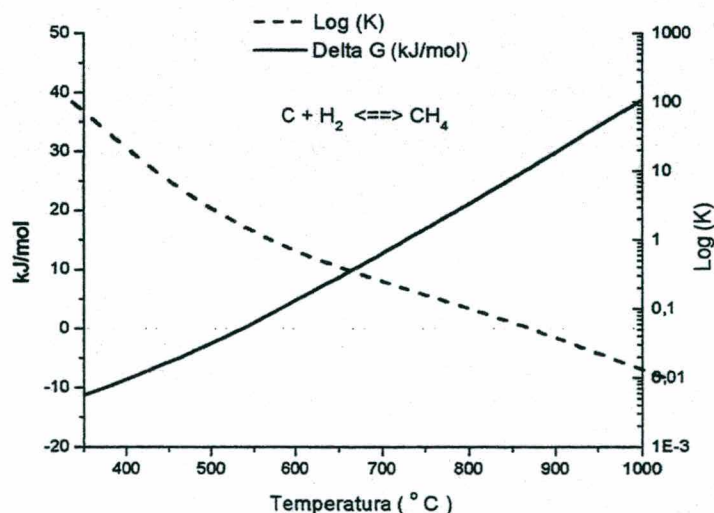
Tabela 4.23. Teor de carbono após extração de parafina em amostras compactadas – ciclo direto em 500°C- realizada no forno e no reator de plasma em diversas atmosferas.

Características da extração da parafina	% de Carbono	Diferença com % teórica	Diferença com % eta
Extrações no forno resistivo			
Atmosfera de H ₂	5,472	- 0,045	+ 0,063
Atmosfera de Vácuo	5,521	+ 0,004	+ 0,112
Extração no reator de plasma			
Atmosfera de H ₂	5,498	- 0,019	+ 0,089
Atmosfera de Ar	5,445	- 0,072	+ 0,036
Atmosfera de Ar-H ₂	5,446	- 0,071	+ 0,037

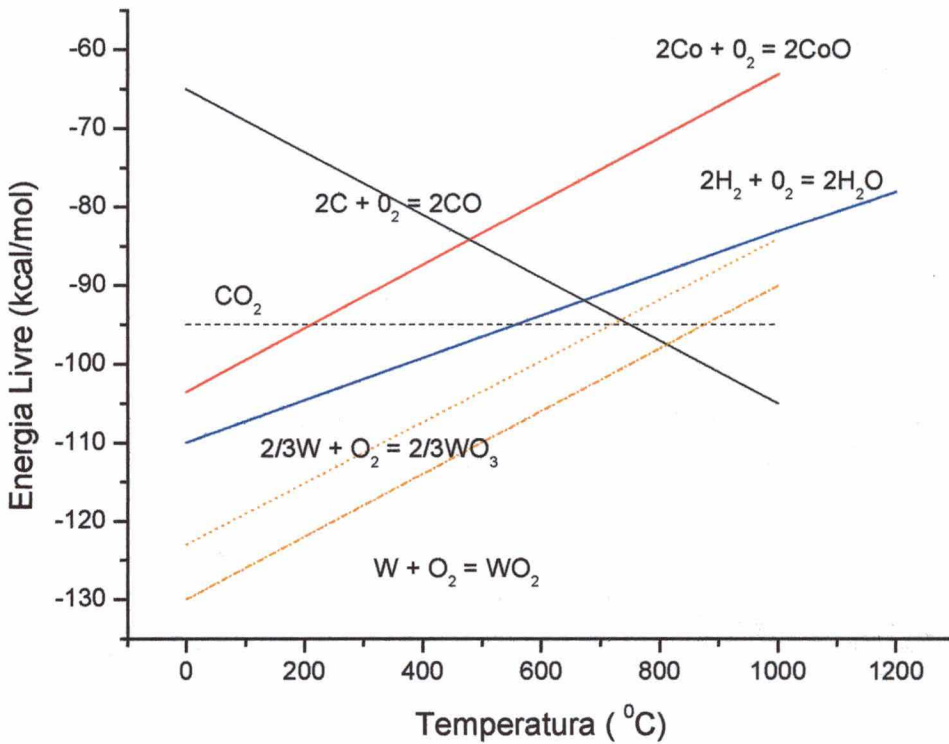
Comparando os resultados entre o ciclo tipo escada e o ciclo direto, verifica-se que a descarbonetação no direto ainda está dentro dos limites que evitam a formação da fase η , contrariamente ao ocorrido com o ciclo tipo escada.

As perdas de carbono nesta faixa de temperaturas devem-se a:

- Formação de metano. Com a presença de hidrogênio na atmosfera, proveniente do fluxo gasoso utilizado ou da quebra das moléculas da parafina que está sendo extraída, é esperada uma perda de C em forma de metano. Segundo o diagrama de Ellingham [110], apresentado na Figura 4.69, o C reage com o H₂ para formar metano até aproximadamente 700 °C. Segundo dados cinéticos e termodinâmicos, a máxima taxa de perda de C pela reação com o H₂ ocorre em 500 °C, dependendo da taxa de fluxo do H₂ e da taxa de aquecimento [105].



a.



b.

Figura 4.69. Diagrama de Ellingham para a formação de metano e de monóxido e dióxido de carbono.

- Reação do C com o oxigênio. Na faixa de temperaturas em que ocorre a extração de ligantes, as fontes de oxigênio são, principalmente, os óxidos de Co e os componentes da parafina que têm radicais com este elemento. No caso do Co, este forma três óxidos: CoO, Co₃O₄ e Co₂O₃. No pó de Co comercial encontra-se uma mistura do primeiro e do segundo, mas com uma pequena quantidade de H₂ na atmosfera, e à temperatura ambiente, o Co₃O₄ perde oxigênio, para formar CoO, sendo este último o único presente durante o processo de extração da parafina [36, 99]. Este óxido pode ser reduzido pela presença de hidrogênio (H₂) ou de monóxido de carbono (CO), ocorrendo as seguintes reações:



Desta forma, evidencia-se que o carbono presente no material pode atuar como redutor dos óxidos e, portanto, causar a descarbonetação da amostra.

Amostras injetadas.

Na Tabela 4.24 são apresentados os resultados obtidos das medições do teor de carbono realizadas após ciclo de extração do polipropileno.

Tabela 4.24. Teor de carbono em amostras após a extração do polipropileno em ciclos diretos (até 500°C), realizada no forno e no reator de plasma em diversas atmosferas *

Características da extração do polipropileno	% de Carbono	Diferença com % teórica
Extrações no forno resistivo		
Atmosfera de H ₂	5,419	- 0,101
Extrações no reator de plasma		
Atmosfera de H ₂	5,508	- 0,009
Atmosfera de Ar-H ₂	5,496	- 0,021

Os resultados mostram que o teor de carbono após a extração do polipropileno foi similar ao medido nas amostras compactadas após a extração da parafina, quando usada a mesma técnica e atmosfera de extração. Desta forma, pode-se concluir que a descarbonetação após a extração completa do ligante, ocorre independente do tipo de ligante utilizado.

Influência do material utilizado para eletrodo

Os resultados mostrados acima (Tabela 4.23 e Tabela 4.24) correspondem aos ensaios de extração de ligantes por plasma usando cátodo e ânodo de aço inoxidável 304. Na Tabela 4.25 são apresentados os resultados das medições do teor de carbono de amostras processadas com três configurações adicionais:

- Cátodo de grafita recoberto com tungstênio e ânodo de grafita;
- Cátodo de molibdênio (geometria aberta) e ânodo de grafita;
- Cátodo de molibdênio (geometria fechada) e ânodo de grafita.

Tabela 4.25. Teor de carbono em amostras após a extração da parafina no plasma (ciclo escada – 500 °C), usando materiais distintos como cátodo

Materiais dos eletrodos	% peso de Carbono	Diferença com % teórica
Cátodo e ânodo de aço inoxidável 304	5,333	- 0,184
Cátodo de grafita recoberto com tungstênio e ânodo de grafita	5,736	+ 0,219
Cátodo de Molibdênio (geometria aberta) e ânodo de grafita	5,475	- 0,042
Cátodo de Molibdênio (geometria fechada) e ânodo de grafita	5,480	-0,037

Observa-se que:

- A presença da grafita nos eletrodos aumenta a quantidade de carbono ofertado na atmosfera do plasma.
- Quando componentes de grafita são utilizados como cátodo, a oferta de carbono aumenta, causando um acréscimo além do teor de carbono teórico. No entanto, um pequeno excesso de carbono no metal duro, formando grafita livre, é bem mais tolerado do que o surgimento da fase η [39]. O aumento do potencial químico de carbono na atmosfera é causado, neste caso, pelo "sputtering" de carbono do cátodo de grafita devido ao bombardeamento de partículas neutras e rápidas.
- A utilização de grafita como ânodo da descarga também aumenta o potencial químico do carbono na atmosfera; porém, em quantidades menores do que quando utilizada como cátodo da descarga. Segundo os resultados, pode-se dizer que a quantidade de carbono ofertada foi adequada para repor as perdas de carbono ocorridas durante a extração da parafina, e para evitar o surgimento da fase η . Neste caso, a oferta de carbono deveu-se ao bombardeamento de íons e partículas neutras rápidas e à alta pressão de vapor da grafita.

Na Figura 4.70 são apresentados os resultados da medição da perda de massa em função da temperatura para as configurações de eletrodos citadas acima. Evidencia-se que quando utilizado cátodo de grafita recoberto com tungstênio - ânodo de grafita, a perda de massa durante a extração é menor do que a encontrada com as outras configurações. Pode-se observar, também, que a diferença entre os valores médios da perda de massa em 500 °C, para as diversas configurações utilizadas, é aproximadamente igual à diferença dos valores do teor de carbono na mesma temperatura, como é mostrado na Tabela 4.25. Portanto, pode-se concluir que a perda de massa adicional à quantidade de massa de parafina extraída corresponde à perda de carbono ocorrida durante o processo de extração do ligante.

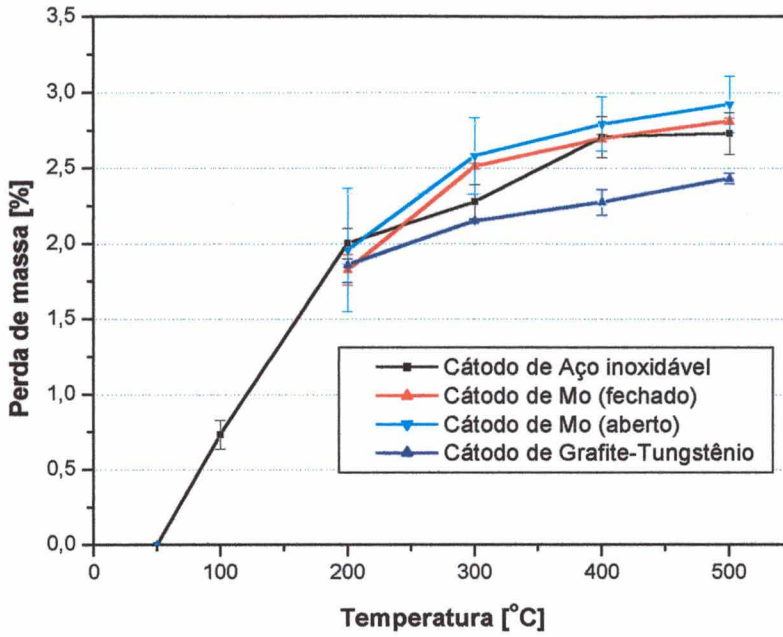


Figura 4.70. Perda de massa em função da temperatura de extração utilizando diversos materiais como eletrodos da descarga.

4.7.3 Teor do carbono na etapa de pré-sinterização

Na Figura 4.71 são apresentados os resultados da medição do teor de carbono para amostras pré-sinterizadas no forno resistivo e no reator de plasma.

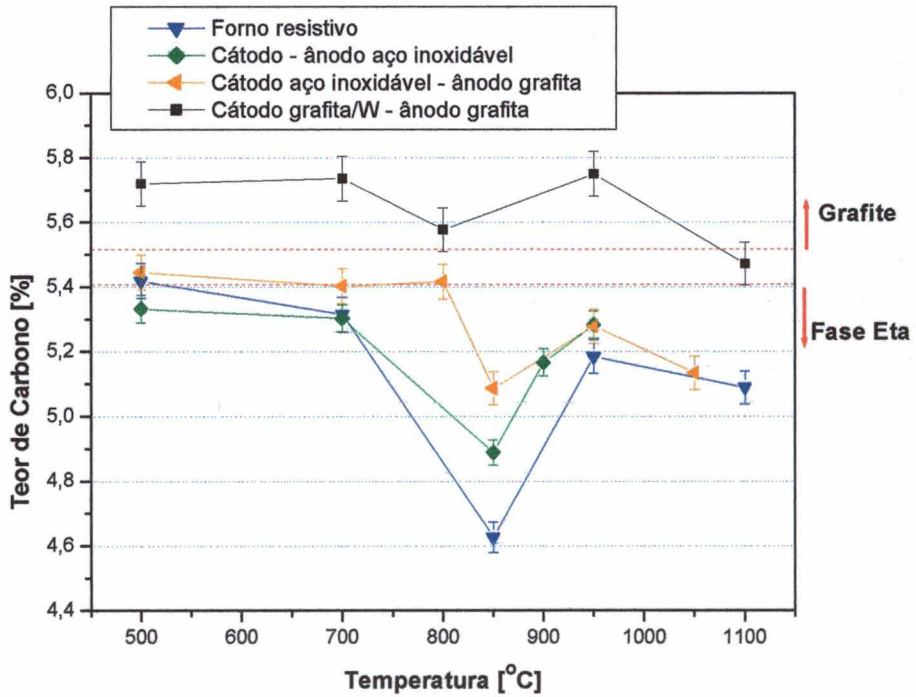


Figura 4.71. Teor de carbono em amostras pré-sinterizadas no forno resistivo e no reator de plasma.

Estes resultados mostram que existem evoluções diferentes do teor de carbono em função da temperatura, para os ensaios de pré-sinterização realizados no forno resistivo e no reator de plasma. Neste último, observa-se que ocorrem diferenças entre os diversos materiais utilizados como eletrodos da descarga. No entanto, verifica-se que as perdas de carbono no forno resistivo foram sempre maiores que as perdas no plasma.

No caso das pré-sinterizações realizadas no forno resistivo, o teor de carbono desde 600 até 1100 °C está abaixo do limite que evita a formação da fase η e, portanto, espera-se a formação desta fase durante a pré-sinterização no forno resistivo. Por outro lado, no caso das pré-sinterizações por plasma, o comportamento é distinto para cada conjunto de eletrodos, dependendo principalmente da:

- Influência dos elementos depositados nas reações de oxidação e redução;
- Oferta de carbono à atmosfera como consequência do "sputtering" ou pela pressão de vapor da grafita;
- Formação de camadas que atuam como barreira para a saída de carbono do interior da amostra.

Causas da perda de carbono na pré-sinterização

Na faixa de temperaturas da pré-sinterização, a descarbonetação deve-se, principalmente, às reações do carbono com o oxigênio presente no sistema e à formação de carbetos (no caso das pré-sinterizações realizadas no plasma).

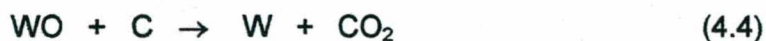
Reação com o oxigênio

O oxigênio pode encontrar-se no sistema na forma de:

- Óxidos de tungstênio, presentes no pó do metal duro;
- Oxigênio na atmosfera (pequenos vazamentos, liberado das paredes do equipamento, entre outros);
- Óxidos formados pelos elementos depositados no metal duro, provenientes do cátodo.

Redução dos óxidos de tungstênio.

Nos resultados da caracterização dos pós (item 4.1.1), foi verificada a presença de oxigênio no pó de WC na forma de óxidos de W. A descarbonetação devida à redução destes óxidos ocorre através da formação de dióxido de carbono (CO₂), a qual, possivelmente, seguirá a seqüência das Equações (4.4), (4.5) e (4.6).





Conforme o diagrama de Ellingham, para a redução dos óxidos de tungstênio (ver Figura 4.69), observa-se que é possível a formação de CO_2 até aproximadamente 700°C e a formação de CO para temperaturas maiores.

Oxigênio na atmosfera.

Os ensaios de pré-sinterização no forno resistivo foram realizados sob pressão atmosférica (em fluxo de H_2), existindo uma alta probabilidade de presença de oxigênio na atmosfera, proveniente das paredes de alumina. Por outro lado, nos ensaios realizados no plasma foram utilizadas pressões que variaram entre 10^{-2} Torr e 10 Torr, levando a uma menor probabilidade de presença de oxigênio, se comparado com os ensaios realizados no forno resistivo. No entanto, estas pressões não são suficientemente baixas para eliminar as impurezas adsorvidas nas paredes do reator e nos anteparos térmicos. Em decorrência do aumento da temperatura do processo, a pressão parcial de oxigênio cresce e com este, a tendência à descarbonetação do metal duro, caso a atmosfera e o fluxo utilizados não sejam suficientes para manter a redução e o arraste dos agentes gasosos oxidantes.

Redução dos óxidos dos elementos depositados.

Nos ensaios realizados no plasma ocorre um depósito de elementos no metal duro (posicionado sobre o ânodo da descarga) provenientes do cátodo, como consequência do "sputtering". Estes elementos podem reagir com o oxigênio presente na atmosfera, podendo formar óxidos na superfície depositada do metal duro. Com relação aos óxidos formados pelos elementos depositados, todos são reduzidos entre 800 e 950°C (Fe, Ni, Mo e W), causando uma perda de C entre estas temperaturas.

Formação de carbetos no processamento por plasma que evita a perda de C

Ao longo do processo de pré-sinterização, em função do aumento da temperatura, as quantidades dos elementos depositados na superfície da amostra aumentam. Dependendo da afinidade química destes elementos com o C, podem chegar a formar carbetos, às custas de carbono do metal duro. Por exemplo, o Fe e o Cr mostram tendência a formar carbetos nesta faixa de temperaturas. A formação deste carbetos, pode ajudar a evitar a saída de C do material, pois se a camada é homogênea ela pode atuar como uma barreira.

Perda de massa durante a pré-sinterização

Na Figura 4.70 são apresentados os resultados da medição da perda de massa em função da temperatura, para as configurações de eletrodos citadas acima. Evidencia-se que quando utilizado cátodo de grafita recoberto com tungstênio - ânodo de grafita, a perda de massa durante a extração é menor do que a encontrada com as outras configurações. Pode-se observar também, que a diferença entre os valores médios da perda de massa em 950 °C para as diversas configurações utilizadas, é aproximadamente igual à diferença dos valores do teor de carbono nestas temperaturas, como é mostrado na Tabela 4.25.

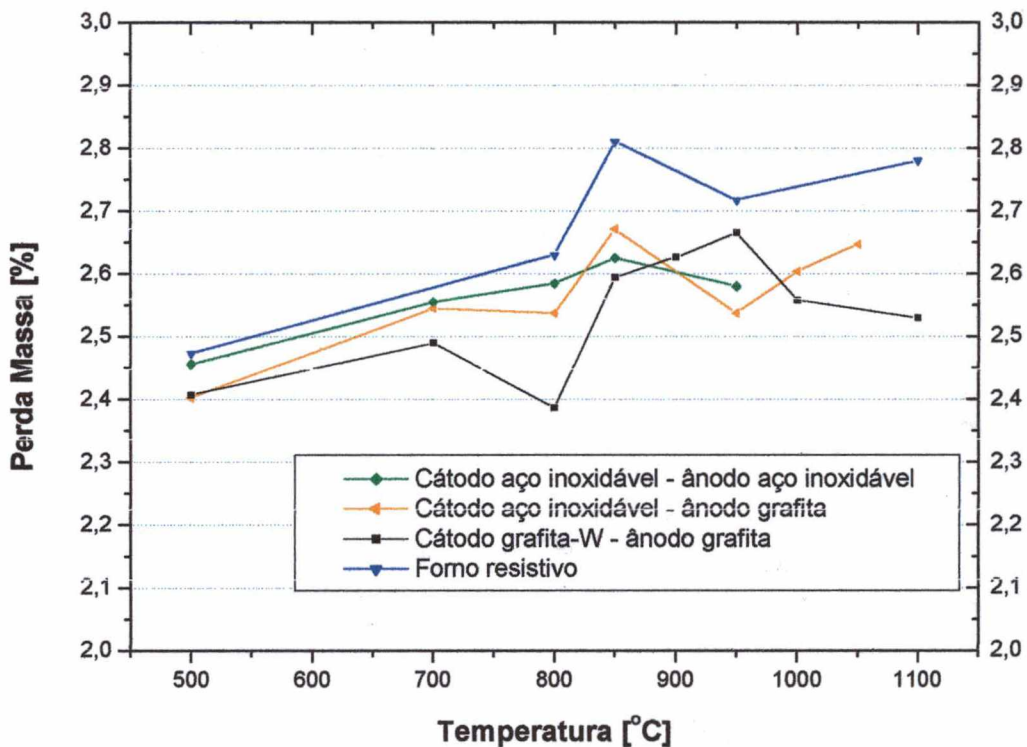


Figura 4.72. Perda de massa ao longo do ciclo de pré-sinterização realizada no plasma (distintos materiais utilizados como eletrodos) e no forno resistivo.

4.7.4 Teor de carbono no processo de sinterização do metal duro.

Na Figura 4.73 é mostrada a perda de carbono ao longo do processo de sinterização realizado no forno resistivo e no reator de plasma (cátodo de grafita recoberto com W – ânodo de grafita e cátodo de Mo – ânodo de grafita). A evolução da perda de carbono, nesta faixa de temperaturas, permanece relativamente constante até, aproximadamente, 1250 °C quando o teor de carbono cai abruptamente em todos os casos, iniciando-se no forno resistivo em

aproximadamente 1250 °C (4,35 % C) e no reator de plasma a 1300 °C (4,90 e 4,32 %C). Esta queda pode ser explicada pelo surgimento da fase líquida, na qual o C difunde melhor se comparado com sua difusão nos grãos de WC; esta maior difusão causa um aumento na cinética de transporte de C para as regiões mais externas (já descarbonetadas) nas quais acontecem as reações descarbonetantes com a atmosfera. Este fenômeno é retardado nas amostras processadas por plasma devido à formação de filmes que servem de barreira para a fase líquida e, portanto, para o transporte de C para a superfície.

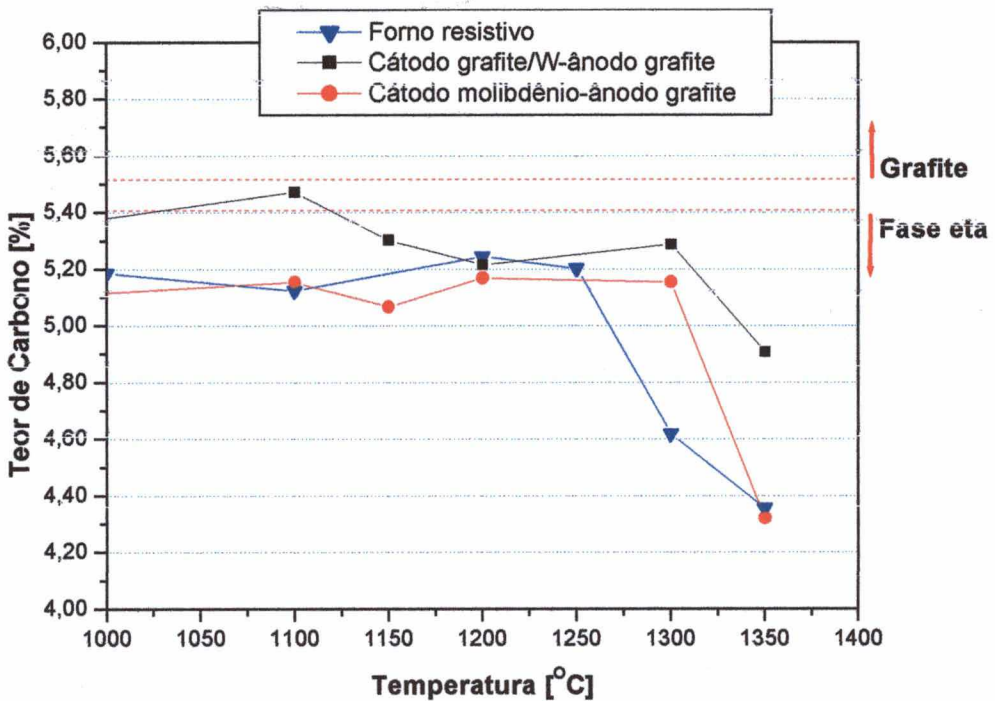


Figura 4.73. Teor de carbono em amostras sinterizadas no forno resistivo e no reator de plasma.

Na Figura 4.73 observa-se, também, que a perda de carbono é menor quando usado o cátodo de grafita-W. Este fato já foi observado, tanto na extração de ligantes como na pré-sinterização; portanto, deve-se dizer que a tendência em aumentar o potencial químico de carbono na atmosfera continuou até a faixa de temperaturas de sinterização. Com relação à configuração de grafita/W, a quantidade de carbono absoluta ofertada não é conhecida quantitativamente; porém, com alguns ensaios realizados verificou-se que com um aumento de 10 cm² na área de grafita exposta à descarga detectou-se um aumento de 0,2 % nas medições de carbono.

4.7.5 Manutenção do teor de carbono no metal duro processado por plasma

Os resultados apresentados na Figura 4.73 mostram que o potencial de carbono fornecido no plasma pela utilização de componentes de grafita nos eletrodos, foi suficiente, no máximo, para manter o teor de carbono e evitar a formação da fase η até uma temperatura de 1100 °C. Devido a este fato, foi decidido adicionar metano à mistura gasosa de Ar - H₂ para ofertar mais carbono à atmosfera e evitar a descarbonetação em temperaturas mais elevadas. Trabalhos anteriores, realizados para manter o teor de carbono na sinterização por plasma (descarga luminescente anormal) de um aço, mostraram a existência de uma relação entre o teor de metano injetado na mistura gasosa e o potencial de carbono gerado no plasma [74]. Neste caso, é usada outra propriedade do plasma que é a capacidade da dissociação das moléculas de metano, gerando radicais ativos.

Em um primeiro momento foi adicionado entre 0,3 e 1% de metano quando do uso de cátodo de grafita/W – ânodo de grafita e cátodo e ânodo de Mo, em diversas temperaturas (1100, 1150, 1200 e 1350 °C), para verificar a possibilidade de evitar, desta forma, a formação da fase η . Após serem realizadas as medições do teor de carbono, foi observado que este aumentou, mas ainda estava na faixa de formação da fase η . Portanto, foram realizados ensaios de sinterizações com teores de metano de 1, 2, 3 e 5 % em 1350 °C. A Tabela 4.26 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.26. Teor de carbono em amostras sinterizadas no plasma em 1350 °C, com adição de distintos teores de metano à mistura gasosa.

% metano na mistura	% de carbono
0,0	4,321
0,3	5,116
0,5	5,121
0,7	5,202
1,0	5,252
2,0	5,431
3,0	5,551
5,0	5,720

Os resultados mostram uma correlação entre o teor de metano adicionado à mistura com o aumento do teor de C no metal duro, confirmando o encontrado na literatura para outros materiais [72]. A Tabela 4.26 mostra que em sinterizações em 1350 °C, seria necessário

adicionar aproximadamente 3,0 % de metano para manter constante o teor estequiométrico de C no WC do metal duro (5,517 %C em peso no WC-10%Co). Chama-se a atenção neste caso para o fato de que, por estar a amostra atuando como ânodo da descarga, ocorre um depósito sobre o metal duro, conforme foi discutido acima, que coloca uma barreira entre a atmosfera e o substrato de metal duro. Desta forma, a quantidade de C que está sendo ofertada deve ser suficientemente alta para atravessar essa barreira e poder entrar ao substrato, seja diretamente ou por saturação de C do filme formado. Portanto, seria interessante realizar novas medições com a amostra no cátodo para verificar, nessa outra condição, a quantidade de metano a adicionar necessário para manter o teor estequiométrico de C no metal duro.

5. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos no presente trabalho foi possível concluir, de forma geral, que a utilização da descarga luminescente anormal (DLA) para a realização, em um ciclo único, das etapas térmicas (extração de ligantes e sinterização) e do depósito de camadas durante a obtenção do metal duro, é viável. Os seguintes parágrafos têm por objetivo enfatizar as conclusões de cada um dos estudos realizados em função do objetivo principal.

1. *A caracterização do processo de aquecimento quando utilizada uma DLA de corrente contínua (cátodo – ânodo confinado), permitiu prever a configuração, o material do cátodo e os parâmetros mais adequados para obter as condições necessárias para a extração dos ligantes orgânicos e a sinterização do metal duro. Além disso, através desta caracterização, podem ser identificadas mudanças próprias do processamento do metal duro pela alteração dos parâmetros da descarga. Por exemplo, as alterações nos parâmetros de pressão, corrente e voltagem, permitiram identificar o início e final da saída dos ligantes orgânicos e a temperatura exata onde surge a fase líquida durante a sinterização do metal duro.*
2. *Com relação à extração de ligantes orgânicos, além da viabilidade, foi demonstrado que existe uma ativação deste processo com o uso de uma DLA. Tal ativação ocorre como consequência do bombardeamento eletrônico e da alta reatividade da atmosfera de plasma. Deve-se ressaltar que esta ativação ocorre, sobretudo, com ligantes orgânicos com cadeias curtas e/ou quando o ligante se encontra em fase líquida. Portanto, para uma maior eficiência desta técnica durante a extração, é importante uma escolha apropriada do tipo de ligante utilizado. Por outro lado, o posicionamento da amostra no ânodo permite um melhor controle da extração do ligante e uma descarga mais confortável, do que o posicionamento da mesma no cátodo da descarga.*
3. *As configurações de cátodo de molibdênio-ânodo de grafita e cátodo de grafita recoberto com W-ânodo de grafite, mostraram o melhor comportamento com relação à estabilidade mecânica em altas temperaturas e à manutenção do teor de carbono. Desta forma, pode-se dizer que a utilização de metais refratários junto com componentes de grafita é a melhor opção para o processamento de metal duro por plasma.*

4. Quando uma DLA é usada para a *sinterização do metal duro*, existe uma *ativação da cinética de densificação*, se comparado com a sinterização em forno convencional. Durante a etapa inicial da sinterização (tecnicamente pré-sinterização) esta ativação deve-se à eficiente redução dos óxidos, facilitando o transporte de matéria entre as partículas e, à introdução de elementos de liga que reagem com o Co, o que resulta em ativação adicional do transporte de matéria. Durante a sinterização, a ativação deve-se ao maior controle da atmosfera e à criação de filmes superficiais que evitam a excessiva perda de C.
5. É viável a *manutenção do teor de C* no metal duro durante o processamento por plasma, gerando o potencial químico de carbono pela adição de metano à mistura gasosa. Uma adição de 3 % de metano à mistura gasosa de Ar-H₂, permitiu manter o teor de carbono estequiométrico da fase WC.
6. Com a utilização de uma DLA é possível promover a *formação de revestimentos* sobre o metal duro simultaneamente à sinterização. Diversos revestimentos podem ser formados dependendo do material do cátodo, da mistura gasosa e da temperatura do processo, tais como, MoC, Mo₂C e diamante.
7. A nucleação e o crescimento de uma *camada de diamante* é possível durante a sinterização por plasma, devido à criação de barreiras que evitam ou reduzem a migração de Co para a superfície (pela formação do composto estável Co₇Mo₆ ou de uma camada de MoC e Mo₂C), e à oferta suficiente de C na atmosfera (pela adição de metano à mistura gasosa).

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar técnicas de diagnóstico de plasma, como espectroscopia ótica e/ou espectrometria de massa, para determinar as espécies gasosas resultantes da extração, sendo relevante caracterizar a evolução das espécies:
 - Envolvidas na redução dos óxidos, particularmente das espécies CO_2 e H_2O ;
 - Formadas quando o surgimento da fase líquida.
 - Geradas quando da formação dos distintos filmes durante o processamento do metal duro por plasma.
- Medições do perfil de carbono em amostras de metal duro processado com a adição de metano à mistura gasosa, usando como técnica de medição WDS (wavelength dispersion spectroscopy).
- Estudar a evolução de camadas formadas durante a pré-sinterização ou sinterização com tempos de patamar maiores e outras atmosferas (carburizantes ou nitretantes) que permitam uma melhor avaliação da potencialidade do uso da descarga luminescente anormal de corrente contínua para a formação de camadas de boa qualidade.
- Avaliar as propriedades do filme utilizando provas de adesão, de rugosidade e dureza. Além disso, seria interessante testar as ferramentas revestidas através de processos de usinagem como o torneamento.
- Avaliar aspectos importantes como a reprodutibilidade na adesão do revestimento de diamante e a possibilidade de sua funcionalidade a escala industrial, levando em conta que o revestimento com diamante é o mais complexo quando comparado com outros como TiC ou Al_2O_3 .
- Estudar a possibilidade de integrar o uso do laser com o plasma para realizar revestimentos com Descarga Luminescente Anormal usando c-BN sintetizado pelo laser.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Whittaker, D. *Process economics and Technological Advances in P/M Automotive Parts*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n 4, p.53-62, 1998.
- [2] ITIA International Tungsten Industry Association. *Tungsten*. Londres UK. 2001. <http://www.itia.org.uk/>
- [3] Lenel, Fritz. *Powder Metallurgy: Principles and Applications*. **Metal Powder Industries Federation- MPIF** Princeton, New Jersey. p. 593, 1980.
- [4] Stevenson, R. *Cemented Carbides*. In: **Handbook Powder Metallurgy**, 1996. The Materials Information Society ASM International. 4 ed, New York. V.7, p 773-783, 1996.
- [5] Clark, B. *Cobalt and Hard Metal*. **Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, Anais 1996. V. 5, p. 18-3 a 18-7, 1996.
- [6] Hale, T. *Sintering of Cemented Carbide*. In: **Handbook Powder Metallurgy**, 1996. The Materials Information Society ASM International. 4 ed, New York. V.7, p 385-389, 1996.
- [7] Martyn, M., James, P., *The Processing of Hardmetal Components by Powder Injection Moulding*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 12, p.61-69, 1994.
- [8] Yang, M., German, R., *Mechanical Properties of Cmented Carbides Made by Powder Injection Molding*. **Advanced in Powder Metallurgy & Particulate Materials – 1995**, V. 3, Part 13, p. 25-35, MPIF, 1995.
- [9] Youseffi, M., Menzies, I., *Injection Moulding of WC-6Co Powder Using Two New Binder Systems Based on Montanester Waxes and Water Soluble Gelling Polymers*. **Powder Metallurgy**, V. 40, n 1, p.62-65. 1997.
- [10] Brookes, K. *Fine and Ultrafine Hard Metals at Plansee 2001*. **Metal Powder Report**, V. 56, n. 11, p. 24-27, 2001.
- [11] Gille, G. *Submicron and Ultrafine Grained Hardmetals for Microdrills and Metal Cutting Inserts*. In: **Proceedings of the 15th International Plansee Seminar 2001**. Plansee Holding AG. Reutte, Austria, 2001. p. 130-165.
- [12] Spriggs, G. *A History of Fine Grained Hardmetal*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 13, p.241-255, 1995.
- [13] Prakash, L. *Application of Fine Grained Tungsten Carbide Based Cemented Carbides*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 13, p.257-264, 1995.
- [14] Fang, A., Eason, J. *Study of Nanostructured WC-Co Composites*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 13, p.297-303, 1995.
- [15] Yang, M., German, R. *Nanophase and Superfine Cemented Carbides Processed by Powder Injection Molding*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 16, p.107-117, 1998.
- [16] Carroll, D., *Sintering and Microstructural Development in WC/Co-Based Alloys Made with Superfine WC Powder*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V.

- 17, p.123-132, 1999.
- [17] Missol, W. Karwata, T. et alii. *Comparison of the Properties of Ultrafine and Conventional Hardmetals*. In: **Proceeding of The 1998 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition EPMA**, Granada, España, 1998. V. 4, p 152-157.
- [18] Seegopaul, P., McCandlish, E. *Nanostructured WC-Co Powders: Review of Application, Processing and Characterization Properties*. **Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, Anais 1996. V. 3, part 13, p. 3-23, 1995.
- [19] Brookes, K. *Technical Trends: Hard Metals in PM²TEC 2001*. **Metal Powder Report**, V. 56, n. 11, p.14-17, 2001.
- [20] Lux, B. *Coating of Hardmetal Tools*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 14, n. 1-3, p.1-3, 1996.
- [21] Haubner, R., Lux, B. *On the Formation of Diamond Coating on WC/Co Hard Metal Tools*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 14, n. 1-3, p.111-118, 1996.
- [22] Haubner, R., Lindlbauer, A., Lux, B. *Diamond Nucleation and Growth on Refractory Metals Using Microwave Plasma Deposition*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 14, n. 1-3, p.119-125, 1996.
- [23] Brunsteiner, R., Haubner, R. Lux, B. *Influence of Carbon Monoxide-Addition to the Reaction Gas on the Hot-Filament Diamond Deposition*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 14, n. 1-3, p.127-135, 1996.
- [24] Laimer, J., Putz, W., Störi, H. Janz, P., Winkler, H. *Growth of Diamond in an Electrodeless Capacitive RF Discharge*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 14, n. 1-3, p.173-178, 1996.
- [25] Laimer, J., Matsumoto S. *Pulsed Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of Diamond*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, V. 14, n. 1-3, p.179-184, 1996.
- [26] Ermel, D. *Progress in Cost Reduction for Sintering and Overpressure Sintering of Hardmetals*. In: **Proceeding of The 1998 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition EPMA**, Granada, España, 1998. V. 4, p 80-85.
- [27] Brunatto, S. *Nitretação pro Plasma de Ferro Sinterizado*. **Dissertação de Mestrado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, 1993.
- [28] McDaniel, E., Mitchell J., Rudd, M. *Atomic Collisions, Heavy Particle Projectiles*. **John Wiley & Sons, Inc.** 1sted. New York, p.681, 1993.
- [29] Ustaze, S., Guillemot, L. et alii. *Electron Capture And Loss Processes On Oxides And Oxidised Surfaces*, **Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms** V.135, n. 1-4, p.319-323, 1998.
- [30] Araujo, V. *Estudo das Potencialidades do Processo de Cementação por Plasma sem Aquecimento Auxiliar*. **Tese de Doutorado** CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, 1999.
- [31] Muzart, J. L. R. et alii. *Plasma Sintering of AISI 316L Stainless Steel: The Influence of the*

- Processing Cycle on the Sample Density. Advanced in Powder Metallurgy & Particulate Materials* – 1997, Part 3, p. 77-84, MPIF, 1997.
- [32] Batista, V.J. Muzart J.L.R. et alli. *Sintering Iron Using an Abnormal Glow Discharge. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n. 8, p.55-62, 1998.
- [33] Lawall, I.T, et alli. *Plasma Sintering and Nitriding of Unalloyed Iron. Proceedings of the 5th International Conference on Advances in Surface Engineering and 2nd International Seminar on Surface Engineering*, Mogi das Cruzes – SP, Brasil, dezembro, 1998.
- [34] Martins, S. *Estudo da Viabilidade da Extração de Ligantes via Plasma. Dissertação de Mestrado*, PGMAT, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, 1999.
- [35] Wendhausen, P., Muzart, J., Klein, A. et alli. *A New Furnace Concept Based on Plasma Technology for Processing PIM Components. Advanced in Powder Metallurgy & Particulate Materials-2000*, Part 4, p.121-128, MPIF, 2000.
- [36] Cobalt Monograph. 1sted. Brussels, Belgium: **Centre d'Information du Cobalt**, 515 p., 1960.
- [37] Dawihl, M. *Zur Kenntnis des Verformungsverhaltens und der Gerüststruktur von Legierungen auf Wolfram-Carbid-Titanarbid-Tantalcarbid-Kobalt Grundlage. Kobalt* N.26, p. 22-31, 1965.
- [38] Stemmer, C. *Ferramentas de Corte. Editora da UFSC, 2^a Edição*, Florianópolis: 1989.
- [39] Schwarzkopf, P., Kieffer, R. *Cemented Carbides*. New York: **Ed. The Macmillan Company**, 349 p., 1960.
- [40] Schubert, W., Bock, A., Lux, B. *General Aspects and Limits of Conventional Ultrafine WC Powder Manufacture and Hard Metal Production. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V. 13, p.281-296, 1995.
- [41] Roebuck, B. *Terminology, Testing, Properties, Imaging and Models for Fine Grained Hardmetals. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V. 13, p.265-279, 1995.
- [42] Eoff, P. *Production of Metal Carbides*. In: **Handbook Powder Metallurgy**, 1996. The Materials Information Society ASM International. 4 ed, New York. V.7, p 389-393, 1996.
- [43] Moyle, D. *Effect of Attritor Mill Media Size of Physical and Microstructural Characteristics of a WC-6% Co Alloy*. In: **Proceedings of the 13th International Plansee Seminar 2001. Plansee Holding AG**. Wattens, Austria, 1993, v. 2 p. 410.
- [44] Da Silva, A., Da Silva, N, Gomes, U. *Effect of Milling Technique On The Dispersion, Sintering and Hardness of WC-Co Hard Metals. The International Journal of Powder Metallurgy*, V.37, n.6, p. 57-66, 2001.
- [45] Rodrigues, J. *Caracterização e Otimização do Processo de Moagem de uma Massa Cerâmica Grés. Dissertação de Mestrado* CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, 1994.
- [46] Klein, A. *Processamento de Materiais a Partir do Pó: Possibilidades do Uso da Dilatometria no Estudo da Cinética de Sinterização e no Desenvolvimento de Novos Materiais. Monografia para concurso de Professor Titular*, Departamento de Eng. Mecânica, UFSC. 1992.
- [47] German, R., Bose, A., *Injection Molding of Metals and Ceramics, Metal Powder Industries Federation- MPIF*, 1st ed. Princeton Princeton, New Jersey, p. 413, 1997.

- [48] Youseffi, M., Menzies, I.A. *Injection Moulding of WC-6Co Powder Using Two New Binder Systems based on Montanester Waxes and Water Soluble Gelling Polymers. Powder Metallurgy* V. 40, n.1, p. 62-65. 1997.
- [49] Martyn, M.T., James, P.J. *The Processing of Hardmetal Components by Powder Injection Moulding. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.* V. 12, p. 61-69. 1994.
- [50] Nyborg, L., Carlström, E. et alli. *Guide to Injection Moulding of Ceramics and Hardmetals: Special Consideration of Fine Powder. Powder Metallurgy* V. 41, n.1, p. 41-45. 1998.
- [51] Yang, M., German, R. et alli. *Wax-Based and PEG-Based Binder Systems Development for Metal and Ceramic Powders. Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials* V. 2, part 19, p. 225-232, MPIF, 1995.
- [52] Hens, K., German, R. et alli. *Injection Molding of Various Metals and Ceramics Using an Acetal Binder. Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials* V. 2, part 6 p. 27-36, MPIF, 1995.
- [53] Ebenhöch, J., Hesse, W. *Injection Molding of Hardmetals Using a Polyacetal Based Binder System. Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials* V. 4, p. 261-271, MPIF, 1994.
- [54] Hens, K., German, R. et alli. *Processing Conditions and Tooling for Powder Injection Molding. International Journal of Powder Metallurgy*, V. 27, p. 141-153, 1991.
- [55] Billiet, R. *The Challenge of Tolerance in P/M Injection Molding. Progress in Powder Metallurgy*, V. 41, p. 723-741, 1985.
- [56] German, R. *Theory of Thermal Debinding. The International Journal of Powder Metallurgy*, V.23, n.4, p.237-245, 1987.
- [57] Mutsuddy, B. *Injection Molding*. In: **Handbook Powder Metallurgy**, 1996. The Materials Information Society ASM International. 4 ed, New York. V.7, p 173-179, 1996.
- [58] Kankawa, Y. *Effects of Polymer Decomposition Behavior on Thermal Debinding Process in Metal Injection Molding. Materials and Manufacturing Processes*, V.12, n.4, p.681-690, 1997.
- [59] Finn, C. *Vacuum Binder Removal and Collection. The International Journal of Powder Metallurgy*, V.27, n.2, p.127-132, 1991.
- [60] Escobar, G. J., Klein, A., Muzart, J., et alli. *Dewaxing/Debinding of Cemented Carbides Using an Abnormal Glow Discharge. Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials* 2000, MPIF, Part.8, pp 73-83; CD-Rom, 2000.
- [61] Thümmeler, F., Oberacker, R. *Introduction to Powder Metallurgy*. 1^aed, London, UK, **The Institute of Materials**, p. 332, 1993.
- [62] German, R. **Liquid Phase Sintering**. 1 ed, New York: **Plenum Press**, 1985.
- [63] Froschauer, L, Fulrath. *Direct Observation of Liquid-Phase Sintering in the System Tungsten Carbide-Cobalt. Journal Materials Science*. V. 11, p. 142-149, 1976.
- [64] Upadhyaya, G. *Wetting of Ceramics by Metal-Ceramic Composites*, ed. G. Upadhyaya. Amsterdam: **Elsevier Science Publisher B.V.**, 1984.

- [65] Rüdiger, O., Hirschfeld, D., et alli. *Composition and Properties of the Binder Metal in Cobalt Bonded Tungsten Carbide. Powder Metallurgy*. V.5, p.215-224, 1971.
- [66] Bartl, A., Bohr, S., et alli. *A Comparison of Low Pressure CVD Synthesis of Diamond and c-BN. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V. 14, p.145-160, 1996
- [67] Kalss, W., Bohr, S. et alli. *Influence of Boron on Diamond Growth on WC-Co Hardmetals. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V. 14, p.137-144, 1996
- [68] Skogsmo, J., Nordén, H. *The Formation of η -Phase in Cemented Carbides During Chemical Vapour Deposition. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V. 10, p.49-61, 1992.
- [69] Chapman, B. *Glow Discharge Process*. New York, USA, John Wiley & Sons. P. 406, 1980.
- [70] Linhart, J.G. *Plasma Physics*. Amsterdam: Ed. NH.1960.
- [71] Thompson, W. *An Introduction to Plasma Physics*. London: Ed. Pergamon Press. 1964
- [72] Egerl, P. *Estudo da Nitretação por Plasma: Correlação Plasma-Superfície*. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1994.
- [73] Fontana, L. C, *Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo-Magnetron-Sputtering*. Tese de Doutorado, CPGEM, UFSC, Florianópolis SC, Brasil, 1997.
- [74] Neves, J. *Manutenção do Teor de Carbono na Sinterização por Plasma*. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1999.
- [75] Raizer, Y. *Gas Discharge Physics*. 2 ed. Moscou: Ed. Springer. 1997.
- [76] Rohde, S.L., Münz, W.D. *Sputter Deposition of Thin Films*. In: **Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering**. Ed. D.S Rickerby and A. Matthews. Editora Blakie. 1991.
- [77] Muzart, J.L.R. *Notas de Aulas da Disciplina "Processamento de Materiais por Plasma"*, CPGEM, UFSC, 3 trimestre 1998.
- [78] Mason, R., Pichilingi. *Sputtering in a Glow Discharge Ion Source-Pressure dependence: Theory and Experiment. J.Phys.D: Appl.Phys.*, V.27, p.2363-2371, 1994.
- [79] Mason, R. Allorr, R. *The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by Fast Neutrals. J.Phys.D: Appl.Phys.*, V.27, p.2372-2378, 1994.
- [80] Brunatto, S. *Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco*. Tese de Doutorado, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, 2000.
- [81] Batista, V., Mafra, M et alli. *Plasma Sintering: a Novel Process for Sintering Metallic Components. Materials Science Forum*. V. 299-300, p. 249-253, 1999.
- [82] Su, H., Johnson, D. *Sintering of Alumina in Microwave-Induced Oxygen Plasma. Journal American of Ceramic Society*. V. 12, p. 3199-210, 1996.
- [83] Bengisu, M., Inal, T., *Sintering of MgO and MgO-TiC ceramics by Plasma, Microwave and Conventional Heating. Journal of Materials Science*. V. 29, p. 5475-480, 1994.
- [84] Park, Y., McNallan, M. *Chemical Reactions in Mullite Matrix SiC Whisker Reinforced Composites in RF Plasma. Journal of Materials Science*. V. 32, p. 523-528, 1997.

- [85] Tandian, N., Pfender, E. *Heat Transfer in RF Plasma Sintering: Modeling and Experiments. Plasma Chemistry and Plasma Processing*, V. 17, n. 3, 1997.
- [86] Matsumoto, A., Katoh, K. et alli. *Research and Development of Novel Materials by Plasma Discharge Sintering Process. Corrosion Engineering*, V. 44, p. 751-766, 1995.
- [87] Perera, D., Tokita, M., Moricca, S. *Comparative Study of Fabrication of Si₃N₄/SiC Composites by Spark Plasma Sintering and Hot Isostatic Pressing. Journal of the European Ceramic Society*, n. 18, p. 401-404, 1998.
- [88] Murakami, T., Komatsu, M., et alli. *Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered Nb-Al Compacts Strengthened by Dispersion of Nb₂N Phase and Additions of Mo and W. Intermetallics*, n. 7, p. 731-739, 1999.
- [89] Takeuchi, T., Tabuchi, M. et alli. *Preparation of Dense BaTiO₃ Ceramics with Submicrometer Grains by Spark Plasma Sintering. Journal American of Ceramic Society*. V. 82, n.4, p. 939-943, 1999.
- [90] Ye, L., Liu, A., et alli. *Consolidation of MA Amosphous MiTi Powders by Spark Plasma Sintering. Materials Science and Engineering A241* p. 290-293, 1998.
- [91] Groza, J., Risbud, S. et alli. *Plasma Activated Sintering of Additive-Free AlN Powders to Near-Theoretical Density in 5 Minutes. Journal Materials Research Society*, V. 7, n.10, p. 2643-2646, 1992.
- [92] Ageorges, H. Megy, S. et alli. *Synthesis of Aluminum Nitride in Transferred Arc Plasma Furnaces. Plasma Chemistry and Plasma Processing*, V. 13, n. 4, 1993.
- [93] Cruz, A., Munz, R., *The Densification and Microstructure Development of Sintered Aluminum Nitride Ultrafine Powder Produced in a Two-Stage Transferred-Arc Plasma Reactor. Journal of Materials Science Letters*. N. 17, 1255-1261, 1998.
- [94] Roul, B., Singh, S. et alli. *Sintering of Calcia-Stabilized Zirconia Using an Extended Arc Thermal Plasma Reactor. Journal of Materials Synthesis and Processing*. V.6, n.1, 1998.
- [95] Shohet, J.L. Plasma -Aided Manufacturing, IEEE - *Transactions on Plasma Science*, v.19, n.5, p.725-733, October, 1991
- [96] ECIL S.A. Catálogo Geral de Pirometria (1998).
- [97] Amemiya, H., Ogawa, K. *Characteristics of a Hollow-Cathode Discharge Containing Negative Ions. J. Phys. D: Appl. Phys.*, V. 30, p. 879-888, 1997.
- [98] Engel, V. *Ionized Gases*. 2nd ed., New York, USA, **American Institut of Physics**, p. 325, 1994.
- [99] Chiaverini, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 6^a edição, São Paulo, Brasil, **Associação Brasileira de Metais**, 1988.
- [100] ASTM B-459. Norma Técnica "Tungsten and Alloys Tungsten..", Part. 2, 1980, p. 461-463.
- [101] ASTM B-386. Norma Técnica "Molybdenum and Alloys Molybdenum", Part. 2, 1980, p. 319-323.
- [102] OMG Americas, Inc. Catalogue Tungsten Carbide Powder, USA, 1999.
- [103] Union Minière, Inc. Catalogue: Selecting Cobalt for Hardmetal Applications, Bélgica, 1999.
- [104] Beiss, P. *Thermodynamics of Protective Atmosphere Control. Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, V.3, p.253 - 275, MPIF, 1996.

- [105] Markoulides, D., Koursaris, A., Rafferty, M. *Important Factors Which Affect the Removal of Organic Residues During the Presintering of WC-Co. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V. 14, n. 1-3, p.179-184, 1996.
- [106] Sperling, L., *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd ed., USA: John Wiley & Sons, Inc., 594 p., 1992.
- [107] Gurland, J., Norton, J. *Role of the Binder Phase in Cemented Carbided Tungsten Carbide – Cobalt Alloys. Transaction of American Institute of Metallurgy Engineering*, n. 194, p. 1051-1056, 1955.
- [108] Hansen, M., et alli. *Constitution of Binary Alloy*. New York, USA. McGraw-Hill, 1958
- [109] Martins, J.M. *Cementação em plasma: teoria, prática e benefícios industriais. Metalurgia e Materiais*, V.50, p.590-595, junho 1994.
- [110] Rosenquist. *Thermochemical Data for Metallurgists*. Paper, 1980.

ARTIGOS PUBLICADOS A PARTIR DESTE TRABALHO

Escobar J.A., Muzart J.L.R., Wendhausen P.A.P, Klein A.N.. *Sintering and Surface Modification of Hard Metal Using an Abnormal Glow Discharge*. Submetido e aprovado para **PMTEC2002 World Congress On Powder Metallurgy & Particulate Materials**. 16-21 June 2002. Orlando, USA.

Escobar J.A., R. Machado, Binder C. ,J.L.R. Muzart, P.A.P Wendhausen, A.N. Klein. *Sintering of Hard Metal in Plasma Reactor: Maintenance of Carbon Content*. **PTECH 01 Third International Latin American Conference on Powder Technology 2001**, Florianópolis, Brasil.

Escobar J.A., J.L.R. Muzart, P.A.P Wendhausen, A.N. Klein. *Debinding and Presintering of Hard Metals in Plasma Reactor: Study the Maintenance of Carbon Content*. In: **Euro PM2001 European Powder Metallurgy Association (EPMA) and SF₂M**; 22-24 October 2001, Nice, France.

Escobar J.A., Fredel M., Wendhausen P.A.P, Klein A.N. *Preparation of Hard Metal (WC-10Co) Components by Powder Injection Moulding*. **Journal Key Engineering Materials**, Trans Tech Publication, Switzerland, V. 189-191, p. 579-85, 2001.

Escobar J.A., R. Machado, Binder C. ,J.L.R. Muzart, P.A.P Wendhausen, A.N. Klein. *Pré-sinterização de Metal Duro em Reator de Plasma: Manutenção do Teor de Carbono*. In: **56^{to} Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Metais (ABM)**; 16-19 Julho 2001, Belo Horizonte, Brasil. CD-Rom pp 60-70.

Escobar J.A., J.L.R. Muzart, P.A.P Wendhausen, A.N. Klein. *Dewaxing/Debinding of Cemented Carbides Using an Abnormal Glow Discharge*. **Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials** , MPIF, New York, part.8, p 73-83, 2000

Escobar J.A., P.A.P Wendhausen, A.N. Klein. *Processamento de Metal Duro WC-10Co via Moldagem de Pós por Injeção*. In: **55^{to} Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Metais (ABM)**; 24-27 Julio 2000; Rio de Janeiro, Brasil. CD-Rom pp 2362-2370.

Escobar J.A., J.L.R. Muzart, P.A.P Wendhausen, A.N. Klein. 2000. *Extraction of Binders in Cemented Carbides Using Abnormal Glow Discharge (Plasma)*. In: **55^{to} Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Metais (ABM)**; 24-27 Julio 2000; Rio de Janeiro (RJ), Brasil. CD-Rom pp 2325-2334.

Galiotto A., Escobar J.A., A.N. Klein, J. Muzart. *Extração de Polipropileno de Metais Duros (WC-Co) produzidos via Moldagem por Injeção Utilizando Plasma*. In: **CREEM UFMG**; 7-10 Agosto 2000; Belo Horizonte, Brasil; pp. 128-129.

ANEXO 1.

ALGUNS PRODUTORES E DISTRIBUIDORES DE PÓS PARA METAL DURO - MUNDO E BRASIL

ALGUNS PRODUTORES E DISTRIBUIDORES DE PÓS PARA METAL DURO - MUNDO

	NOME	PÓ	ENDEREÇO
1	Allegheny Teledyne Advanced Materials	Co	7300 Highway 20 West. Huntsville AL 35806-2099
2	Ametek, Inc.	Co, W.	Route 519 P. O. Box 427 Eighty Four PA 15330
3	ANVAL, Inc.	Co, W.	301 Route17 North Suite 800. Rutherford NJ 07070
4	Brusch Wellman, Inc	WC	6100 S. Tuson Blvd. Tuscon AZ85706. USA
5	Caralmet Cobalt Products	Co	P.O.Box 1329. Laurinburg NC 28353 USA
6	Crucible Materials Corporation	Co	6003 Campbells Run Road Pittsburgh, PA 15205-1022
7	Deloro Stellite	Co, WC	101 South Hanley. St.Louis MO 63105. USA
8	Deloro Stellite	Co, WC	P.O. Box 5300 471 Dundas Street East. Belleville, Ontario, Canada K8N 5C4
9	Diamond Tools - WBH GmbH	Co, WC	Rheinstr. 11, D - 12159 Berlin
10	Haofeng Ltd	WC	No.157 Guang Chang Xi Li Beihai Guangxi China. Beihai , GX , 536000
11	H.C. Starck, Inc.	Co	45 Industrial Place. Newton, MA 02161-1951
12	International Specialty Products	WC	1361 Alps Road. Wayne NJ 07470
13	Kennametal Inc.	WC	PO Box 231. Latrobe PA 15650-0231. USA
14	Lonza, Inc.	WC	17-17 Route 208. Fair Lawn NJ 07410
15	M.B.C. Metal Powders	Co	Montgomery Street. Sparkbrook. Birmingham. England B11 1DT
16	Micro Materials Technology	WC	120 D. Research Dr. Milford CT 06460. USA
17	Nanodyne Inc.	Co, WC	19 Home News Row. New Brunswick NJ 08901-3601. USA
18	OMG Americas	Co, WC	2601 Weck Drive. Box 12166. Research Triangle Pk NC 27709-2166
19	OSPREY Metals Ltd.	Co	Red Jacket Works. Millands Road. Neath, Sall. Inj. SA11 1 NJ
20	OSRAM SYLVANIA INC.	Co, W.	Chemical & Metallurgical Products. Hawest Street. Towanda PA 18848. USA
21	QMP Limited	Co, WC	17197 N. Laurel Park Drive. Suite 519. Livonia MI 48152
22	Superior Graphite Company	WC	10 S. Riverside Plaza. Suite 1600. Chicago IL 60606
23	Teiyo Yuden Co. Ltd.	Co, W.	
24	Teledyne Metalworking Products	WC	7300 Highway 20 West. Huntsville, AL 35806-2099.
25	UltraFine Powder Technology Inc.	Co	500 Park East Drive. Hignland Industrial Park. Woonsocket RI 02895. USA
26	UM - Union Miniere, Inc	Co	P.O. Box 1329. Airport Road. Laurinburg, NC 28353
27	Xiamen Golden Egret Special Alloy Co.	Co, WC	No.69,XingLong Road, Huli, Xiamen, Fujian,China. Post Code: 361006
28	Valenite Inc.	Co, WC	Valenite Incorporated. 31750 Sherman Madison Heights, MI 48071

ALGUNS PRODUTORES E DISTRIBUIDORES DE PÓS PARA METAL DURO - MUNDO

NOME	TELEFONE	FAX	WEB	E-MAIL
Allegheny Teledyne Advanced Materials	205-722-2201	205-722-2280		
Ametek, Inc.	724-225-8400	724-225-6622	www.ametek84.com	ametek84@nb.net
ANVAL, Inc.	809-992-6825	201-939-1608	www.sed.swedishtrade.se	
Brusch Wellman, Inc	520-746-0699	520-573-9077		
Carolmet Cobalt Products	910-844-5614	910-844-9224		
Crucible Materials Corporation	412-923-2955	412-788-4665	www.crucibleresearch.com	
Deloro Stellite	314-746-2174	314-746-2385		iwu@stellite.com
Deloro Stellite	613-968-3481	613-966-8269		obell@stellite.com
Diamond Tools + parts GmBh	49 30-85999 477	49 30-85999 478		
Haofeng Ltd	86-779-3055663			imp.exp@ppp.nn.gx.cn
H.C. Starck, Inc.	617-630-5800	617-630-5807	www.hcstakokus.com	jean.mozolic.b@bayer.com
International Specialty Products	973-628-3610	973-628-3016	www.ispcorp.com	
Kennametal Inc.	412-539-5027	412-539-5629	www.kennametal.com	jeff.conn@gfli.com
Lonza, Inc.	201-794-2697	201-794-2515	www.lonza.com	contact.es@lonza.com
M.B.C. Metal Powders	44 121-773-7386	44 121-772-3587		metalpowder@manganese.com
Micro Materials Technology	203-878-2560			
Nanodyne Inc.	908-246-8515	908-246-3155		
OMG Americas	919-544-8090	919-544-7996	www.scm-metals.com	steve.dunmead@emgi.com
OSPREY Metals Ltd.	44-163-9634121	44-163-963-0100	www.ospreymetals.co.uk	powders@ospreymetals.co.uk
OSRAM SYLVANIA INC.	717-268-5000	717-268-5157		vine@osi.sylvania.com
QMP Limited	734-953-0077	734-953-0082	www.qmp-powders.com	
Superior Graphite Company	312-466-2882	312-559-0453	www.graphitesgc.com	
Taiyo Yuden Co. Ltd.			www.yuden.co.jp/	
Teledyne Metalworking Products	256 837-1311	256 722-2280		
UltraFine Powder Technology Inc.	401-769-5600	401-769-5908	www.ultrafinepowder.com	
UM - Union Miniere, Inc	910 844-5614	910 844-9224	www.UM.be	info@UM.be
Xiamen Golden Egret Special Alloy Co.	86-592-6022393	86-592-6022396	www.china-tungsten.com/	gesacmis@public.xm.fj.cn
Valenite Inc.	810 589-6653	810 362-3534	http://members.ncms.org/Valenite.html	

ALGUNS DISTRIBUIDORES DE PÓS PARA METAL DURO – BRASIL

	NOME	ENDEREÇO
1	Durum	Rua William Speers, 274. BR Lapa-Sao Paulo CEP 05065-010.
2	RetMinerals - Repres. de OMG Americas	
3	PM	Rua Pedro Stancato, 110. Campo dos Amarais. Campinas
4	Diambra	
5	AUSBRAND Fabrica de Metal Duro	Rua Oneda, 111. 09895-280 - São Bernardo do Campo - SP
6	Proj. Unilimeted do Brasil - Rep.Kennametal Inc.	Joaquim do almeida 313. Mirandolopis 04050-011 São Paulo
7	Auricchio	
8	Derivata	

	NOME	TELEFONE	FAX	E-MAIL
1	Durum	11- 86 11 091	11- 86 11 091	durum@frontier.com.br
2	RetMinerals - Repres. de OMG Americas	11- 4365-1001/1057		
3	PM	19-246-3538,	19- 2461858	
4	Diambra		11- 576587	
5	AUSBRAND Fabrica de Metal Duro	11 - 759-6277	11- 759-6809	
6	Proj. Unilimeted do Brasil - Rep.Kennametal Inc.	11- 558-52299	11- 5581-1152.	
7	Auricchio	11- 2736499	11- 2150283	
8	Derivata	11- 8149533	11- 8149784	