

André Bittencourt Cabral

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÕES DE
MOLIBDÊNIO, FERRO E CROMO NO COMPORTAMENTO
DE SINTERIZAÇÃO E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO
METAL DURO À BASE DE NÍQUEL**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica da Universidade Federal de
Santa Catarina para obtenção do Grau
de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Márcio
Celso Fredel

Coorientador: Prof. Dr.-Ing. Aloísio
Nelmo Klein

Florianópolis
2014

Cabral, André Bittencourt

Avaliação da influência de adições de molibdênio, ferro e cromo no comportamento de sinterização e nas propriedades mecânicas do metal duro à base de níquel / André Bittencourt Cabral ; orientador, Márcio Celso Fredel ; coorientador, Aloisio Nelmo Klein. - Florianópolis, SC, 2014.
154 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Inclui referências

1. Engenharia Mecânica. 2. Metalurgia do pó. 3. Metal duro. 4. Níquel. 5. Propriedades mecânicas. I. Fredel, Márcio Celso. II. Klein, Aloisio Nelmo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

André Bittencourt Cabral

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÕES DE
MOLIBDÊNIO, FERRO E CROMO NO COMPORTAMENTO
DE SINTERIZAÇÃO E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO
METAL DURO À BASE DE NÍQUEL**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2014.

Prof. Dr. Eng. Armando Albertazzi Gonçalves Júnior
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Banca Examinadora:

Prof. Dr.-Ing. Márcio Celso Fredel
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr.-Ing. Aloísio Nelmo Klein
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr. Eng. Bruno Alexandre Pacheco de
Castro Henriques
Universidade do Minho - Portugal

Prof. Dr.-Ing. Walter Lindolfo
Weingaertner
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Eng. Rolf Bertrand Schroeter
Universidade Federal de Santa Catarina

*Em memória de meu avô
João Gualberto Corrêa Bittencourt*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (POSMEC) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela rica oportunidade de aprendizado e crescimento profissional.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pela disponibilização de equipamentos e recursos para a caracterização microestrutural das amostras.

Ao meu orientador Prof. Márcio Celso Fredel e ao meu coorientador Prof. Aloísio Nelmo Klein, pela confiança, disposição, assistências e orientações, assim também pelo conhecimento transmitido no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colaboradores da Engenharia Mecânica, Eng. Edson Basto, Valtair Fabriciano Garcez e Hélio Irineu José, pelo suporte técnico e auxílios prestados na condução dos experimentos e ensaios.

Agradeço também aos amigos David de Souza Machado, Rafael Santiago Floriani Pereira, Henrique Akira Tajiri, Ramom Ângelo Mezari e Fernando Luiz Peixoto, pela grande amizade, apoio e compartilhamento de informações durante a realização das atividades pertinentes a este trabalho.

Aos demais colegas dos laboratórios CERMAT, LabMat e Vitrocer e a todos os demais amigos e pessoas com os quais mantive contato neste período e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, dividindo conhecimentos e experiências.

Aos meus pais, Roberto e Margareth, aos meus irmãos, Patrícia e Rafael, a minha avó Ester, a minha namorada Daniela e a toda minha família, pelo carinho, atenção e o apoio necessário nesta fase de minha vida.

“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser conhecida”.

Carl Sagan

RESUMO

Ligantes alternativos têm sido extensivamente estudados para substituir, total ou parcialmente, o tradicional ligante de cobalto em metais duros. Entre os ligantes comumente adotados, o níquel tem recebido maior atenção devido aos seus aspectos econômicos e similares propriedades mecânicas. Neste trabalho, duas rotas de processamento foram desenvolvidas, envolvendo níquel na forma de óxido e de pó metálico. Os efeitos de adições de molibdênio, ferro e cromo no comportamento de sinterização e nas propriedades mecânicas de metais duros à base de níquel foram investigados. Os compósitos foram processados por metalurgia do pó convencional. As amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1400 a 1500 °C. Os sinterizados foram caracterizados microestruturalmente e tiveram seus valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura determinados. A composição WC-10Ni desenvolvida apresentou valores de propriedades mecânicas compatíveis com os descritos na literatura. Análises dilatométricas revelaram pequena influência do molibdênio no comportamento de sinterização do metal duro à base de níquel. A adição de ferro e cromo mostrou um deslocamento significativo do início da retração para maiores temperaturas, reduzindo a contribuição da sinterização no estado sólido para a retração total da amostra. A adição combinada de molibdênio, ferro e cromo, também deslocou significativamente o início da retração para temperaturas maiores e indicou maior inibição do crescimento de grão. A presença de carbono em excesso nas composições apresentou forte influência no aumento da densificação. O molibdênio promoveu endurecimento por solução sólida, assim como o ferro e o cromo, mas manteve valores mais elevados de tenacidade à fratura. Dentre as amostras estudadas, as composições WC-9Ni-1Mo e WC-9Ni-0,5Mo-0,5(Fe,Cr) levaram ao melhor compromisso entre o par de propriedades dureza-tenacidade à fratura. Os valores de dureza destes materiais, em torno de 1300 HV10, expressaram-se abaixo do esperado, mas com elevada tenacidade à fratura, potencializando-os para aplicações nos setores de mineração e engenharia civil.

Palavras-chave: Metal duro; Níquel; Propriedades mecânicas; Caracterização microestrutural; Metalurgia do pó.

ABSTRACT

Alternative binders have been extensively studied to replace, totally or partially, the traditional cobalt binder in cemented carbides. Among the commonly adopted binders, nickel has received the most attention due to its economic aspects and comparable mechanical properties. In this work, two processing routes have been developed, involving nickel oxide and metallic nickel powder. The effects of Mo and Fe-Cr pre-alloyed additions on sintering behavior and mechanical properties of Ni-based cemented carbides were investigated. The composites were processed by conventional powder metallurgy. The samples were sintered at temperatures ranging from 1400 to 1500 °C. Sintered compacts were characterized microstructurally and had their Vickers hardness and fracture toughness determined. The WC-10Ni composition presented values of mechanical properties compatible with those described in literature. Dilatometric analyses revealed little influence of molybdenum on the sintering behavior of nickel-based cemented carbide. The addition of iron and chromium showed a significant shift in the onset of shrinkage for higher temperatures, decreasing the contribution of solid state sintering to the total shrinkage of the sample. The combined addition of molybdenum, iron and chromium, also significantly shifted the onset of shrinkage for higher temperatures and showed greater inhibition of grain growth. High carbon contents had a strong influence on increasing densification. Molybdenum promoted solid solution strengthening, as well as iron and chromium, but molybdenum also maintained higher values of fracture toughness. Among the samples studied, the WC-9Ni-1Mo and WC-9Ni-0,5Mo-0,5(Fe,Cr) compositions led to the better relation between hardness and toughness fracture. The hardness of these materials, around 1300 HV10, was lower than expected, but high fracture toughness was achieved, showing potential for applications in mining and civil engineering sectors.

Keywords: Cemented carbide; Nickel; Mechanical properties; Microstructural characterization; Powder metallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ferramentas e componentes de metal duro.....	28
Figura 2 - Microestrutura de metal duro.	29
Figura 3 - Seção vertical do diagrama de fases W-Co-C, calculado para 10% em massa de Co. Os pontos denotados por a e b definem, respectivamente, os teores mínimo e máximo de carbono para ligas da região bifásica WC+CFC, após a solidificação de equilíbrio.	34
Figura 4 - Seção vertical do diagrama de fases W-Ni-C, calculado para 10% em massa de Ni. Os pontos denotados por a e b definem, respectivamente, os teores mínimo e máximo de carbono para ligas da região bifásica WC+CFC, após a solidificação de equilíbrio.	36
Figura 5 - Seção vertical do diagrama de fases W-Fe-C, calculado para 10% em massa de Fe. Os pontos denotados por a e b definem, respectivamente, os teores mínimo e máximo de carbono para ligas da região bifásica WC+CFC, após a solidificação de equilíbrio.	38
Figura 6 - Fluxograma da produção de metais duros.	45
Figura 7 - Moinho de bolas cilíndrico rotativo.....	47
Figura 8 - Moinho planetário de bolas Retsch.....	49
Figura 9 - Evolução microestrutural na sinterização com presença de fase líquida.	57
Figura 10 - Energias interfaciais e ângulo de contato.	60
Figura 11 - Espalhamento do líquido sobre a superfície sólida, governado pela redução da energia interfacial global.	61
Figura 12 - Crescimento de grãos: a) normal e b) anormal.	65
Figura 13 - Microestrutura de metal duro e fases presentes.	67
Figura 14 - Influência do teor de carbono nas propriedades mecânicas de um metal duro WC-10Co.	70
Figura 15 - Influências do tamanho de grão em propriedades de metais duros.	73
Figura 16 - Dureza (HV), resistência à ruptura por flexão (TRS) e tenacidade à fratura (K_{IC}) em função do livre caminho médio (L_{β}), em WC-Co.	75
Figura 17 - Pó de carbeto de tungstênio.	78
Figura 18 - Pó de níquel.	79
Figura 19 - Pó de molibdênio.	80
Figura 20 - Pó pré-ligado de ferro-cromo.	81
Figura 21 - Pó de grafite.....	81

Figura 22 - Diagrama da metodologia experimental.....	82
Figura 23 - Pó de óxido de níquel cominuído.	85
Figura 24 - Vaso e esferas de moagem.	86
Figura 25 - Moinho planetário de bolas Retsch PM100.....	87
Figura 26 - Ciclo térmico de <i>dewaxing</i> , redução e pré-sinterização para as composições 1, 3, 4 e 5.	88
Figura 27 - Ciclo térmico de <i>dewaxing</i> e pré-sinterização para as composições 2, 6, 7, 8, 8.1 e 8.2.	89
Figura 28 - Ciclo térmico de sinterização para as composições 1, 3, 4 e 5.....	90
Figura 29 - Forno de sinterização Gero HTK 8MO.....	91
Figura 30 - Ciclos térmicos de sinterização para as composições 2, 6, 7, 8, 8.1 e 8.2.....	92
Figura 31 - Dilatômetro Netzsch DIL 402 C.	93
Figura 32 - Distribuição de pós para a composição 1, após 2 h de moagem e mistura: a) aumento de 250x e b) aumento de 1000x.....	98
Figura 33 - Distribuição de pós para a composição 1, após 6 h de moagem e mistura: a) aumento de 250x e b) aumento de 1000x.....	99
Figura 34 - Distribuição de pós para a composição 1, após 12 h de moagem e mistura: a) aumento de 250x e b) aumento de 1000x.....	100
Figura 35 - Distribuição de pós para a composição 2, após 12 h de moagem e mistura.	101
Figura 36 - Pó de WC: a) antes da moagem e b) após 12 h de moagem.	102
Figura 37 - Histograma de distribuição de frequência do tamanho de partícula de WC inicial.....	103
Figura 38 - Histograma de distribuição de frequência do tamanho de partícula de WC após 12 h de moagem.....	104
Figura 39 - Curva de compressibilidade para a composição 1.....	104
Figura 40 - Curva de compressibilidade para a composição 2.....	105
Figura 41 - Curvas dilatométricas das composições WC-Co, 2, 6, 7 e 8.	106
Figura 42 - Curvas dilatométricas das composições 8, 8.1 e 8.2.	109
Figura 43 - Porosidade residual da amostra 2 (aumento de 100x, sem ataque).....	113
Figura 44 - Porosidade residual da amostra 7 (aumento de 100x, sem ataque).....	114

Figura 45 - Porosidade residual da amostra 3 (aumento de 100x, sem ataque).	115
Figura 46 - Porosidade residual da amostra 6 (aumento de 100x, sem ataque).	116
Figura 47 - Microestrutura da amostra 1 (imagem por elétrons secundários – ataque: reagente Murakami).	118
Figura 48 - Microestrutura da amostra 8 (imagem por elétrons retroespalhados – ataque: reagente Murakami).	118
Figura 49 - Microestrutura da amostra 2 (imagem por elétrons secundários – ataque: reagente Murakami).	119
Figura 50 - Tamanho médio de grão determinado para amostras das rotas 1 e 2.	120
Figura 51 - Tamanho médio de grão determinado para as amostras 8, 8.1 e 8.2.	121
Figura 52 - Indentação Vickers na amostra 2 (WC-10Ni).....	124
Figura 53 - Indentação Vickers na amostra 6 (WC-9Ni-1Mo) (aumento de 200x).	125
Figura 54 - Comparativo de dureza para a amostra 2.	126
Figura 55 - Propriedades mecânicas das amostras 3 a 8.2.	127
Figura 56 - Comparativo de propriedades mecânicas para as amostras 6, 8 e 8.1.	128
Figura 57 – Faixas de dureza previstas para metais duros à base de cobalto.	129
Figura 58 - Gráfico Tenacidade à fratura <i>versus</i> Teor de ligante para metais duros convencionais (WC-Co).....	130
Figura 59 - Campos de aplicações de metais duros convencionais (WC-Co).	131
Figura 60 - Ciclo térmico empregado para a redução dos óxidos.	151
Figura 61 - Microestrutura da amostra WC-10Ni, produzida pela rota alternativa.	152
Figura 62 – Fase intermetálica η identificada em microestrutura da amostra WC-10Ni, produzida pela rota alternativa.	153
Figura 63 - Indentação Vickers na amostra produzida pela rota alternativa (aumento de 200x).	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Molhabilidade e trabalho de adesão entre carbetos e fases líquidas formadas por níquel, cobalto ou ferro.....	62
Tabela 2 - Composição química do pó pré-ligado de ferro-cromo.....	80
Tabela 3 - Composições planejadas para a produção dos metais duros.	84
Tabela 4 – Tamanho médio de partícula de WC, inicial e após 12 h de moagem.	103
Tabela 5 - Densidades a verde para as composições 1, 3, 4 e 5 (pressão de compactação de 175 MPa).....	105
Tabela 6 - Densidades a verde para as composições 2, 6, 7, 8, 8.1 e 8.2 (pressão de compactação de 175 MPa).....	106
Tabela 7 - Valores de retração linear para as composições da rota 2..	110
Tabela 8 - Perda de massa das amostras da rota 2.....	111
Tabela 9 - Valores de retração linear para as composições da rota 1..	111
Tabela 10 - Perda de massa das amostras da rota 1.....	112
Tabela 11 - Tipo de porosidade e percentual de porosidade residual nos sinterizados.....	113
Tabela 12 - Valores determinados para os parâmetros microestruturais \bar{d}_{wc} , L_{β} e C.....	122
Tabela 13 - Densidade das amostras sinterizadas.....	122
Tabela 14 - Propriedades mecânicas dos sinterizados.....	123
Tabela 15 - Valores de dureza e tenacidade à fratura da amostra produzida pela rota alternativa.	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Agente Controlador de Processo
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CERMAT	Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos
CFC	Cúbica de face centrada
Com.	Comércio
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
Exp.	Exportadora
hc	Hexagonal compacta
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i>
HRA	<i>Hardness Rockwell A</i>
HV	<i>Hardness Vickers</i>
Imp.	Importadora
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LabMat	Laboratório Interdisciplinar de Materiais
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LCME	Laboratório de Central de Microscopia Eletrônica
LMP	Laboratório de Mecânica de Precisão
LPM	Laboratório de Propriedades Mecânicas
Ltd.	<i>Limited</i>
Ltda.	Limitada
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PAS	<i>Plasma Activated Sintering</i>
PECS	<i>Pulsed Electrical Current Sintering</i>
POSMEC	Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
TRS	<i>Transverse Rupture Strength</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVO GERAL	26
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	METAIS DUROS	27
2.1.1	Conceituação geral	27
2.1.2	Fase de alta dureza e fase ligante	28
2.1.3	Fase de alta dureza	30
2.1.4	Fase ligante	31
2.1.5	Equilíbrio de fases em metais duros	33
2.1.6	Desenvolvimento histórico e tendências	40
2.1.7	Aplicações e Classificações	41
2.1.8	Aspectos econômicos	43
2.2	PROCESSAMENTO DE METAIS DUROS	44
2.2.1	Seleção dos pós precursores	45
2.2.2	Mistura e moagem	46
2.2.3	Granulação	49
2.2.4	Compactação	50
2.2.5	Remoção do ligante (<i>Dewaxing</i>)	51
2.2.6	Pré-sinterização	52
2.2.7	Sinterização	53
2.3	COMPORTAMENTO DOS METAIS DUROS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO	57
2.3.1	Sinterização no estado sólido	57
2.3.2	Sinterização na presença de fase líquida	59
2.4	INFLUÊNCIAS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DOS ASPECTOS MICROESTRUTURAIS NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE METAIS DUROS	66
2.4.1	Composição química	67
2.4.2	Teor de ligante	69
2.4.3	Carbetos refratários cúbicos	69
2.4.4	Grafita	70
2.4.5	Fase intermetálica η	71
2.4.6	Porosidade residual	71
2.4.7	Parâmetros microestruturais	72
3	MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	77
3.1	MATERIAIS	77
3.1.1	Carbeto de tungstênio	78
3.1.2	Níquel	78
3.1.3	Carbonato de níquel (NiCO_3)	79

3.1.4	Molibdênio.....	79
3.1.5	Ferro-cromo	80
3.1.6	Carbono	81
3.1.7	Parafina	82
3.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	82
3.2.1	Formulações de composições	83
3.2.2	Rota de processamento	84
3.2.3	Ensaio e análises	93
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	97
4.1	ROTA DE PROCESSAMENTO	97
4.1.1	Moagem e mistura dos pós	97
4.1.2	Compactação	104
4.2	ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES	106
4.2.1	Análise dilatométrica	106
4.2.2	Sinterização das amostras da rota 1 (1, 3, 4 e 5)	111
4.2.3	Caracterizações microestruturais.....	112
4.2.4	Caracterizações de propriedades físicas e mecânicas..	122
5	CONCLUSÕES	133
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
	REFERÊNCIAS	137
	APÊNDICE A – ESTUDO DE CASO	151

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de aumento da qualidade dos materiais de alta dureza, como imposição do mercado globalizado, visa melhores desempenhos para componentes e ferramentas nas mais diversas aplicações, onde as solicitações mecânicas podem ser bastante complexas.

Os materiais compósitos denominados metais duros, compõem uma classe de materiais de alta dureza que apresenta uma combinação única de elevada dureza e boa tenacidade à fratura, proporcionando grande versatilidade para aplicações na engenharia. Tal característica faz com que este compósito represente, atualmente, cerca de 75% do mercado de ferramentas de corte, com um volume anual de vendas de componentes e ferramentas avaliado em mais de 20 bilhões de euros por ano (ISHIDA; MORIGUCHI; IKEGAYA, 2011; EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION, 2013).

Produzidos exclusivamente via metalurgia do pó, os metais duros são constituídos por uma fase de alta dureza (predominantemente formada de carбето de tungstênio, responsável pela alta dureza e resistência ao desgaste) e uma fase ligante (normalmente composta por cobalto, que confere maior tenacidade à fratura ao compósito).

O cobalto apresenta diversas vantagens quanto ao seu uso, como permitir menores temperaturas de sinterização, manter em solução elevados teores de tungstênio e apresentar ótima molhabilidade no carбето, promovendo uma alta densificação nos metais duros durante a sinterização.

No entanto, considerações estratégicas e econômicas têm motivado a busca por novas alternativas ao cobalto, culminando na sua substituição total ou parcial por outros elementos (como o ferro e o níquel ou, ainda, associações destes elementos). O níquel, devido aos seus aspectos econômicos e propriedades mecânicas comparáveis às do cobalto, tem recebido maior atenção. Mas, de acordo com Penrice (1987), a substituição do cobalto por níquel resulta em queda de dureza, embora acompanhada de aumento na tenacidade à fratura.

Devido a este fato, muitas vezes faz-se uso da adição de elementos que promovam o endurecimento do níquel por solução sólida, atribuindo-lhe melhores propriedades. Efeitos da adição de elementos ao níquel têm sido estudados, em metais duros, geralmente empregando elementos já bem sucedidos em ligas de níquel comerciais, como alumínio, cromo e molibdênio, observando-se resultados positivos para dureza, tenacidade à fratura, resistência à corrosão, resistência à

oxidação, entre outras propriedades (TRACEY, 1992; ALMOND; ROEBUCK, 1988; CHEBURAEVA et al., 1992; PENRICE, 1987; ROEBUCK; BENNETT; ALMOND, 1986).

Com base no exposto, este trabalho busca o desenvolvimento de metais duros à base de níquel (WC-Ni), investigando as influências das adições dos elementos molibdênio, ferro e cromo no seu comportamento de sinterização e nas suas propriedades mecânicas, de modo a proporcionar novas informações às áreas de processamento e fabricação em engenharia mecânica.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as influências de adições de molibdênio, ferro e cromo no comportamento de sinterização e nas propriedades mecânicas de metais duros à base de níquel, desenvolvidos via metalurgia do pó.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Formular composições de metais duros à base de níquel, com substituições parciais de níquel por molibdênio, ferro e cromo, e investigar as influências da adição destes elementos no comportamento de sinterização das amostras produzidas;

- Desenvolver a rota de processamento para as composições formuladas e definir valores para os parâmetros nela envolvidos;

- Realizar a caracterização microestrutural dos sinterizados, através da identificação das fases presentes e da mensuração dos aspectos microestruturais (tamanho de grão, livre caminho médio e contiguidade);

- Realizar a caracterização mecânica dos sinterizados, através da determinação dos valores de dureza e tenacidade à fratura;

- Comparar os resultados obtidos com metais duros convencionais (WC-Co) e à base de níquel, encontrados na literatura, que apresentem tamanho de grão e percentuais de fase ligante semelhantes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 METAIS DUROS

2.1.1 Conceituação geral

Metais duros (também chamados de carbetos cementados) são materiais compósitos, produzidos por metalurgia do pó, que permitem uma combinação única de dureza, tenacidade, módulo de elasticidade e resistência à compressão, tornando-os indispensáveis para uma grande variedade de aplicações industriais e científicas (VISWANADHAM; LINDQUIST, 1987).

Esta classe de materiais sinterizados alcança tipicamente densidade próxima à densidade teórica, através do processo de sinterização com presença de fase líquida, que deve ser cuidadosamente controlado para obter-se a microestrutura e a composição química desejadas (HALE, 1998).

Os metais duros geralmente consistem de uma fase de alta dureza, onde se aplicam principalmente partículas de carbetos (como WC, TiC, TaC, NbC, Cr₃C₂, Mo₂C), envolvida por uma fase ligante metálica e tenaz, podendo ser formada por cobalto, níquel, ferro, cromo, molibdênio, alumínio ou ainda uma associação destes elementos. Por consequência, o comportamento mecânico dos metais duros depende dos efeitos combinados destas fases (SANTOS, 1990; LIU et al., 2006).

Assim, os metais duros combinam alta dureza e alta resistência ao desgaste, propiciadas pelos carbetos, com suficiente tenacidade à fratura e resistência ao choque térmico, promovidas pela fase ligante (OGWU; DAVIES, 1992).

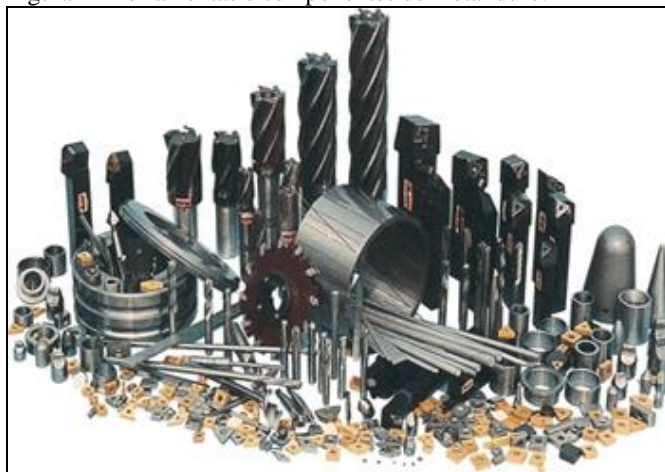
Metais duros chamados convencionais apresentam cobalto como fase ligante, geralmente na faixa de 3 a 30% em massa do compósito, e carbeto de tungstênio como fase de alta dureza, com tamanhos de grãos que podem variar desde níveis submicrométricos até poucos micrometros (LEI; WU, 2009).

Como alternativas ao metal duro convencional, existem metais duros bem instituídos, como os metais duros à base de níquel e os chamados *cermets* (TiC/TiN-Co,Ni), tendo apresentado excelentes resultados de dureza, tenacidade e resistência à oxidação (TRACEY, 1992). Mais recentemente, bons resultados também têm sido alcançados empregando-se aços inoxidáveis como fase ligante nos metais duros (FERNANDES; SENOS, 2011).

Além disto, ferramentas de metais duros também podem receber revestimentos de outros materiais (via *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*) ou *PVD* (*Physical Vapor Deposition*)), que apresentam elevada resistência ao desgaste e lhes proporcionam uma vida ainda mais longa, como revestimentos de TiC, TiN, Ti(C,N), (Ti,Al)N, Al₂O₃ e diamante policristalino (KÖNIG; KLOCKE, 2002).

Um aspecto que torna os metais duros muito importantes é o potencial de permitirem grande variação de composição e proporção de fases, resultando em propriedades físicas e químicas capazes de atender a muitas aplicações de engenharia (figura 1), podendo conferir alta resistência ao desgaste, à deformação, à fratura, à corrosão e à oxidação (SANDVIK HARD MATERIALS, 2011).

Figura 1 - Ferramentas e componentes de metal duro.



Fonte: Witeam Commercial Limited (2012).

2.1.2 Fase de alta dureza e fase ligante

As propriedades da fase de alta dureza e da fase ligante, além da interação entre estas durante o processo de sinterização, têm influência direta nas propriedades finais do compósito. A fase ligante, exposta na figura 2, apresenta-se como uma fase contínua (envolvendo as partículas da fase dura), sendo formada por uma solução sólida, a partir da dissolução de elementos da fase dura e de aditivos no metal precursor da fase ligante (SANTOS, 1990).

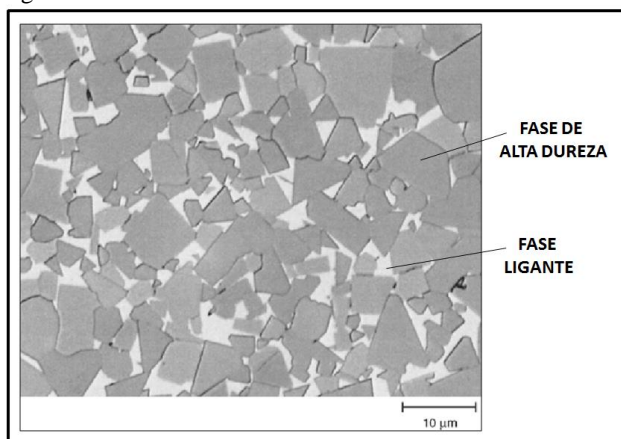
A adição de outros elementos é prática comum, normalmente na forma de carbetos, visando sua incorporação à fase ligante e promovendo a alteração de determinada(s) propriedade(s), buscando atender às exigências da aplicação pretendida.

As propriedades finais da fase ligante, portanto, são obtidas pela formação *in situ* de uma solução sólida, a partir do metal básico adicionado, dos carbetos presentes, do teor de carbono e das condições de produção. Assim, não se pode esperar que o ligante se comporte como o metal inicialmente inserido na mistura, devendo-se estar atento para prever e avaliar a influência de cada elemento no estabelecimento das propriedades finais da fase ligante e, por consequência, do metal duro (SANTOS, 1990).

As características que as partículas da fase de alta dureza devem apresentar são: alta dureza, alta resistência ao desgaste, alta resistência à corrosão, alta resistência à oxidação e a menor fragilidade possível (embora todas sejam relativamente frágeis) (UPADHYAYA, 1998).

Por outro lado, para a fase ligante, deseja-se que esta apresente: dureza relativamente elevada, elevada tenacidade, elevada resistência à corrosão, elevada resistência à oxidação, apreciável resistência ao desgaste, ter solubilidade apreciável pelos carbetos, formar fase líquida na temperatura de sinterização, possuir elevada molhabilidade pela fase dura, possibilidade de ser transformada em pó bastante fino (inferior a 1,5 μm) e, de preferência, ter baixo custo (KLEIN, 2004).

Figura 2 - Microestrutura de metal duro.



Fonte: Adaptado de Santhanam (2004).

2.1.3 Fase de alta dureza

Os carbeto constituem a fase de alta dureza dos metais duros e, como dito anteriormente, são responsáveis pela dureza e resistência ao desgaste destes compósitos.

O carbeto de tungstênio predomina entre os carbeto empregados em metais duros, tendo apreciável solubilidade nos ligantes comumente empregados.

A alta dureza do WC resulta do fato de que o átomo de carbono possui um raio atômico bem menor do que o átomo de tungstênio, alojando-se nos interstícios de sua rede cristalina e, por consequência, proporcionando tal característica (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

Nos chamados *cermets* (cerâmico + metal), a fase dura é representada pelo carbeto de titânio (TiC) e pelo nitreto de titânio (TiN).

Ainda, existem metais duros em que a fase dura é constituída por carbeto de cromo (Cr_3C_2), normalmente ligado por uma solução sólida à base de níquel (KLIMENKO, 1964).

Em todos os casos anteriormente citados, também é comum a adição de outros carbeto, buscando propriedades mais específicas, como TiC, TaC, Mo_2C , NbC, ZrC, VC, Cr_3C_2 , entre outros.

A seguir, são citadas maiores informações sobre o carbeto de tungstênio.

2.1.3.1 Carbeto de tungstênio

O carbeto de tungstênio WC pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas (como a scheelita (CaWO_4) e a wolframita ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) e por diferentes processos. A maior parte deste material é obtida pelo método convencional de carbonetação direta do pó de tungstênio, na faixa de temperaturas de 1400 a 2000 °C, sob vácuo ou atmosfera de hidrogênio (UPADHYAYA, 1998).

No sistema binário W-C, os carbeto são estabelecidos em três formas estequiométricas: W_2C , WC e WC_{1-x} (UPADHYAYA, 1998).

O carbeto de tungstênio WC é o composto mais estável entre as estequiometrias citadas, apresentando uma estrutura cristalina hexagonal simples que lhe confere anisotropia, principalmente na dureza e nos coeficientes de dilatação térmica, podendo apresentar valores bastante distintos para estas propriedades, dependendo da direção cristalográfica considerada (SANTOS, 1990).

Segundo Santos (1990), a orientação aleatória dos cristais e suas reduzidas dimensões fazem com que as discrepâncias referidas atenuem-se, originando no metal duro propriedades intermediárias.

O carbeto de tungstênio apresenta boa resistência ao desgaste e elevada dureza (entre 1000 e 2500 HV), sendo um material frágil (HAN; MECHOLSKY, 1991).

Apesar do WC apresentar, em temperatura ambiente, dureza menor que os outros carbetos de metais de transição, a partir de 380 °C já mostra dureza superior, em virtude de sua maior estabilidade térmica quando comparado aos demais (WESTBROOK, 1957 apud SANTOS, 1990).

Além disto, o WC apresenta elevada temperatura de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica, elevado módulo de elasticidade e a maior condutividade térmica entre os carbetos intersticiais (PINTO, 2008).

Em decorrência de sua estabilidade térmica e elevadas propriedades mecânicas, o WC é largamente empregado na produção de compósitos dirigidos a aplicações que exijam elevada resistência ao desgaste (ZHENGUI; STIGLICH; SUDARSHAN, 1998 apud TORRES, 2009).

2.1.4 Fase ligante

O cobalto é o elemento mais empregado para constituir a fase ligante dos metais duros. Os compósitos WC-Co apresentam uma combinação muito favorável entre suas fases, acarretando em propriedades mecânicas que atuam como referência aos demais compósitos à base de WC (MARQUES, 2010).

No entanto, considerações estratégicas e econômicas motivaram a busca por novas alternativas, culminando na substituição total ou parcial do cobalto pelos elementos ferro e/ou níquel (UPADHYAYA, 1998). Além disto, outros elementos também têm sido adicionados, com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas, como o cromo, o molibdênio, o alumínio, o silício, entre outros (TRACEY, 1992; ALMOND; ROEBUCK, 1988; ROEBUCK; BENNETT; ALMOND, 1986; SANTOS, 1990).

Uma alternativa bastante estudada recentemente, com bons resultados, tem sido a substituição do cobalto por aços inoxidáveis (FERNANDES; SENOS; VIEIRA, 2009).

A seguir, é dada ênfase aos elementos cobalto e níquel, e suas ligas, como constituintes da fase ligante de metais duros.

2.1.4.1 Cobalto

O cobalto pode apresentar duas transformações alotrópicas. Uma com estrutura hexagonal compacta (HC), estável em temperaturas abaixo de 400 °C, e outra com estrutura cúbica de face centrada (CFC), estável em temperaturas mais altas. Nos metais duros, a fase ligante à base de cobalto apresenta-se com a estrutura CFC, estabilizada pela dissolução dos elementos tungstênio e carbono (UPADHYAYA, 1998).

No processamento de metais duros, o cobalto é normalmente introduzido na forma de partículas com granulometria inferior a 1,5 µm, podendo estar na forma de pó metálico ou de óxido. No segundo caso, é necessária uma etapa para redução deste óxido em cobalto metálico. No entanto, as melhores qualidades de metais duros são obtidas quando o cobalto é introduzido na forma de pó metálico (BROOKES, 1972 apud SANTOS, 1990).

De acordo com Penrice (1987), a aparente superioridade do cobalto, em relação aos outros ligantes, é creditada às suas melhores características de cominuição na etapa de moagem, à molhabilidade superior no WC e às suas excelentes propriedades mecânicas.

2.1.4.2 Níquel

O níquel tem se mostrado como a melhor alternativa como substituto do cobalto para constituir a fase ligante. Sua estrutura (cúbica de face centrada - CFC) e propriedades são muito similares, apresentando também uma molhabilidade muito boa no WC (TRACEY, 1992).

Além disto, o níquel proporciona excelente resistência à corrosão e à oxidação aos metais duros, embora a dureza destes compósitos seja inferior à dureza do WC-Co. No entanto, as propriedades mecânicas dos metais duros à base de níquel são capazes de superar as dos WC-Co, através da adição de elementos como cromo, molibdênio e alumínio (ALMOND; ROEBUCK, 1988).

Geralmente, os estudos envolvendo fases ligantes à base de níquel concentram-se em composições que já tenham se revelado bem sucedidas em outras aplicações, como as chamadas superligas de níquel (endurecidas pela precipitação de intermetálicos) e as ligas *Hastelloy* contendo cromo e molibdênio (ALMOND; ROEBUCK, 1988).

Alguns autores (DAWIHL, 1955 apud UPADHYAYA, 1998; SANTOS, 1990) mostraram que, no processamento de WC-Ni, o níquel pode ser introduzido também na forma de óxido (com posterior etapa de redução), atribuindo-lhe excelente cominuição durante a moagem.

Laptev, Sverdel e Yurchuk (1989) investigaram o uso de óxido de níquel para o desenvolvimento de *cermets* (TiC-Ni), obtendo melhores propriedades mecânicas e operacionais para estes materiais.

Desenvolvendo metais duros à base de níquel, Sverdel et al. (1994) compararam o uso de óxido de níquel com o de níquel na forma de pó metálico. Seus experimentos mostraram que o uso de óxido de níquel é preferível para ligas com baixo e alto teor de fase ligante, enquanto o uso de níquel na forma de pó metálico trouxe maior êxito em ligas com teores intermediários de fase ligante.

De acordo com Tracey (1992), o níquel está bem estabelecido como substituto do cobalto, tendo a ampliação de seu uso favorecida por uma gama variada de pós disponível no mercado e uma riqueza de informações acessíveis na literatura.

2.1.5 Equilíbrio de fases em metais duros

O conhecimento e a interpretação dos diagramas de fases mostram-se como ferramentas indispensáveis no desenvolvimento de compósitos à base de WC, permitindo, por exemplo, a identificação de reações eutéticas e, mediante uma composição pré-estabelecida, das fases formadas no resfriamento a partir de uma temperatura de sinterização definida. O WC e o metal precursor da fase ligante constituem sistemas eutéticos, sendo que, na produção de metais duros, a temperatura de sinterização adotada é superior à temperatura eutética (FERNANDES; SENOS, 2011).

Durante a sinterização, as peças de metal duro são densificadas pela formação de fase líquida, de modo que a temperatura de sinterização deve ser alta o suficiente para que pelo menos uma fase do sistema encontre-se no estado líquido. A quantidade relativamente alta de carbeta em solução também favorece a densificação pelos processos de solução-precipitação (mencionados adiante), contribuindo para a obtenção da microestrutura desejada. Além disto, combinações de valores mais elevados de dureza e resistência à ruptura por flexão são conseguidas quando evitada a precipitação de fases como a grafita e o carbeta M_6C (fase intermetálica, de caráter frágil) (FERNANDES; SENOS, 2011).

O carbeto M_6C , mostrado nos diagramas a seguir e melhor descrito mais adiante, apresenta muitos isomorfos, contendo pelo menos dois tipos de átomos metálicos, como os carbetos ternários Co_3W_3C , Co_2W_4C , Ni_2W_4C , Fe_3W_3C , Fe_4W_2C , entre tantos outros.

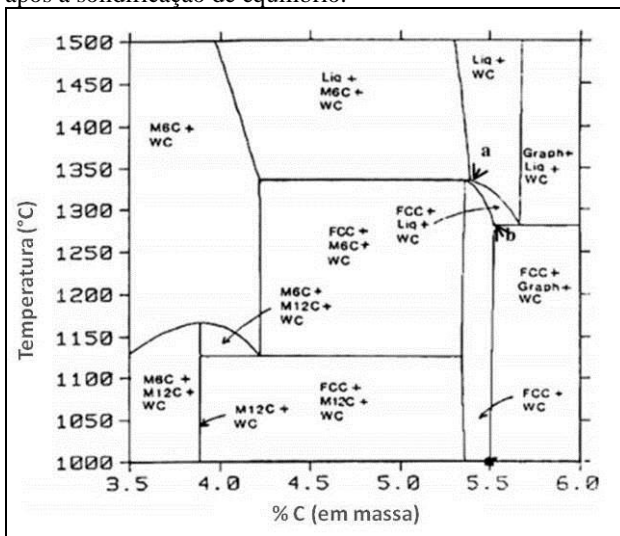
2.1.5.1 Sistema W-Co-C

Como o sistema mais importante para a produção de metais duros, no século passado, o sistema W-Co-C foi centro de numerosas investigações que buscaram estabelecer as possíveis formações de fases, com base em experimentos e cálculos termodinâmicos (UPADHYAYA, 1998).

A temperatura do ponto de fusão do cobalto é de 1495 °C, porém, este forma um eutético ternário com o tungstênio e o carbono na temperatura de 1275 °C (EKERMAN, 1981).

Guillermet (1989b) reportou uma seção vertical do diagrama de fases W-Co-C (figura 3), calculado para 10% em massa de cobalto.

Figura 3 - Seção vertical do diagrama de fases W-Co-C, calculado para 10% em massa de Co. Os pontos denotados por **a** e **b** definem, respectivamente, os teores mínimo e máximo de carbono para ligas da região bifásica WC+CFC, após a solidificação de equilíbrio.



Fonte: Guillermet (1989b).

Na seção representada, evidencia-se a região bifásica WC+CFC, limitada por uma estreita faixa de valores para o teor de carbono, de 5,38 a 5,54% em massa. Considerando a composição estequiométrica (WC-10Co, apresentando 5,52% em massa de C), verifica-se que, nas temperaturas de sinterização, esta se encontra na região WC+líquido. No entanto, após o resfriamento, passa a situar-se na região bifásica WC+CFC. Um pequeno excesso de 0,05% em massa de carbono na composição é suficiente para causar precipitação de grafita durante o resfriamento (GUILLERMET, 1989b). Considerando tal dado e sabendo-se que a reação de carbono com oxigênio durante a sinterização é praticamente inevitável, é frequente a adição de carbono à mistura WC-Co para se obter as fases desejadas no produto final (PETERSSON, 2004).

Guillermet (1989b) observou também que, com o aumento do teor de cobalto, aumenta-se consideravelmente a largura da região bifásica WC+CFC, ou seja, amplia-se a faixa de valores para o teor favorável de carbono.

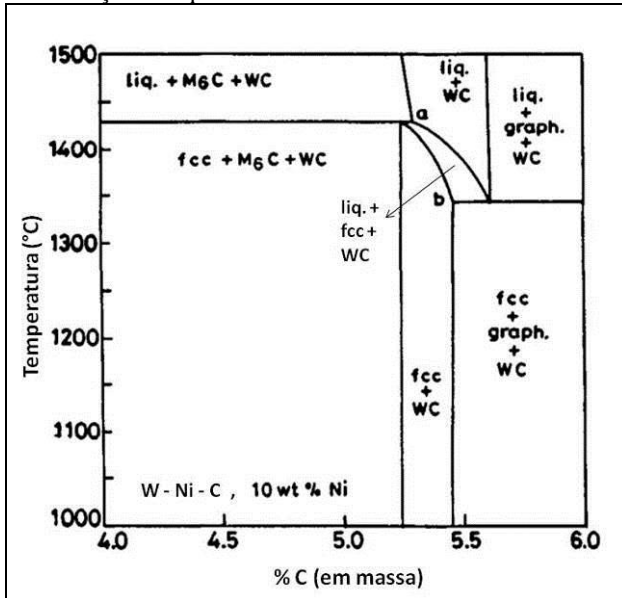
A solubilidade do WC no cobalto é alta, mas com forte dependência da temperatura. A solubilidade do tungstênio no cobalto aumenta com a redução do teor de carbono, podendo atingir valores de 2 a 15%, em 1250 °C (EXNER, 1979 apud TRACEY, 1992; RUDIGER, 1971 apud TRACEY, 1992). Com respeito à solubilidade sólida do carbono na fase ligante, é mencionada uma faixa típica de zero a 0,2% em massa, em elevadas temperaturas, com os valores mais altos relativos a baixos teores de tungstênio. Solubilidades sólidas de tungstênio e carbono em cobalto relacionam-se de forma inversa (TRACEY, 1992).

2.1.5.2 Sistema W-Ni-C

Embora a temperatura do ponto de fusão do níquel (1455 °C) seja inferior à do cobalto (1495 °C), a temperatura do eutético ternário que forma com o tungstênio e o carbono é superior (1342 °C), exigindo tempo e temperatura maiores para o alcance de uma elevada densificação. Tal fato leva a uma maior tendência em reter carbono proveniente do ambiente de sinterização, precipitando-o na forma de grafita. Ademais, a alta pressão de vapor do níquel (cerca de dez vezes superior à do cobalto) na temperatura de sinterização, causa considerável perda da fase ligante, podendo atingir valores até acima de 10% de sua massa, sendo necessário o controle da pressão de trabalho (EKERMAN, 1981).

Na figura 4, é representada uma seção vertical do diagrama de fases W-Ni-C, correspondente a 10% em massa de Ni, calculado termodinamicamente por Guillermet (1989a).

Figura 4 - Seção vertical do diagrama de fases W-Ni-C, calculado para 10% em massa de Ni. Os pontos denotados por **a** e **b** definem, respectivamente, os teores mínimo e máximo de carbono para ligas da região bifásica WC+CFC, após a solidificação de equilíbrio.



Fonte: Guillermet (1989a).

Comparando o diagrama de fase W-Ni-C com o mostrado para o sistema W-Co-C, são percebidas as consequências da substituição total do cobalto pelo níquel. É possível visualizar que a largura da região bifásica WC+CFC mostra-se essencialmente inalterada, mas a faixa de teores de carbono para sua formação desloca-se para valores menores. Verifica-se também que tal substituição implicou em um apreciável aumento das temperaturas de equilíbrio dos pontos eutético e peritético (GUILLERMET, 1989a).

Nas temperaturas de sinterização, a composição estequiométrica (WC-10Ni, apresentando 5,52% em massa de C) encontra-se na região WC+líquido, porém, ao resfriar-se, há precipitação de grafita (FERNANDES; SENOS, 2011). Apesar disto, de acordo com Ekerman

(1981) e Gurland (1952 apud TRACEY, 1992), o teor de carbono que leva a valores ótimos de resistência à ruptura por flexão em WC-Ni é de 6,05%, enquanto em WC-Co, este valor é de 6,12%.

A solubilidade do tungstênio no níquel tem sido citada como ligeiramente maior do que a no cobalto (EKERMAN, 1981; TAKEDA, 1936 apud TRACEY, 1992; CHAPOROVA, 1964 apud TRACEY, 1992). Em temperatura ambiente, a solubilidade do tungstênio no níquel é de 5,4% em massa, enquanto no cobalto, de 3,5% em massa. Esta diferença na solubilidade conduz a um aumento de volume considerável da fase ligante (TAKEDA, 1936 apud TRACEY, 1992). Estes valores de solubilidade apresentam-se cerca de três vezes maiores em temperaturas próximas do ponto eutético (TRACEY, 1992).

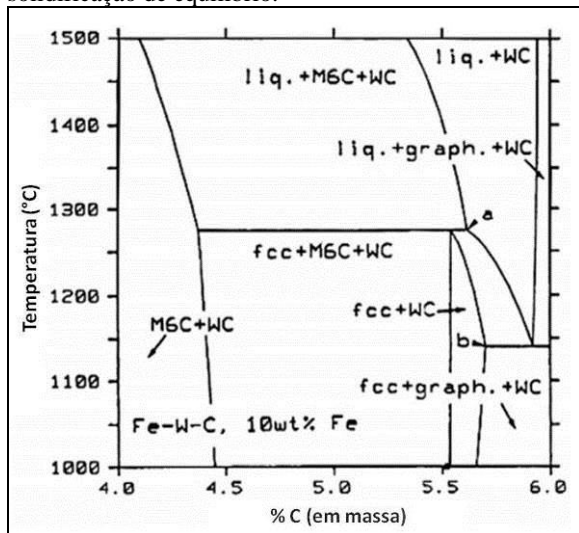
Segundo Chaporova (1964 apud TRACEY, 1992), as solubilidades do tungstênio e do carbono no níquel parecem variar de forma independente, embora teores mais baixos de carbono estejam associados a teores mais elevados de tungstênio em solução (em WC-Ni).

2.1.5.3 Sistemas contendo outros elementos, como ferro, cromo e molibdênio

Nos metais duros, a substituição total do cobalto pelo ferro resulta em propriedades mecânicas inferiores. No sistema W-Fe-C, o ferro dissolve uma quantidade muito menor de WC na temperatura eutética de 1143 °C, quando comparado ao cobalto na temperatura eutética de 1275 °C (UPADHYAYA; BHAUMIK, 1988). Além disto, o ferro é formador de carbetos, exigindo maior controle do teor de carbono na composição (FERNANDES; SENOS, 2011).

A seguir, na figura 5, é mostrada uma seção vertical do diagrama de fases W-Fe-C, correspondente a 10% em massa de ferro, também calculado por Guillermet (1987).

Figura 5 - Seção vertical do diagrama de fases W-Fe-C, calculado para 10% em massa de Fe. Os pontos denotados por **a** e **b** definem, respectivamente, os teores mínimo e máximo de carbono para ligas da região bifásica WC+CFC, após a solidificação de equilíbrio.



Fonte: Guillermet (1987).

Neste caso, comparativamente ao diagrama do sistema W-Co-C, verifica-se que ocorreu uma redução da temperatura eutética e um deslocamento da região bifásica para valores maiores dos teores favoráveis de carbono. Tal situação faz com que a composição estequiométrica (WC-10Fe, apresentando 5,52% em massa de C), após o resfriamento, apresente a fase intermetálica M_6C (GUILLERMET, 1987).

Com o conhecimento dos diagramas analisados anteriormente, conclui-se que a substituição total de cobalto pela combinação dos elementos níquel e ferro, levando a um sistema W-Ni-Fe-C, pode gerar uma condição favorável para a localização da região bifásica WC+CFC centralizada nos teores de carbono da composição estequiométrica (WC-10(Ni+Fe)) (GUILLERMET, 1987).

Investigando o efeito do conteúdo de carbono nestas ligas, para várias razões Fe:Ni, desde 1:1 até 0:1, Suzuki (1967 apud FERNANDES, 2002) verificou que o aumento gradativo de níquel resultou no deslocamento da região bifásica WC+CFC para valores menores dos teores favoráveis de carbono, indo de acordo com o comportamento esperado. Com isto, observa-se que com o aumento

relativo de níquel, diminui a quantidade de carbono a ser adicionado para evitar a formação de M_6C . Adicionalmente, acompanhado do aumento gradativo de níquel, observa-se também um aumento da temperatura eutética do sistema.

A solubilidade do WC na fase ligante Ni-Fe, em elevadas temperaturas, varia de 2 a 7% em massa, valores consideravelmente menores do que os registrados para os sistemas WC-Co e WC-Ni (TRACEY, 1992).

O cromo é um elemento frequentemente adicionado à fase ligante dos metais duros, visando principalmente o aumento da resistência à corrosão destes compósitos. Entretanto, o cromo também é um forte formador de carbetos, limitando sua solubilidade na fase ligante (PENRICE, 1987).

No sistema W-Ni-Cr-C, a solubilidade sólida do cromo na fase ligante foi de 7% em massa, em equilíbrio com o WC. Na presença de quantidades superiores, apontou-se a formação do carbeto Cr_3C_2 (UPADHYAYA, 1998). Tsuchiya et al. (1989) verificaram que a solubilidade sólida do cromo na fase ligante varia de acordo com o teor de carbono da composição, indicando um valor máximo de 16% em massa para composições com aproximadamente 5,8% em massa de carbono.

O molibdênio, assim como o cromo, confere aumento da resistência à corrosão e é formador de carbetos, apresentando limitada solubilidade na fase ligante. Em metais duros cuja fase ligante contempla os elementos Ni-Cr-Mo, a solubilidade sólida do molibdênio na fase ligante é de 3 a 5% em massa (ALMOND; ROEBUCK, 1988).

De acordo com Meredith e Milner (1976 apud FERNANDES, 2002), contrariamente aos elementos cobalto, níquel e ferro, que mostram boa eficiência na densificação de metais duros, os elementos cromo e molibdênio não apresentam tal comportamento.

Informações na literatura referentes a diagramas de fases de metais duros, envolvendo os elementos Cr e/ou Mo, são bastante restritas.

Diagramas de fases de sistemas envolvendo mais de três componentes têm sido desenvolvidos, mas com a quantidade de um ou mais destes componentes e o percentual da fase ligante fixos, sendo ainda de difícil acesso. Também existe ainda falta de informações sobre as composições das fases de equilíbrio e de suas estruturas relacionadas. Por consequência, a pesquisa e o desenvolvimento de metais duros ainda estão sendo realizados com experimentos baseados em diagramas de fases de sistemas similares (FERNANDES; SENOS, 2011).

2.1.6 Desenvolvimento histórico e tendências

O carbeta de tungstênio foi sintetizado pelo químico francês Ferdinand Frédéric Henri Moissan, por volta de 1890, quando pesquisava uma técnica para síntese de diamantes.

Em 1923, a partir de pesquisas para a OSRAM *Studiengesellschaft*, na Alemanha, Karl Schröter obteve êxito em produzir o primeiro metal duro, densificando o carbeta de tungstênio durante a sinterização, usando cobalto como metal ligante. O material obtido apresentava alta densidade e dureza (SANTOS, 1990).

A empresa KRUPP adquiriu os direitos da patente original e introduziu no mercado o produto, em 1927, na Alemanha, sob o nome de WIDIA (contração de *wie diamant*, significado de “como diamante”, do alemão, em alusão à alta dureza do material), provocando grande impulso na área de materiais para ferramenta de corte, ao permitir o emprego de maiores velocidades de corte. Após a Segunda Guerra Mundial, rapidamente seu desenvolvimento expandiu-se para vários países (UPADHYAYA, 1998).

Poucos anos depois, surgiram novos desenvolvimentos com a descoberta de Schwarzkopf de que, com a substituição de parte do carbeta de tungstênio por outros carbeto, como TiC, TaC, VC e NbC, obtinham-se metais duros com propriedades superiores que permitiam velocidades de corte ainda maiores (UPADHYAYA, 1998).

Em 1951, apareceram os primeiros metais duros com alta resistência à corrosão, constituídos por $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ (SANTOS, 1990).

A partir de 1952, iniciaram-se as pesquisas em ligantes constituídos por associações entre ferro, níquel e cobalto, atingindo também boas propriedades (TORRES, 2009).

Em torno de 1960, os primeiros *cermets* chegam ao mercado, após pesquisas realizadas por Humenik e Moskowitz, empregando TiC como fase de alta dureza e uma fase ligante à base de níquel-molibdênio (UPADHYAYA, 1998).

Em meados da década de 60, ocorreu o desenvolvimento da tecnologia de prensagem isostática a quente (HIP) em metais duros, possibilitando a fabricação de componentes de alta densidade e excelentes propriedades (UPADHYAYA, 1998).

No final desta década, com o avanço da tecnologia em processos CVD (*Chemical Vapor Deposition*), surgem as aplicações de revestimentos em ferramentas de metais duros, de materiais como TiC, TiN, TiCN Al_2O_3 , com alta resistência ao desgaste, permitindo maiores

velocidades de corte e maior vida para as ferramentas (UPADHYAYA, 1998). O processo de revestimento PVD (*Physical Vapor Deposition*) também passou a ser introduzido, com o mesmo propósito, a partir de 1970 (SANTOS, 1990).

Embora pesquisas com metais duros de tamanho de grão submicrométrico tenham iniciado por volta de 1946, estudos mais sistemáticos têm sido realizados recentemente. Há uma forte tendência em empregar tamanhos de grão cada vez mais finos, incluindo até partículas de grandeza manométrica (abaixo de 100 nm), buscando compósitos que agreguem alta dureza, alta resistência ao desgaste e boa tenacidade à fratura (UPADHYAYA, 1998).

A produção de metais duros com partículas mais finas, entretanto, traz um desafio tecnológico devido ao rápido crescimento de grão durante o processo de sinterização, exigindo a dopagem com inibidores deste fenômeno (SANDVIK HARD MATERIALS, 2011).

Muitas pesquisas também têm sido realizadas empregando tecnologias mais recentes para o desenvolvimento de metais duros, como *Spark Plasma Sintering* (SPS), *Pulsed Electrical Current Sintering* (PECS), *Field Assisted Sintering* (FAST), entre outras tantas (PARK et al., 2011; MORIGUCHI; TSUDUKI; IKEGAYA, 2000; GROZA; ZAVALIANGOS, 2003).

A empresa sueca Sandvik Corporation é, atualmente, a maior fabricante de metais duros no mundo (SHENZHEN GEM HIGH-TECH CO. LTD., 2013).

2.1.7 Aplicações e Classificações

Atualmente, os metais duros encontram aplicações nas mais diversas áreas, como na fabricação de ferramentas para conformação (matrizes, feiras, rolos de laminação, etc.), ferramentas para usinagem de materiais metálicos e não-metálicos, componentes automotivos, componentes resistentes ao desgaste (bocais industriais, guias, etc.), componentes estruturais, entre muitas outras.

Metais duros à base de níquel são empregados em muitas aplicações, principalmente onde resistência à corrosão e resistência à oxidação são exigidas, tendo-se como exemplos, laminadores a quente, usinagem de madeiras e polímeros, componentes de bombas, etc. (TRACEY, 1992).

A classificação dos metais duros não é tão simples como a de materiais metálicos. O sigilo comercial mantido pelos fabricantes torna impossível classificá-los de acordo com suas propriedades e

composição. Na maioria dos casos, os fabricantes desenvolvem suas próprias classes e designações, consoante o campo de aplicações. Deste modo, metais duros obtidos de diferentes fabricantes, direcionados para uma determinada aplicação, não apresentam necessariamente as mesmas propriedades e composição (UPADHYAYA, 1998).

Há algum tempo, nações como Alemanha, Estados Unidos da América, Rússia e o Reino Unido, os maiores produtores mundiais de metais duros, haviam introduzido seu sistema nacional de codificação. Posteriormente, com a introdução das normas ISO (*International Organization for Standardization*), alguns países aboliram suas normas (UPADHYAYA, 1998).

A classificação ISO divide as classes de metais duros em três grupos, codificados por letras e cores:

- grupo K (cor vermelha), cujos metais duros são constituídos basicamente de WC e Co, com pequenas quantidades de carbeto cúbico, recomendados para a usinagem de metais ferrosos com cavacos curtos, metais não-ferrosos e materiais não-metálicos;

- grupo P (cor azul), com metais duros que apresentam maiores teores de carbeto cúbico, indicados para a usinagem de aços com cavacos longos;

- grupo M (cor amarela); abrangendo metais duros com moderados teores de carbeto cúbico, orientados para a usinagem de aços inoxidáveis, ferros fundidos, ligas de alta resistência ao calor, entre outros.

Além disto, dentro de cada grupo, é dado um número de 01 a 50 para cada classe de metal duro, representando suas propriedades em uma faixa que inicia em metais duros de maior dureza e termina em metais duros de maior tenacidade à fratura (UPADHYAYA, 1998).

De acordo com a CENTRAL WASHINGTON UNIVERSITY (2012), os metais duros também podem ser classificados em três classes gerais, segundo as aplicações às quais se destinam:

- classe de resistência ao desgaste, para aplicações como bocais industriais, guias e feiras;

- classe de resistência a impactos, para aplicações em matrizes de estampagem e forjamento, brocas, entre outras;

- classe de ferramentas de corte, sendo esta subdividida entre ferramentas para usinagem de materiais frágeis ou dúcteis.

Klocke (2011), por sua vez, divide os metais duros para ferramentas de corte em três grupos:

- WC-Co, consistindo quase exclusivamente de WC e Co, podendo conter mínimos teores de VC, Cr₃C₂, Ta e Nb; sendo indicados

para usinagem de materiais com cavaco curto, como materiais fundidos, materiais não-ferrosos, materiais não-metálicos e materiais resistentes ao calor. Esta classe ainda subdivide-se, de acordo com o tamanho médio de grão presente na microestrutura, em granulometrias fina (0,8 a 1,3 μm), submicrométrica (0,5 a 0,8 μm) e ultrafina (0,2 a 0,5 μm), ampliando o campo de aplicações;

- WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co, apresentando, além de WC e Co, aditivos como TiC, TaC, NbC e/ou ZrC, sendo direcionados para usinagem de aços com cavacos longos;

- TiC/TiN-Co,Ni, ou *cermets*, formados por carбето de titânio e nitreto de titânio, tendo por ligante cobalto e/ou níquel, podendo ainda conter WC, TaC, NbC, Mo₂C e carbetos complexos, além de fases intermetálicas originadas na etapa de sinterização. São adequados para operações de acabamento em aços, torneamento e fresamento.

Conforme a SANDVIK HARD MATERIALS (2011), com exceção dos metais duros voltados para aplicações em usinagem, não existe uma classificação internacionalmente aceita para tais materiais. Entretanto, podem ser divididos em grupos, de acordo com sua composição, com o tamanho de grão constituinte da fase dura e com sua área de aplicação.

2.1.8 Aspectos econômicos

No ano de 2012, cerca de 50 a 55 mil toneladas de WC-Co foram fabricadas no mundo. Em 2011, o volume global de vendas de componentes e ferramentas de metais duros ultrapassou a marca de 22 bilhões de euros (EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION, 2013).

Em 2002, o mercado mundial de materiais destinados a compor a fase ligante de metais duros ou a matriz de ferramentas diamantadas foi estimado em 6 mil toneladas/ano, atingindo um valor de 250 a 300 milhões de euros. Deste montante, 67% foram direcionados para a produção de metais duros. Além disto, 90% deste mercado foram compostos por cobalto e suas ligas, sendo o restante composto por ferro, níquel, cobre e bronze (UMICORE, 2012).

Os metais duros representam 75% do mercado de ferramentas de corte (ISHIDA; MORIGUCHI; Ikegaya, 2011).

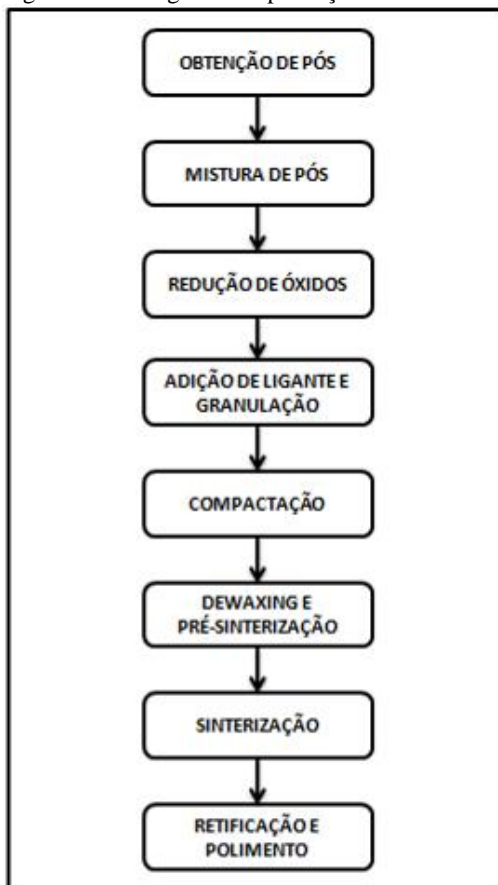
Do consumo mundial de metais duros, em 2008, 26% são dirigidos a operações de usinagem em rochas, 26% a operações de usinagem em madeiras e polímeros, 22% à usinagem de metais, 17% a aplicações que exigem resistência ao desgaste e 9% ao setor de

conformação. Em contraste, a porção relativa à usinagem de metais abrange 65% dos valores negociados (BÖHLKE; LASSNER; SCHUBERT, 2010).

2.2 PROCESSAMENTO DE METAIS DUROS

O fluxograma apresentado na figura 6 mostra a sequência de etapas empregada na produção de metais duros, na qual todos os fatores envolvidos devem ser devidamente controlados para que os produtos desejados apresentem boa qualidade. O processo de produção mostrado pode contar ainda com outras etapas intermediárias e complementares, como a execução de pré-formas nas peças após a etapa de pré-sinterização e a aplicação de revestimentos via CVD ou PVD, após a sinterização. Alguns aspectos relativos às etapas de produção são discutidos mais adiante, quando apresentada a metodologia experimental.

Figura 6 - Fluxograma da produção de metais duros.



Fonte: Adaptado de Klein (2004).

2.2.1 Seleção dos pós precursores

A consolidação de metais duros envolve numerosas operações, nas quais cada fator é crítico. A seleção correta da matéria-prima é fundamental para o alcance da microestrutura desejada, a qual determina as propriedades finais do produto.

Na produção de metais duros, a seleção das matérias-primas deve consistir de finos pós de cobalto e WC, que ainda podem ser substituídos por outros elementos, sendo necessário o controle da

qualidade de cada material, principalmente, no que diz respeito ao grau de pureza, ao tamanho e à distribuição do tamanho de partícula.

2.2.2 Mistura e moagem

O processo de mistura e moagem dos pós precursores é de grande importância, pois define a homogeneidade microestrutural (dispersão das fases presentes) e a distribuição do tamanho de partícula dos carbetos e dos constituintes precursores da fase ligante (GUTIÉRREZ, 2002).

Deste modo, o objetivo principal desta etapa, além da redução do tamanho de partícula, é promover uma maior uniformidade da distribuição do constituinte precursor da fase ligante, envolvendo cada partícula de carbetos. Adicionalmente, o processo cria novas superfícies ativas (aumento da área superficial) e aumenta os defeitos estruturais dos carbetos e do metal precursor da fase ligante, refletindo em alta reatividade destes pós (UPADHYAYA, 1998).

O procedimento de mistura e moagem pode ser realizado em moinhos de bolas de baixa energia (tipo tambor, por exemplo) e em moinhos de bolas de alta energia, como os moinhos vibratórios (SPEX), os moinhos atritores, os moinhos planetários, entre outros (ZOZ, 1998).

A classificação em moinhos de baixa ou alta energia está vinculada à intensidade da energia de impacto transferida pelo meio de moagem aos pós de partida durante o processo, em um volume específico (densidade de energia) (ZOZ, 1998).

Os moinhos de baixa energia são mais eficazes para promover a homogeneização da mistura e, os moinhos de alta energia, além de homogeneizarem, atuam no refinamento das partículas das fases presentes e nas alterações microestruturais (SURYANARAYANA, 2001).

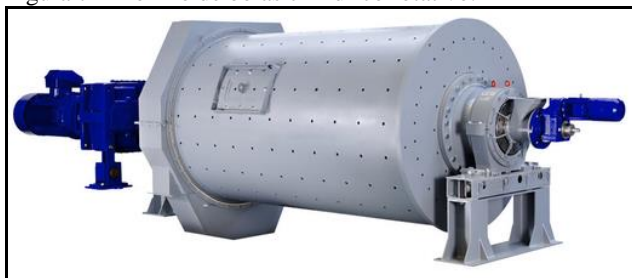
O material dos pós, o princípio de cominuição e o equipamento selecionado, além dos parâmetros de processo, determinam a dispersão, o tamanho e a distribuição do tamanho das partículas, podendo resultar em mudanças microestruturais significativas, como o refinamento de partículas, a microdeformação da rede cristalina, a amorfização de parte do material, a elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*) e a ocorrência de reações químicas (ativação mecanoquímica) (SURYANARAYANA, 2001).

Durante a moagem de alta energia, no processamento de metais duros, foi verificada a formação de fases intermetálicas (de caráter frágil) por alguns autores (MANUEL, 2008; KOBAYASHI;

TAKAYANAGI; MIWA, 1993). Manuel (2008) verificou também que, com o aumento do tempo de moagem, houve uma elevação gradativa da reatividade apresentada pelos pós, refletindo em um decréscimo da temperatura de início de sinterização.

Na indústria de metais duros, o processo é realizado comumente em moinhos de bolas cilíndricos rotativos (do tipo tambor, como na figura 7) (UPADHYAYA, 1998).

Figura 7 - Moinho de bolas cilíndrico rotativo.



Fonte: Hosokawa Alpine (2013).

No entanto, a moagem de alta energia vem sendo estudada e discutida desde a década de 60, consistindo de um método simples e eficaz para a obtenção de pós submicrométricos ou nanoestruturados (SURYANARAYANA, 2001).

A moagem de alta energia é um processo complexo que sofre influência de um grande número de variáveis, que devem ser otimizadas para atingir-se a fase e a microestrutura desejada para o produto final (SURYANARAYANA, 2001).

De acordo com Baláz (2008), dentre as variáveis de moagem mais importantes e que influenciam diretamente as características do produto final, pode-se citar:

- tipo de moinho;
- recipiente de moagem (geometria, volume interno e material);
- tamanho, distribuição de tamanho e material das esferas de moagem;
- relação entre a massa de esferas e a massa de pós;
- volume ocupado pelo conjunto esferas-pós no recipiente de moagem;
- atmosfera de moagem;
- agentes controladores de processo (ACP);

- velocidade de moagem;
- tempo de moagem;
- temperatura de moagem.

Em um processo de moagem, tem-se que a energia envolvida é consideravelmente alta, sendo comum realizá-lo na presença de um líquido protetivo, também chamado de agente controlador de processo, de modo a minimizar o aumento de temperatura e prevenir a oxidação do material (UPADHYAYA, 1998).

Os agentes controladores de processo são, geralmente, materiais orgânicos que podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso, empregados para exercer funções específicas, como de lubrificação e refrigeração. O tipo e a quantidade destes agentes dependem basicamente de sua estabilidade química e térmica, além de características dos pós, como quantidade e composição (SURYANARAYANA, 2001). Segundo Upadhyaya (1998), a moagem via úmida de carbetos é geralmente realizada utilizando-se líquidos orgânicos como álcool etílico, hexano ou acetona.

Os moinhos planetários de bolas (figura 8), devido ao fato de desenvolverem uma alta densidade de energia, são especialmente adequados para a moagem de materiais frágeis na obtenção de pós nanométricos, de *mechanical alloying* e de reações mecanoquímicas (ZYRYANOV, 2003; VELJKOVIC et al., 2008; TAVOOSI; KARIMZADEH; ENAYATI, 2008). A densidade de energia nestes moinhos é de 100 a 1000 vezes maior que a densidade de energia gerada em moinhos convencionais (FOKINA et al., 2004).

Figura 8 - Moinho planetário de bolas Retsch.



Fonte: Retsch (2013).

Entretanto, as vantagens dos moinhos planetários em relação aos convencionais não têm se mostrado bastante claras, de modo que tais moinhos ainda não têm sido bem aceitos para a aplicação industrial. Apesar disto, necessidades de avanços para a obtenção de partículas ultrafinas têm direcionado estudos para investigar a possibilidade de uso dos moinhos planetários em ambientes industriais, nos quais a cominuição pode ser até 100 vezes maior do que a atingida em moinhos convencionais, gerando um material muito fino (ZHAO; JIMBO, 1991).

Durante as últimas décadas, o problema de alimentação contínua de material que havia nos moinhos planetários foi resolvido com sucesso (KOCHNEV; SIMAKIN, 1994) e a produtividade por unidade de volume da câmara de trabalho tornou-se significativamente maior (ao menos 10 vezes) do que a alcançada em moinhos convencionais, de modo que moinhos planetários industriais de ação contínua, com produtividade de até 3 a 5 toneladas de pós por hora, estão disponíveis comercialmente (BALÁŽ, 2008).

2.2.3 Granulação

A mistura de pós oriunda da etapa de mistura e moagem apresenta uma granulometria muito fina e, por consequência, de baixa

escoabilidade e de baixa densidade aparente. Assim sendo, o posterior processo de compactação dos pós torna-se um problema, devido ao elevado atrito entre as partículas. Para sanar tal problema, a técnica de granulação é adotada, na qual pequenos aglomerados destes finos pós são formados. O pó granulado obtido tem maior densidade aparente, apresenta boa escoabilidade e boas propriedades de preenchimento, tornando a compactação dos pós mais fácil e rápida (UPADHYAYA, 1998).

O processo de granulação em metais duros consiste, normalmente, na adição de uma pequena quantidade de parafina à mistura de pós, dissolvida em hexano ou heptano, cuja distribuição deve ser a mais homogênea possível (UPADHYAYA, 1998). No processamento de metais duros, a quantidade de parafina adicionada pode variar de 0,5 a 3% em massa (SALMAN; HOUNSLOW; SEVILLE, 2006).

Em muitos casos, o objetivo da granulação é produzir grânulos com tamanho médio inferior a 1,0 mm em diâmetro (SALMAN; HOUNSLOW; SEVILLE, 2006).

A parafina introduzida durante o processo de granulação apresenta-se funcionalmente como um ligante, assim também como um lubrificante. Segundo Klein (2004), ligantes são veículos para a compactação de uma massa de pós em uma determinada geometria e manutenção das partículas de pós unidas entre si até o início da sinterização. São adicionados quando a peça não apresenta resistência a verde suficiente para sua extração da matriz de compactação e para permitir seu manuseio posterior.

Ainda de acordo com Klein (2004), lubrificantes são empregados com o objetivo de reduzir o atrito existente entre as partículas de pós e entre os pós e o ferramental de compactação, buscando reduzir gradientes de densidade nos compactados, diminuir o desgaste do ferramental e minimizar a carga de extração da peça, evitando a ocorrência de falhas (como trincas, por exemplo).

2.2.4 Compactação

Esta etapa tem como objetivo a obtenção da geometria da peça (*shaping*) através da densificação da mistura de pós em uma matriz de compactação (KLEIN, 2004).

Enquanto que para pós dúcteis, a principal etapa de densificação é a compactação, para materiais frágeis (cerâmicos, tungstênio e ligas,

compósitos particulados), a sinterização apresenta-se como a etapa principal de densificação (KLEIN, 2004).

Após a compactação, obtém-se um compactado denominado de corpo ou peça a verde, com densidade chamada de densidade a verde, cujo valor depende da pressão aplicada e da compressibilidade dos pós (GUTIÉRREZ, 2002).

A compressibilidade de um pó é definida como a extensão segundo a qual uma massa de pó é densificada pela aplicação de pressão, sendo usada no controle de qualidade e no controle de produção do pó, através do conhecimento das curvas de compressibilidade (SMITH; MIDHA; GRAHAM, 1998).

O comportamento dos pós quanto a sua compressibilidade é expresso pela relação entre a pressão aplicada e a densidade alcançada, sendo representado em um gráfico densidade a verde *versus* pressão de compactação (KLEIN, 2004).

A conformação das peças de metais duros, quando efetuada por compactação uniaxial ou isostática, gera compactados com densidades a verde que variam entre 45 e 65% da densidade teórica (PASTOR, 1997).

De acordo com Upadhyaya (1998), para uma dada composição de metal duro, geralmente se atinge uma densidade a verde de até 60% da densidade teórica, sendo difícil alcançar valores superiores a este. Independentemente da densidade a verde dos compactados, as peças de metal duro atingem uma quase completa densificação durante a sinterização com presença de fase líquida.

Contudo, em compactados que apresentam densidade a verde inferior a 60% da densidade teórica, a retração volumétrica percentual decorrente da sinterização é alta e o controle dimensional torna-se mais difícil (LARDNER, 1972 apud UPADHYAYA, 1998).

Além disto, nesta etapa, o atrito existente entre os pós e a matriz de compactação, assim como entre as próprias partículas dos pós, leva a um gradiente de densidade no corpo a verde que, por sua vez, incorre em uma retração heterogênea durante a sinterização (com perda de forma do corpo) (PETERSSON, 2004).

As pressões de compactação empregadas nas rotas de processamento de metais duros costumam estar na faixa de 50 a 420 MPa (UPADHYAYA, 1998).

2.2.5 Remoção do ligante (*Dewaxing*)

Realizada a operação de compactação, o ligante anteriormente adicionado, tendo cumprido seu papel, necessita ser removido.

A técnica usual é volatilizar a parafina, aquecendo os compactados sob atmosfera de hidrogênio ou vácuo. É importante que a remoção da parafina seja procedida sem causar qualquer alteração física ou química nas peças (UPADHYAYA, 1998).

A taxa de aquecimento empregada depende da quantidade de ligante adicionada e das dimensões das peças. Taxas de aquecimento tão altas quanto 15 a 20 °C/min podem ser usadas para peças de pequenas dimensões. Taxas muito menores (0,5 a 4 °C/min) são requeridas para peças grandes ou com grande quantidade de ligante (HALE, 1998).

A remoção da parafina por volatilização está intimamente ligada ao seu ponto de ebulição. A parafina distribuída de modo fino e uniforme nas peças evapora na faixa de 100 a 250 °C, quando sob vácuo (HALE, 1998). Em atmosfera protetora (hidrogênio, por exemplo), a remoção da parafina inicia aproximadamente em 150 °C, mas uma temperatura no intervalo de 250 a 300 °C é necessária para eliminar os últimos traços do ligante. A partir de 400 °C, conforme a temperatura sobe, aumenta a probabilidade de decomposição da parafina (SPRIGGS, 1970 apud UPADHYAYA, 1998). Em muitos ciclos, para a completa remoção do ligante, a temperatura é elevada lentamente até o patamar de 500 °C e nele mantida por um período de 1 hora (HALE, 1998). Ensaios termogravimétricos permitem monitorar o comportamento da parafina quando aquecida, auxiliando na identificação da temperatura adequada para a extração do ligante.

Além disto, a exposição das peças a um fluxo de gás é um fator adicional a ser considerado, podendo proporcionar uma maior taxa de remoção da parafina (UPADHYAYA, 1998).

2.2.6 Pré-sinterização

Na produção de peças de metal duro, ocasionalmente, é necessário manuseá-las ou submetê-las a operações de usinagem, anteriormente à etapa de sinterização, de modo a adequá-las à geometria desejada. Tais procedimentos, obviamente, devem levar em conta a retração que ocorre na sinterização final (UPADHYAYA, 1998).

Para que as operações de usinagem possam ser conduzidas sem causar danos aos frágeis compactados, estes são submetidos a uma pré-sinterização para aumento de sua resistência mecânica, tornando-os suficientemente resistentes para suportar os esforços impostos por estas operações (UPADHYAYA, 1998).

A pré-sinterização pode ser efetuada em temperaturas de 750 a 1000 °C (UPADHYAYA, 1998). Hale (1998) afirma que as

temperaturas de pré-sinterização empregadas estão na faixa de 500 a 800 °C, dependendo da composição química e da resistência mecânica desejada.

Nestas temperaturas, a peça sofre uma pequena contração, resultado do rearranjo de partículas no seu interior. Como ainda não há fase líquida, é provável que tenha início a sinterização no estado sólido (UPADHYAYA, 1998).

Quando aquecidas na temperatura de pré-sinterização, as peças de metais duros apresentam uma mudança nos seus teores de oxigênio e carbono. Os gases da atmosfera que envolvem as peças, se não forem inertes, podem reagir com estas. Se o processo é realizado sob hidrogênio, os óxidos de cobalto e tungstênio são reduzidos, sendo requerida uma temperatura mínima de 700 °C para uma completa redução destes óxidos (UPADHYAYA, 1998).

Durante a pré-sinterização sob hidrogênio, as reações entre a atmosfera e as peças de metais duros são relativamente lentas até a temperatura de 600 °C, mas acima desta temperatura podem causar alterações significativas no conteúdo de carbono das peças, caso a atmosfera não seja apropriadamente ajustada (HALE, 1998).

2.2.7 Sinterização

A sinterização é um processo termicamente ativado, em um compactado poroso ou uma massa de pós, no qual atuam mecanismos de transporte de matéria, resultando na redução da energia livre do sistema através do crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume de poros e alteração da geometria dos poros (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A sinterização de metais duros é um processo que inicia no estado sólido e posteriormente envolve a presença de fase líquida, propiciada pelo eutético formado entre o WC e a fase ligante. Através da sinterização, promove-se a densificação da amostra pré-sinterizada e a evolução de sua microestrutura, com aumento significativo de dureza e resistência mecânica, obtendo-se o produto final, que, em alguns casos, ainda pode passar por algumas operações, como retificação, polimento, revestimento, entre outras.

Industrialmente, a sinterização de metais duros pode ser realizada em fornos contínuos ou de batelada (UPADHYAYA, 1998).

Em casos especiais, onde a porosidade remanescente reduz muito a tenacidade à fratura ou prejudica o acabamento da superfície, é empregada a tecnologia de prensagem isostática a quente (HIP), na qual a peça já sinterizada é submetida a um novo ciclo, em temperatura

elevada e sob aplicação de pressão externa isostática, alcançando uma densificação quase completa (UPADHYAYA, 1998).

No processo de sinterização de metais duros, o controle de diversas variáveis torna-se imprescindível, determinando as características finais dos sinterizados. Dentre as principais, pode-se citar a temperatura e o tempo de sinterização, a atmosfera de sinterização, a pressão da câmara de sinterização e as taxas de aquecimento e resfriamento.

A seguir, algumas variáveis recebem maiores informações a seu respeito.

2.2.7.1 Temperatura e tempo de sinterização

A temperatura de sinterização é determinada principalmente pela composição do metal duro, sendo selecionada acima da temperatura eutética do sistema (UPADHYAYA, 1998).

Tracey (1992) afirma que a temperatura de sinterização varia de acordo com o tipo e a quantidade de fase ligante. Em composições com 10% em massa de fase ligante, a temperatura de sinterização adequada situa-se na faixa de 100 a 120 °C acima da temperatura eutética do sistema, aumentando cerca de 60 a 80 °C para composições com 6% em massa de fase ligante e diminuindo cerca de 80 °C para composições com 20% em massa de fase ligante.

Com a elevação da temperatura acima da temperatura eutética, as taxas de difusão, a molhabilidade do WC pela fase ligante, a solubilidade do WC na fase ligante e o percentual volumétrico de fase líquida aumentam, enquanto a viscosidade da fase líquida diminui. Todos estes fatores contribuem para uma forte sensibilidade à temperatura na sinterização, uma vez que favorecem uma rápida densificação (UPADHYAYA, 1998).

Entretanto, a distorção das peças e o crescimento de grão constituem um sério problema, tornando um compromisso o controle da combinação temperatura-tempo, de modo a otimizar a densificação e minimizar tais eventos.

O tempo necessário para que uma completa densificação seja atingida depende de diversos parâmetros de processamento, mas é dominado pela fração volumétrica de fase ligante presente e pela temperatura de sinterização. Em um sistema WC-Co, com aproximadamente 15% em volume de fase líquida, um período de 20 minutos é frequentemente suficiente para a completa densificação. Nos casos em que é verificada uma densificação incompleta, a manutenção

na temperatura de sinterização por mais tempo é benéfica às propriedades do sinterizado, devido à eliminação continuada dos poros (GERMAN, 1985). Salienta-se que uma sinterização prolongada demais é desfavorável, pois provoca crescimento de grão, além de vaporização da fase ligante e crescimento de poros, mas, um tempo mínimo na temperatura de sinterização é requerido para que ocorra uma distribuição uniforme da fase ligante, importante para as propriedades mecânicas dos metais duros (UPADHYAYA, 1998).

2.2.7.2 Atmosfera de sinterização

Considerando que a área superficial dos compactados é extremamente alta e os pós que os compõem de natureza altamente reativa, a susceptibilidade de reações com a atmosfera de sinterização é igualmente alta.

Como visto anteriormente, o teor de carbono deve ser controlado dentro de uma faixa estreita de valores, de forma a evitar a formação de fases frágeis ou a precipitação de grafita na microestrutura.

O teor de carbono nas peças pode sofrer substanciais alterações durante a sinterização, através de reações com fases que contenham oxigênio (no compactado) e com a atmosfera do forno, sendo essencial o controle do potencial de carbono na atmosfera do forno e do teor de óxidos nos pós (HALE, 1998).

Em etapas de pré-sinterização e sinterização realizadas sob atmosfera contendo hidrogênio, reações entre os compactados e o hidrogênio são relativamente lentas até a temperatura de 600 °C. Entre 700 e 800 °C, entretanto, grande perda de carbono também pode ocorrer se o potencial de carbono na câmara de sinterização for muito baixo. Acima de 900 °C, atmosferas contendo hidrogênio podem alterar severamente o teor de carbono presente nas peças, através de reações que envolvem a formação de fases intermetálicas (HALE, 1998).

Para prevenir a ocorrência destas reações indesejáveis, o potencial de carbono na atmosfera normalmente é controlado pela adição de CH₄ (metano) ou CO (monóxido de carbono) ao fluxo gasoso (HALE, 1998).

Outra prática industrial bastante comum, em sinterizações sob atmosfera de hidrogênio, consiste em alojar as peças em recipientes de grafite (fechados ou com aberturas), envoltas ou não em uma mistura adequada de pós de alumina e grafite, de modo a ajustar o potencial de carbono ao nível desejado (HALE, 1998).

Assim, durante a sinterização, no emprego de uma atmosfera que contém hidrogênio (de caráter redutor), deve-se ter em conta que esta é subsequentemente modificada também por reações com as paredes do forno e os recipientes das amostras, criando potenciais de carbonetação e de oxidação que levam a um equilíbrio termodinâmico com as peças (HALE, 1998).

Na sinterização sob hidrogênio, o teor de carbono dos pós processados é fixado ao valor nominal teórico desejado e a atmosfera contendo hidrogênio, devidamente ajustada, mantém este valor até o final do ciclo (HALE, 1998).

No entanto, o processo de sinterização sob vácuo é predominante industrialmente, pois possui as vantagens de oferecer maior flexibilidade e controle do ciclo térmico, devido ao fato de ser realizado em fornos de batelada, contrariamente à sinterização sob hidrogênio, mais empregada em fornos contínuos (HALE, 1998).

Quando a sinterização é realizada sob vácuo, as reações entre carbono das peças e oxigênio da atmosfera são baixas e, neste caso, o teor final de carbono é determinado principalmente pela diferença entre o teor inicial de carbono nos compactados e a quantidade de carbono perdida pelas reações entre carbono e óxidos presentes nos pós (HALE, 1998).

Para compensar tal perda, os pós processados para sinterização sob vácuo, normalmente, sofrem adições de cerca de 0,1 a 0,3% em massa de carbono (HALE, 1998).

Um problema que se intensifica neste processo é a evaporação da fase ligante, devido à alta pressão de vapor apresentada nas condições de sinterização (UPADHYAYA, 1998).

Segundo Upadhyaya (1998), na sinterização sob vácuo, a porosidade final é levemente menor e as superfícies das peças são mais limpas, obtendo-se melhores propriedades.

Embora menos comum, o fluxo de argônio na câmara de sinterização também é adotado, havendo os problemas citados anteriormente quanto ao controle do teor de carbono e necessitando, portanto, de adições de carbono no processamento dos pós ou adições de gases carbonetantes ao argônio (UPADHYAYA, 1998).

2.3 COMPORTAMENTO DOS METAIS DUROS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização de metais duros é normalmente referida como um processo típico de sinterização com presença de fase líquida. Entretanto, grande parte da densificação ocorre no estado sólido.

Durante a densificação, as peças de metal duro sofrem uma retração volumétrica de 40 a 45% (ou retração linear de 16 a 18%) (HALE, 1998).

Aspectos gerais relativos ao comportamento deste material durante a sinterização são descritos adiante, seguindo as etapas mostradas na figura 9.

Figura 9 - Evolução microestrutural na sinterização com presença de fase líquida.



Fonte: German (1996).

2.3.1 Sinterização no estado sólido

Na sinterização de metais duros, mais de 50% da densificação é atingida antes da temperatura eutética ser alcançada (LEITNER; JAENICKE-RÖSLER; WAGNER, 1992).

Com o aquecimento das peças, verifica-se que acima de 700 °C, as partículas dispersas do metal precursor da fase ligante começam a comportarem-se como uma massa viscosa, distribuindo-se por entre as partículas de carbetos e reduzindo a energia livre de superfície (GILLE et al., 2002).

Segundo Upadhyaya (1998), em temperaturas inferiores a 1000 °C, as partículas do metal precursor da fase ligante estabelecem contato entre si e se difundem nas superfícies dos carbetos, iniciando um rearranjo na estrutura do compactado.

Froschauer e Fulrath (1976 apud PETERSSON, 2004) confirmaram, investigando a evolução microestrutural *in situ*, que o rearranjo das partículas de carbetos é o principal processo de densificação.

Em 1100 °C, uma pronunciada mudança na estrutura dos poros é observada. Aumentando a temperatura, ainda no estado sólido, as partículas mais finas de carbetos começam a dissolver-se, com o tungstênio e o carbono integrando a fase ligante (UPADHYAYA, 1998).

Com a dissolução dos carbetos mais finos, a viscosidade da fase ligante é reduzida (MEREDITH; MILNER, 1976 apud PETERSSON, 2004).

Em 1200 °C inicia o crescimento de grão das partículas maiores de WC em sua estrutura facetada. Próximo a esta temperatura, também se observa o início de contiguidade entre os carbetos (UPADHYAYA, 1998).

A contiguidade entre os carbetos ocorre pelo desenvolvimento de contatos entre estes, como resultado da minimização da energia de superfície total de suas interfaces (SHATOV et al., 2006).

Inibidores de crescimento de grão, tais como o VC (carbeto de vanádio) e o Cr₃C₂ (carbeto de cromo), em pequenas adições, deslocam o início da retração para temperaturas maiores e reduzem a taxa de densificação no estado sólido (GILLE; SZESNY; LEITNER, 1999). Além dos carbetos citados, o carbeto de tântalo (TaC), o carbeto de molibdênio (Mo₂C) e o carbeto de nióbio (NbC) também atuam no controle do crescimento de grão (UPADHYAYA, 1998). Ainda, Hale (1998) afirma que o carbeto de titânio (TiC) também é um forte inibidor de crescimento de grão.

Haglund, Ågren e Uhrenius (1998) mostraram que, para uma composição WC-10Co, a densificação no estado sólido pode ser tratada como o processo de rearranjo que ocorre no primeiro estágio da sinterização com presença de fase líquida. Nenhuma mudança drástica na taxa de densificação ocorre após a formação da fase líquida.

Para metais duros contendo carbeto ultrafinos, a sinterização no estado sólido pode contribuir com até 90% da densificação total (GILLE et al., 2002).

Reações entre a atmosfera de sinterização e óxidos presentes nas peças também influenciam a sinterização no estado sólido (UPADHYAYA, 1998).

Uhrenius et al. (1991) verificaram que, a partir de 400 °C, óxidos de tungstênio são reduzidos por carbono, sob vácuo, formando CO (monóxido de carbono).

De acordo com Gille, Szesny e Leitner (1999), os óxidos presentes nos pós dos compactados são reduzidos em uma ampla faixa de temperaturas, de 650 a 950 °C. Freitag e Exner (1977 apud PETERSSON, 2004) relatam que a principal perda de carbono das peças ocorre com a redução destes óxidos, na faixa de temperaturas de 700 a 1000 °C, com emissão de CO₂ (dióxido de carbono) e CO.

Gille et al. (2000) afirmam que a remoção de óxidos com formação de CO₂ encerra-se na temperatura de 750 °C, sendo posteriormente removidos com formação de CO, até a temperatura de 1050 °C.

A porosidade ainda aberta nestas temperaturas permite a eliminação dos óxidos, mas com redução do teor de carbono. A redução dos óxidos deve ser providenciada antes do fechamento dos poros, evitando que a saída de CO e CO₂ seja dificultada.

2.3.2 Sinterização na presença de fase líquida

Do ponto de vista técnico, esta etapa é muito atrativa, pois promove uma rápida sinterização e completa densificação sem a necessidade de qualquer pressão externa. A sinterização torna-se mais rápida devido à intensificação da difusão atômica na presença de fase líquida, facilitando o transporte de matéria (UPADHYAYA, 1998).

A maioria dos materiais sinterizados na indústria é produzida através de sinterização com presença de fase líquida, visando obter a densificação necessária em tempos e temperaturas economicamente viáveis sob o ponto de vista comercial (KLEIN, 2004).

A proposta principal desta etapa é desenvolver a microestrutura, mantendo a temperatura acima da temperatura eutética por tempo suficiente para o alcance de uma estrutura uniforme de carbeto, envolvidos por uma fase ligante dispersa e com mínima porosidade (HALE, 1998). Além disto, objetiva-se uma forte ligação na interface carbeto-ligante, sem crescimento anômalo de grãos de WC, de modo a

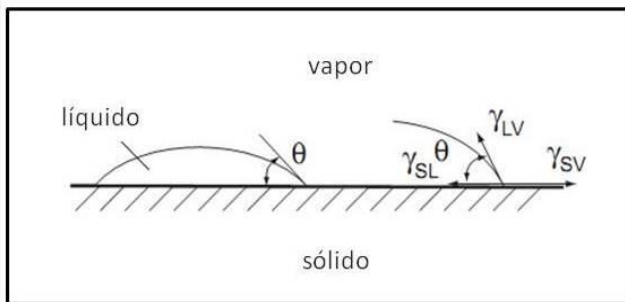
obter-se uma combinação única de dureza, resistência ao desgaste e tenacidade à fratura (TRACEY, 1992).

De acordo com Upadhyaya (1998), a redução da energia livre de superfície é a força motriz para a densificação. Os critérios exigidos para que a sinterização com presença de fase líquida obtenha êxito, são:

- formação de fase líquida na menor temperatura possível;
- solubilidade do sólido no líquido, estabelecendo um gradiente de difusão;
- boa molhabilidade das partículas sólidas pelo líquido.

Quando a fase líquida é formada, a microestrutura do compactado poroso consiste das fases sólida, líquida e vapor. A molhabilidade das partículas sólidas pelo líquido torna-se importante para a sinterabilidade do compactado e é caracterizada pelo ângulo de contato dado pelo equilíbrio sólido-líquido-vapor. Com isto, o ângulo de contato representa um balanço metaestável entre as energias interfaciais existentes (GERMAN, 1985). Isto é demonstrado na figura 10.

Figura 10 - Energias interfaciais e ângulo de contato.



Fonte: German (1985).

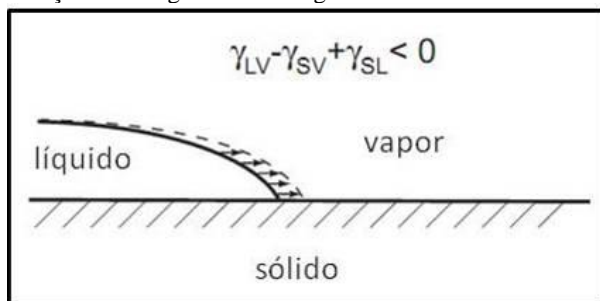
As energias interfaciais e o ângulo de molhabilidade estão relacionados através da equação de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta, \quad (1)$$

onde as respectivas energias interfaciais são sólido-vapor (γ_{sv}), sólido-líquido (γ_{sl}) e líquido-vapor (γ_{lv}). O ângulo de contato é denotado por θ . Uma boa molhabilidade é caracterizada por um baixo ângulo de contato. Se a soma das energias interfaciais líquido-vapor e sólido-

líquido for menor que a energia interfacial sólido-vapor, a energia interfacial global é reduzida, com o espalhamento do líquido sobre a superfície sólida, como mostrado na figura 11. Afinidade química e solubilidade entre as fases, geralmente, contribuem para uma molhabilidade eficiente (GERMAN, 1985).

Figura 11 - Espalhamento do líquido sobre a superfície sólida, governado pela redução da energia interfacial global.



Fonte: German (1985).

Ainda da configuração da figura 11, pode-se definir o chamado “trabalho de adesão” (W_a) entre o sólido e o líquido, formulado por Dupré, como sendo:

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad , \quad (2)$$

o qual, combinando a equação (2) com a equação (1), pode ser reescrito através da equação Young-Dupré, como:

$$W_a = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta). \quad (3)$$

A equação (3) torna-se mais útil, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão: a tensão superficial do líquido γ_{lv} e o ângulo de contato θ . Quanto maior for a molhabilidade, maior o trabalho de adesão entre o sólido e o líquido (KARMANOV, 2000).

Ramqvist (1969 apud SANTOS, 1990) levantou valores de ângulos de molhabilidade e trabalhos de adesão entre carbetos e fases líquidas formadas por Ni, Co ou Fe, apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Molhabilidade e trabalho de adesão entre carbetos e fases líquidas formadas por níquel, cobalto ou ferro.

Carbetos		Ni (1380 °C)		Co (1420 °C)		Fe (1390 °C)	
		θ (°)	W_a (ergs/cm ²)	θ (°)	W_a (ergs/cm ²)	θ (°)	W_a (ergs/cm ²)
GRUPO IV	TiC	23	3475	25	3640	28	3570
	ZrC	24	3460	36	3460	45	3245
	HfC	23	3475	40	3380	45	3245
GRUPO V	VC	17	3540	13	3770	20	3685
	NbC	18	3530	14	3760	25	3620
	TaC	16	3550	13	3770	23	3650
GRUPO VI	Cr ₃ C ₂	≈ 0	3620	≈ 0	3820	≈ 0	3800
	Mo ₂ C	≈ 0	3620	≈ 0	3820	≈ 0	3800
	WC	≈ 0	3620	≈ 0	3820	≈ 0	3800

Fonte: Ramqvist (1969 apud Santos, 1990).

Segundo Livey e Murray (1955 apud TRACEY, 1992), o ângulo de contato deve ser tão baixo quanto possível para assegurar que o trabalho de adesão seja alto, desenvolvendo forte ligação entre o WC e a fase ligante.

O cobalto é o metal mais tradicionalmente usado para compor a fase ligante, devido à sua boa molhabilidade e boa solubilidade no tungstênio, embora o ferro e o níquel também apresentem comportamentos semelhantes (UPADHYAYA, 1998).

A presença de impurezas nas superfícies altera os valores das energias superficiais, podendo influenciar drasticamente no comportamento da molhabilidade. Além disto, a elevação da temperatura também influencia a molhabilidade, provocando aumento da solubilidade do sólido no líquido e causando a redução do ângulo de contato, (LEE; RAINFORTH, 1994).

De acordo com Cannon e Lenel (1953 apud UPADHYAYA, 1998), a densificação envolvendo fase líquida, dá-se em três estágios:

- Estágio de rearranjo de partículas;
- Estágio de solução-reprecipitação;
- Estágio de coalescência.

Na sinterização de metais duros, os mecanismos atuantes nos três estágios coexistem. Porém, em cada estágio, a densificação gerada por um determinado mecanismo é tão predominante que os outros eventos acabam sendo pouco relevados. Detalhes dos estágios citados são descritos a seguir:

2.3.2.1 Estágio inicial – Rearranjo de partículas

Neste estágio, tem-se uma rápida densificação inicial. Formada a fase líquida, esta se distribui rapidamente por entre as partículas de WC, movida por grande força capilar, provocando o rearranjo das partículas em uma maior aproximação (UPADHYAYA, 1998). Maximenko, Roebben e Van Der Biest (2005) mostraram que a migração de partículas não só é governada por forças capilares, mas também por tensões adicionais que surgem devido às tensões superficiais atuantes nas interfaces sólido-líquido.

A solubilidade do sólido no líquido intensifica o rearranjo, promovendo uma aproximação ainda maior entre as partículas de WC. Simultaneamente, inicia a eliminação de poros, de modo a minimizar a energia livre de superfície total do sistema (UPADHYAYA, 1998).

A densificação máxima que pode ocorrer no rearranjo de partículas é influenciada por fatores importantes, como a quantidade de líquido presente, o tamanho de partícula, a solubilidade do sólido no líquido e o ângulo de contato no molhamento (UPADHYAYA, 1998).

Kingery (1959 apud UPADHYAYA, 1998) mencionou que o estágio de rearranjo é determinado principalmente pelo fluxo viscoso da fase líquida, assumindo que as partículas sólidas são capazes de moverem-se livremente. Verificou também que pelo menos 35% de volume de líquido são necessários para uma completa densificação através do rearranjo.

2.3.2.2 Estágio intermediário – Solução-reprecipitação

Neste estágio, os processos de dissolução e reprecipitação tornam-se dominantes e, por isto, a solubilidade dos carbeto na fase ligante torna-se importante. Na maioria dos casos, a densificação completa é atingida logo no início deste estágio. Alta solubilidade e

pequeno ângulo de molhamento contribuem para uma eficiente densificação (UPADHYAYA, 1998). Quando a fase líquida apresenta elevada molhabilidade, aumenta a cinética do processo de densificação (alta taxa de difusão) (KLEIN, 2004).

Tal densificação está associada à dissolução de partículas mais finas com reprecipitação nas partículas maiores, acomodação de forma das partículas de WC e coalescência (UPADHYAYA, 1998).

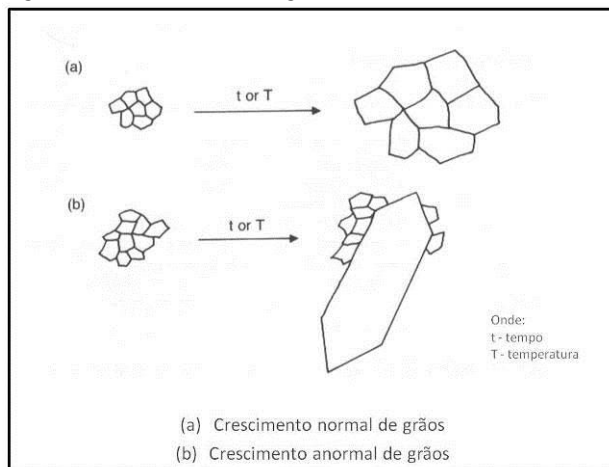
No decorrer deste estágio, as partículas de WC tornam-se mais uniformemente distribuídas, enquanto, ao mesmo tempo, ocorre a formação de partículas prismáticas de WC (UPADHYAYA, 1998).

A formação angular nas partículas de WC surge em função de distintas tensões superficiais dos planos cristalinos, com maior crescimento nos planos onde a tensão superficial é menor (KLEIN, 2004).

Com a dissolução de pequenas partículas na fase líquida e subsequente reprecipitação em partículas maiores, tem-se o crescimento de grão. Isto reflete em um aumento gradual do tamanho médio de partícula. Um aumento na temperatura de sinterização intensifica o fenômeno de crescimento de grão (HALE, 1998).

Como exposto na figura 12, pode haver o crescimento normal de grãos, conhecido como um crescimento uniforme de grãos individuais, e o crescimento anormal de grãos, resultando em uma formação indesejada de grãos grosseiros isolados que crescem em taxas maiores do que os grãos adjacentes (KISHINO et al., 2002). O crescimento anormal de grãos ocorre de forma mais pronunciada quando o WC é a única fase de carbeto presente, reduzindo os valores de dureza do sinterizado (HALE, 1998).

Figura 12 - Crescimento de grãos: a) normal e b) anormal.



Fonte: Lee e Rainforth (1994).

O preenchimento de poros é a ação final deste estágio. Diminuem a quantidade e o tamanho dos poros, enquanto aumenta o tamanho dos grãos. Com o decorrer do tempo, os poros são eliminados ou estabilizados aprisionando gases. Além disto, os grãos de WC iniciam a formação de um esqueleto rígido (contiguidade) que inibe a densificação (GERMAN, 1996).

2.3.2.3 Estágio final – Coalescência

Como informado há pouco, na maioria dos casos, a densificação completa-se no estágio anterior e, sendo assim, a manutenção das peças no patamar da temperatura de sinterização não conduz a mais nenhuma densificação (ou, em poucos casos, a muito pouca densificação).

Mudanças microestruturais importantes acontecem com a forma, o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas de WC e com a distribuição da fase ligante, influenciando nas propriedades mecânicas (como a resistência ao desgaste, a resistência mecânica, a tenacidade à fratura e a ductilidade) (UPADHYAYA, 1998).

O processo dominante neste estágio é o de crescimento de grão por difusão no estado sólido (coalescência), resultado de um período extenso de sinterização. Deve-se ter preocupação, ainda, com o problema de crescimento anormal de grãos (LEE; RAINFORTH, 1994).

A distribuição do tamanho de grão, objeto de interesse neste último estágio, é determinada principalmente pelas condições de moagem e pela distribuição de tamanho inicial das partículas de carbetos (UPADHYAYA, 1998).

Klein (2004) relata que, neste estágio, os efeitos da fase líquida esgotam-se, tendo continuidade o processo como sinterização no estado sólido.

Assim, através de difusão no estado sólido, têm-se também o crescimento do esqueleto sólido (contiguidade) e a eventual eliminação de poros (GERMAN, 1996).

2.4 INFLUÊNCIAS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DOS ASPECTOS MICROESTRUTURAIS NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE METAIS DUROS

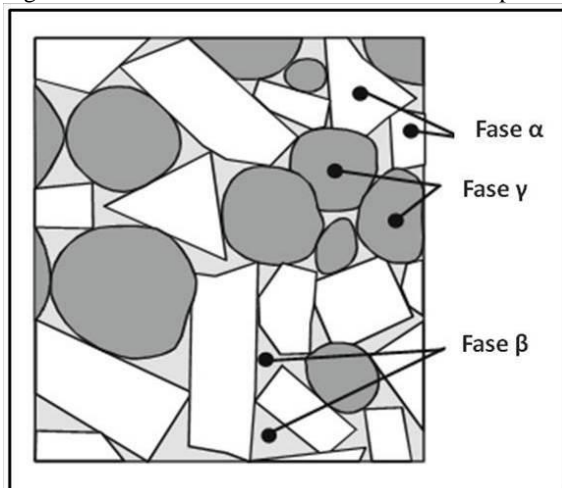
A interpretação da microestrutura de um metal duro é de grande importância para o entendimento de suas propriedades mecânicas e desempenho na engenharia.

Segundo Upadhyaya (1998), muitos fatores têm relação direta com a microestrutura final de um sinterizado:

- composição química;
- forma, tamanho e distribuição de tamanho das partículas de WC;
- grau de intersolubilidade dos carbetos;
- excesso ou deficiência de carbono;
- variações na composição química oriundas da difusão;
- tecnologia de processamento envolvida, como o grau de pureza dos materiais empregados, o processo de moagem e a sinterização.

Em termos metalúrgicos, podem existir as seguintes fases individuais constituintes de um metal duro (figura 13): a fase carbetos de tungstênio (WC), referida como fase- α (alfa), a fase ligante, designada como fase- β (beta) e qualquer outra fase de carbetos simples ou complexos, chamada fase- γ (gama). Os carbetos são mutuamente solúveis (formando carbetos complexos), podendo dissolver uma grande proporção de carbetos de tungstênio. Além disto, outras duas fases podem ser encontradas, como a fase intermetálica η e a grafita.

Figura 13 - Microestrutura de metal duro e fases presentes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o exposto, a seguir, são traçadas informações a respeito das influências da composição química e dos aspectos microestruturais nas propriedades mecânicas dos metais duros.

2.4.1 Composição química

Muitas pesquisas têm avaliado a influência da composição de um metal duro nas suas propriedades mecânicas, de modo que existem atualmente muitos dados a respeito dos efeitos que a adição de determinado elemento gera nas propriedades finais deste material. A seguir, são citadas algumas informações referentes aos metais duros à base de níquel.

O carbeto de tungstênio é o carbeto mais utilizado, aparecendo em praticamente todos os metais duros e em teores elevados, conferindo dureza e resistência ao desgaste. É o mais recomendado para o uso com cobalto como fase ligante, originando os metais duros que apresentam os melhores compromissos entre dureza a frio, a quente e tenacidade à fratura (SANTOS, 1990).

A substituição parcial ou total do cobalto pelo níquel sempre melhora a resistência à corrosão e à oxidação dos metais duros. O níquel, no entanto, não apresenta molhabilidade nas partículas de WC

tão eficaz quanto o cobalto, resultando em sacrifício da dureza e da resistência ao desgaste (TORRES, 2009).

A substituição do cobalto por quantidades crescentes de níquel resulta em uma queda linear da dureza, mas acompanhada de um aumento na tenacidade à fratura (PENRICE, 1987).

Devido a estas características, muitas vezes faz-se uso da adição de elementos que promovam o endurecimento do níquel por solução sólida, atribuindo melhores propriedades à fase ligante.

A influência da adição de elementos (além do W e C) à fase ligante tem sido estudada e observou-se que o cromo pode se dissolver em níveis apreciáveis, causando um aumento sensível na dureza do metal duro, porém, com diminuição da resistência à ruptura por flexão quando em temperatura ambiente. Além disto, constatou-se que, em altas temperaturas, a resistência à ruptura por flexão aumenta substancialmente através da adição de pequenas quantidades de cromo e molibdênio (CAVE, 1985; PERROTT; ROBINSON, 1974; KALISH; AUGUST, 1979).

Em aplicações onde se exige resistência à corrosão, são adotados metais duros à base de níquel endurecido por cromo e molibdênio ou apenas por cromo (TOMLINSON; LINZELL, 1988).

São comuns adições de cromo à composição da fase ligante, principalmente para aumentar a resistência à corrosão e à oxidação, proporcionando ainda aumento de dureza e resistência à abrasão (PENRICE, 1987).

Apesar disto, o cromo é considerado responsável pelo surgimento de uma porosidade excessiva, provocando redução da tenacidade à fratura dos sinterizados. Tal fato ocorre, pois adições de cromo resultam em um aumento da energia de ativação do sistema na sinterização, requerendo maiores temperaturas nesta etapa, o que leva a uma redução da densificação no estado sólido. Além disto, restringem o processo de solução-reprecipitação durante a sinterização com fase líquida (COOPER et al., 1988).

Segundo Kny et al. (1986), sob condições controladas de produção, a dureza, a resistência à ruptura por flexão, a resistência à compressão e a dureza a quente de WC-Co podem ser superadas pelos metais duros WC-Ni mediante moderadas adições de cromo.

A adição de molibdênio ao níquel como fase ligante beneficia a molhabilidade e a densificação, além de promover refino de grão do WC durante a sinterização (UPADHYAYA, 1998).

De acordo com Roebuck, Bennett e Almond (1986), uma fração do molibdênio adicionado ao níquel forma Mo_2C e o restante é

incorporado à fase ligante, aumentando a resistência à corrosão e a tenacidade à fratura.

Adições de molibdênio ao WC-Ni aumentaram a resistência à ruptura por flexão, mas as propriedades mecânicas não superaram as do WC-Co até que pequenos teores de cromo fossem adicionados (TRACEY, 1992).

O endurecimento por solução sólida promovido pelo cromo e o molibdênio aumenta a dureza, sem redução da tenacidade à fratura, com propriedades superiores às dos metais duros convencionais (WC-Co) (ALMOND; ROEBUCK, 1988).

O desempenho do níquel como fase ligante de metais duros também pode ser melhorado através de pequenas adições de silício, devido ao seu efeito de endurecimento por solução sólida (SANTOS; KLEIN; CORREA, 2010).

2.4.2 Teor de ligante

O teor de ligante, juntamente com a granulometria e o percentual em massa da fase dura, define as propriedades do metal duro (SANTOS, 1990). Metais duros convencionais podem apresentar teores de cobalto de 3 a 30% em massa.

Quanto maior o teor de ligante, menor a dureza e maior a resistência à fratura por flexão do compósito (EDWARDS, 2008).

A resistência ao desgaste, expressa pela perda de massa durante o ensaio de desgaste, cresce ao se diminuir o teor de ligante (SANTOS, 1990).

2.4.3 Carbetos refratários cúbicos

Comumente designados nos metais duros como fase γ , estes carbeto são adicionados essencialmente para restringir o crescimento de grão durante a sinterização.

Sua adição também resulta em aumento de dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste (RAGHUNAHAN; CARON; SANDELL, 1996).

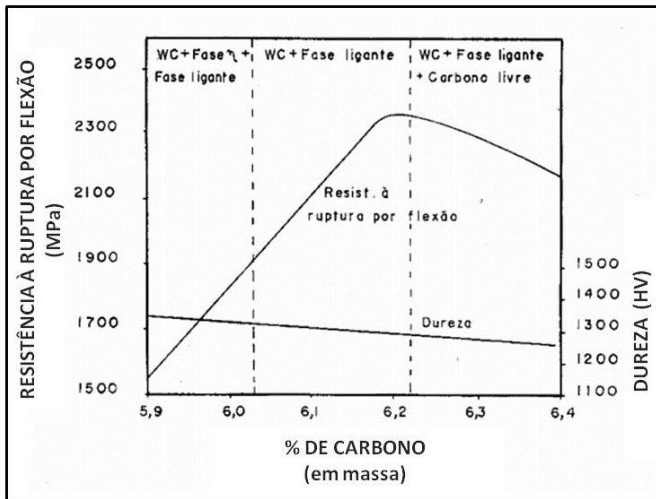
Segundo Cornwall e German (1998), soluções sólidas envolvendo mais de um carbeto, particularmente TiC, TaC, NbC, Mo₂C e WC, apresentam propriedades mecânicas superiores às propriedades exibidas com carbeto individuais.

2.4.4 Grafita

Como já relatado anteriormente, o teor de carbono em metais duros deve ser controlado dentro de limites muito estreitos para prevenir a formação de fases frágeis (em caso de falta de carbono), chamadas de fases η e a precipitação de grafita (em caso de excesso de carbono) (HALE, 1998).

Um pequeno excesso de carbono, em relação ao teor de carbono estequiométrico, leva à precipitação de grafita finamente distribuída na microestrutura, provocando uma acentuada redução na resistência à ruptura por flexão e uma redução menos intensa na dureza, como pode ser visto na figura 14, para o caso de um metal duro WC-10Co (GURLAND, 1954 apud RIBAS, 1991).

Figura 14 - Influência do teor de carbono nas propriedades mecânicas de um metal duro WC-10Co.



Fonte: Gurland (1954) apud Ribas (1991).

A presença de grafita na microestrutura do metal duro também é pernicioso para sua tenacidade à fratura (ANDRÉN, 2001 apud HASHE, 2007).

De acordo com Santos (1990), a grafita, quando em quantidades mínimas, pouco prejudica as propriedades mecânicas, sendo mais tolerada que a fase η .

2.4.5 Fase intermetálica η

Resultado de uma deficiência de carbono durante a produção do metal duro, a fase intermetálica η pode apresentar-se morfológicamente desde partículas finamente dispersas (no caso de baixa deficiência) até a ocupação de grandes áreas na microestrutura (caso de alta deficiência) (UPADHYAYA, 1998).

Sua origem reside na descarbonetação do WC, conduzindo à formação do composto W_2C , que, por sua vez, reage com a fase ligante, gerando a fase intermetálica η (FERNANDES, 2002). Como já informado, essa fase apresenta muitos isomorfos, contendo ao menos dois tipos de átomos metálicos e, dependendo do sistema, pode apresentar-se em estruturas distintas, como M_4C , M_6C , $M_{12}C$, $M_{23}C_6$, entre outras (FERNANDES; SENOS, 2011).

De acordo com Raghunahan, Caron e Sandell (1996), a presença desta fase é nociva às propriedades mecânicas do metal duro, implicando em perda de ductilidade e tenacidade à fratura. Conforme estes pesquisadores, em compósitos de WC com grãos ultrafinos (0,4 a 0,5 μm), esta fase aumenta a dureza e a resistência à abrasão, em detrimento da tenacidade à fratura.

Como também pode ser visto na figura anterior, a ocorrência da fase intermetálica η , dura e frágil, leva a valores bastante baixos para a resistência à fratura por flexão.

No entanto, Marques (2010), investigando o uso de aço inoxidável como fase ligante para metais duros, verificou que a presença da fase intermetálica, em até 12%, não prejudicou as propriedades mecânicas, aumentando inclusive a dureza do material, sem comprometer a tenacidade à fratura.

Além disto, Kuebel e Lux (1984 apud PENRICE, 1997) e Aronsson e Pastor (1986 apud PENRICE, 1997) afirmaram que o desempenho de ferramentas de corte de metal duro é bastante beneficiado quando a composição deste material encontra-se na região subestequiométrica (onde se tem a fase intermetálica).

2.4.6 Porosidade residual

A porosidade exerce grande influência sobre as propriedades mecânicas do material sinterizado, principalmente na resistência mecânica e na dureza. Nos metais duros de melhor qualidade, à base de WC-Co, o valor da densidade deve se aproximar de 99,5% da densidade

teórica. Além disto, a porosidade residual deve ser uniforme e estatisticamente bem distribuída (SANTOS, 1990).

Teores baixos de ligante dificultam a eliminação dos poros, principalmente para granulometrias finas de WC. Outros fatores que podem ser responsáveis pela porosidade são: baixo teor de carbono, moagem ineficiente, presença de impurezas, gases aprisionados, má distribuição do ligante e temperatura de sinterização incorreta (AMBERG; DOXNER, 1977 apud SANTOS, 1990).

Dependendo da causa de sua origem, os poros podem apresentar-se em diferentes formas e tamanhos. A influência dos poros microscópicos nas propriedades mecânicas é menos compreendida, pois acaba sendo mascarada pela presença de poros macroscópicos e tamanhos maiores de grão. No entanto, estes defeitos têm um papel importante no início de fraturas, tendo considerável importância no controle de qualidade (UPADHYAYA, 1998).

2.4.7 Parâmetros microestruturais

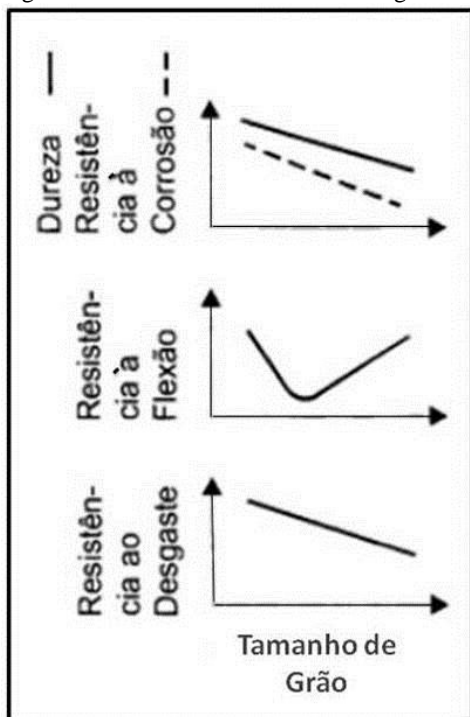
2.4.7.1 Tamanho médio das partículas de WC (tamanho de grão)

O tamanho médio de partícula de WC afeta não apenas o comportamento do material na sinterização, como também as propriedades mecânicas do produto acabado (LEIDERMAN; ROSEN; BOTSTEIN, 1997).

Nos metais duros, uma ampla faixa de tamanho médio de partícula é empregada, desde partículas nanométricas até 35 μm , aproximadamente (GILLE et al., 2000).

Na figura 15, é possível observar as influências do tamanho de grão em algumas propriedades mecânicas dos metais duros.

Figura 15 - Influências do tamanho de grão em propriedades de metais duros.



Fonte: Adaptado de König e Klocke (2002).

As propriedades mecânicas dos metais duros são criticamente dependentes deste parâmetro. Para um determinado teor de fase ligante, observa-se que, quanto menor o tamanho médio de partícula de WC, maior a dureza do compósito (KIEFFER; BENESOVSKY, 1965 apud UPADHYAYA, 1998).

Normalmente, em metais duros, o aumento de dureza está relacionado a uma redução da tenacidade à fratura. No entanto, a redução do tamanho de grão do WC, para abaixo de $1\ \mu\text{m}$, leva a valores elevados de dureza, de resistência à ruptura por flexão, de resistência à compressão e de resistência ao desgaste (UPADHYAYA, 1998).

Metais duros com microestrutura fina e homogênea expressam alta dureza, alta tenacidade e alta resistência à abrasão (SUN; ZHANG; SHEN, 2003).

2.4.7.2 Livre caminho médio

Nos metais duros, o livre caminho médio é interpretado como a espessura média do filme de ligante entre as partículas de carbeto de tungstênio.

Segundo Upadhyaya (1998), este parâmetro é definido pela média aritmética da distância de uma interface carbeto-ligante a outra, medida na fase ligante.

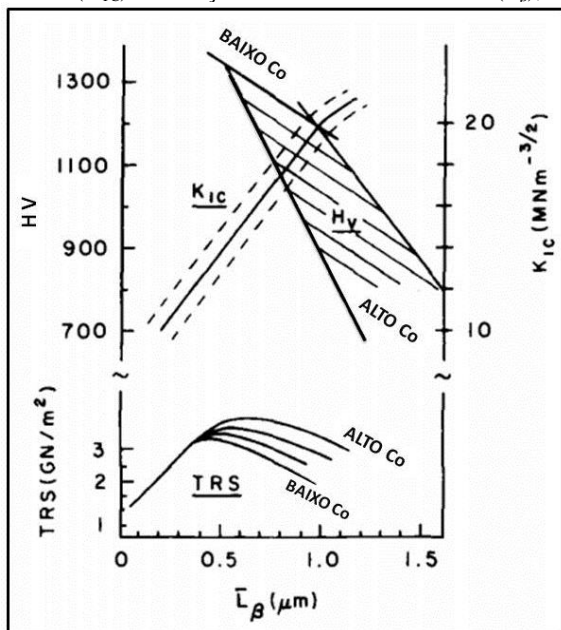
Numericamente, pode ser determinado pela média aritmética entre mil ou mais espessuras de ligante entre partículas de WC vizinhas, medidas em direções arbitrárias na microestrutura (SANTOS, 1990).

O livre caminho médio depende da percentagem volumétrica da fase ligante e da granulometria média da partícula constituinte da fase dura. Quanto mais fino o pó de WC, maior a área livre a ser molhada pelo ligante na sinterização com fase líquida e menor o livre caminho médio (KLEIN, 2004).

Otimizar as propriedades do metal duro consiste em otimizar o livre caminho médio da fase ligante entre as partículas da fase dura, uma vez que existe um valor considerado ótimo para a espessura do filme de fase ligante (KLEIN, 2004).

Os efeitos globais do teor de fase ligante e do tamanho de grão na dureza, resistência à ruptura por flexão e tenacidade à fratura podem então ser visualizados de melhor forma ao se plotar a variação destas propriedades mecânicas em função do livre caminho médio, como na figura 16, para os casos de WC-Co. Em geral, com o aumento do livre caminho médio, a dureza diminui e a tenacidade à fratura aumenta. Para a resistência à ruptura por flexão, existe um valor ótimo para o livre caminho médio que conduz aos maiores valores (GURLAND, 1984).

Figura 16 - Dureza (HV), resistência à ruptura por flexão (TRS) e tenacidade à fratura (K_{IC}) em função do livre caminho médio (L_{β}), em WC-Co.



Fonte: Gurland (1984).

O livre caminho médio influi decisivamente na tenacidade à fratura dos metais duros, sendo esta propriedade melhor representada através do fator K_{IC} (muito importante na otimização do metal duro para aplicações de perfuração, onde são combinados esforços de impacto e desgaste simultaneamente) (PETERS, 1971 apud UPADHYAYA, 1998).

Uma fase ligante mal distribuída caracteriza-se por aglomerações localizadas, chamadas “ilhas de ligante” (normalmente oriundas de mistura e/ou moagem deficiente), ou por filmes excessivamente delgados e frágeis. Esses defeitos geram microestruturas irregulares que, por sua vez, levam a propriedades ruins e a uma grande dispersão de resultados (flutuação nas propriedades) (SANTOS, 1990).

Segundo Upadhyaya (1998), o teor de carbono parece ter uma forte influência na distribuição da fase ligante, controlando-a durante o aquecimento até a temperatura de sinterização.

2.4.7.3 Contiguidade

A formação de um esqueleto rígido contínuo através do contato estabelecido entre partículas de WC ainda é muito debatido entre os pesquisadores. A contiguidade pode ser definida como uma medida do grau de contatos entre as partículas de WC (UPADHYAYA, 1998).

Existem duas abordagens usualmente adotadas para explicar a origem da contiguidade: a contiguidade de equilíbrio e a contiguidade geométrica. A contiguidade de equilíbrio considera o desenvolvimento de contatos entre as partículas de WC como um recurso para minimizar a energia livre de superfície total das interfaces. A contiguidade geométrica considera que, em um dado volume, os contatos estabelecem-se como resultado de uma sobreposição geométrica de um número excessivo de carbetos que se transformam buscando uma forma ideal (SHATOV et al., 2006).

A contiguidade varia com o teor de ligante, o tempo de sinterização e, em menor grau, com a temperatura (UPADHYAYA, 1998).

De acordo com Shatov, Ponomarev e Firstov (2008), com o aumento da contiguidade, ocorre um aumento da dureza e uma redução da tenacidade à fratura.

3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais relacionados a este trabalho foram realizados no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LabMat), no Laboratório de Mecânica de Precisão (LMP), no Laboratório de Propriedades Mecânicas (LPM) e no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica, assim como no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), com o apoio do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (POSMEC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Neste capítulo é reportado todo o desenvolvimento experimental deste trabalho, no qual são descritas detalhadamente as etapas de seleção, preparo e caracterização das matérias-primas empregadas, de formulação de composições, das rotas de processamento adotadas e das caracterizações realizadas nas amostras produzidas.

3.1 MATERIAIS

No processamento de metais duros, o tamanho de partícula da fase dura empregado varia desde níveis nanométricos até poucos micrometros, sendo mais usual na faixa de 0,4 a 10 μm .

Para a fase ligante, costuma-se empregar pós bastante finos (até 1,5 μm), de modo a promover uma distribuição uniforme em torno das partículas de carbetos de tungstênio, gerando uma continuidade desta fase ao longo de todo o volume do material.

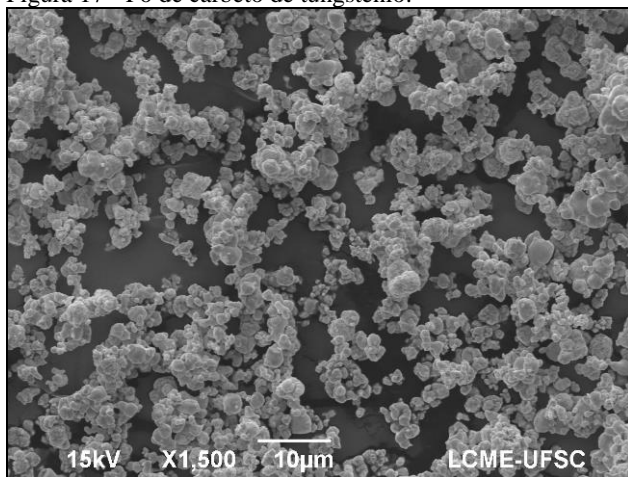
Deste modo, a seleção das matérias-primas baseou-se nesta premissa, sendo necessária, entretanto, a realização de alguns procedimentos para ajustar o tamanho de partícula de alguns pós aos valores desejados.

A seguir, são apresentados os materiais selecionados, seus fornecedores e algumas de suas características, como o tamanho médio de partícula e a morfologia de partícula (evidenciada a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)).

3.1.1 Carbeto de tungstênio

O carbeto de tungstênio utilizado foi adquirido da empresa JB Química Indústria e Comércio Ltda., apresentando granulometria média de 2 a 3 μm (figura 17).

Figura 17 - Pó de carbeto de tungstênio.

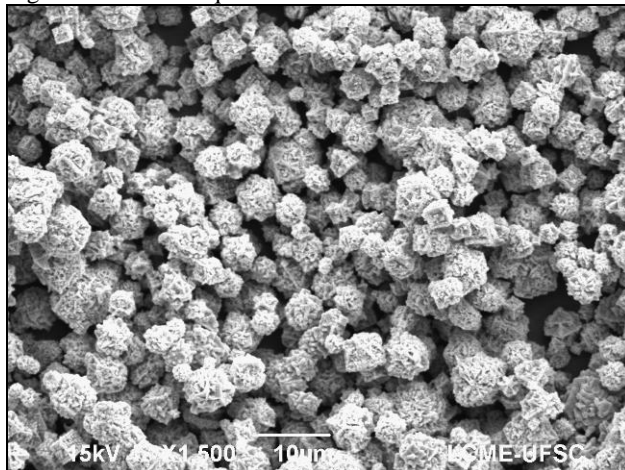


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2 Níquel

O pó de níquel (figura 18), adquirido da empresa Citra do Brasil Comércio Internacional Ltda., apresenta granulometria média de 3 a 6 μm .

Figura 18 - Pó de níquel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

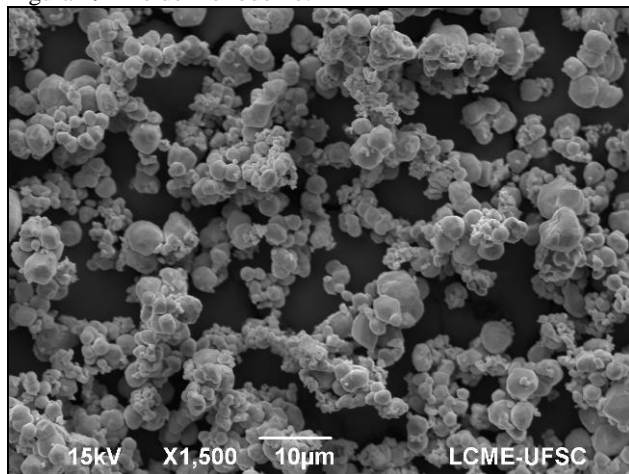
3.1.3 Carbonato de níquel (NiCO_3)

O pó de carbonato de níquel foi adquirido da fabricante Sigma-Aldrich Corporation, contendo um teor mínimo de 46 a 50% (em massa) de níquel.

3.1.4 Molibdênio

O pó de molibdênio foi adquirido da fabricante H. C. Starck GmbH, apresentando granulometria média de 3,5 μm (figura 19) e teor de pureza acima de 99,8%.

Figura 19 - Pó de molibdênio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.5 Ferro-cromo

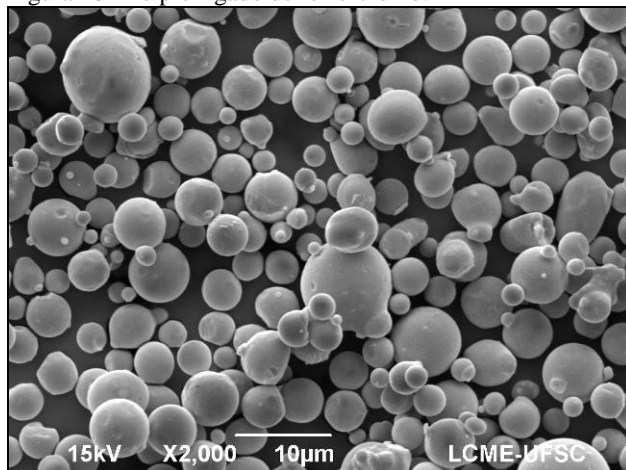
O pó pré-ligado de ferro-cromo (figura 20), cuja composição química é apresentada na tabela 2, foi adquirido junto à Sandvik Osprey Ltd., apresentando granulometria média de 8 µm.

Tabela 2 - Composição química do pó pré-ligado de ferro-cromo.

Pré-ligado Fe-Cr	Fe	Cr	C	Si	Mn
Composição (% massa)	Balanço	52,0	0,6	4,0	4,0

Fonte: Sandvik Osprey Ltd. (2012).

Figura 20 - Pó pré-ligado de ferro-cromo.

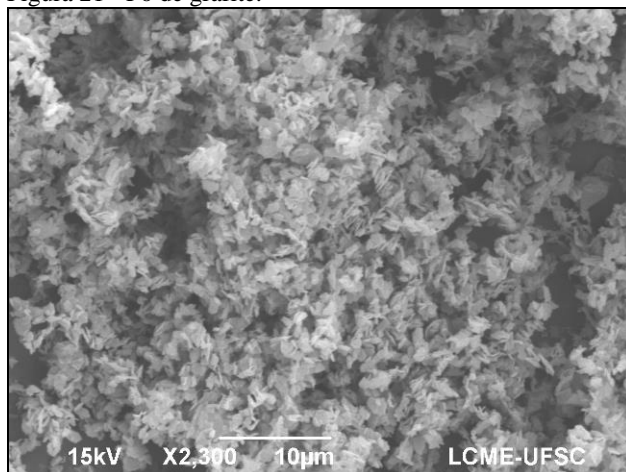


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.6 Carbono

O carbono, na forma de grafite (figura 21), foi adquirido da empresa Nacional de Grafite Ltda., apresentando tamanho médio de partícula de 0,83 μm e valores típicos de pureza acima de 99,8%.

Figura 21 - Pó de grafite.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.7 Parafina

A parafina, na forma de lentilhas, foi adquirida da empresa Gramalux Importadora e Exportadora Ltda., apresentando ponto de fusão de 55,8 °C e densidade relativa de 0,81 g/cm³.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a realização dos experimentos envolvidos no processamento de metais duros, é necessário o conhecimento da tecnologia de produção de metais duros e de suas propriedades mecânicas, além dos fatores que influem diretamente nestas, requerendo, além de uma sólida fundamentação bibliográfica, uma análise dos metais duros já estabelecidos, como referenciais para um estudo sistemático dos materiais desenvolvidos.

São apresentadas a seguir, as formulações das composições para os metais duros produzidos, as etapas das rotas de processamento adotadas e as técnicas de caracterizações realizadas nas amostras obtidas.

A figura 22 corresponde ao diagrama que apresenta uma visão geral da metodologia experimental adotada neste trabalho.

Figura 22 - Diagrama da metodologia experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.1 Formulações de composições

Inicialmente, foram formuladas composições para metais duros à base de níquel, fixando a proporção relativa de fase ligante em 10% em massa, de forma a facilitar uma posterior comparação dos resultados com metais duros convencionais e à base de níquel com percentuais de fase ligante semelhantes.

Duas rotas principais foram projetadas: a denominada rota 1, que envolveu a introdução do níquel nas composições sob a forma de óxido, enquanto na rota 2, fez-se uso de níquel na forma de pó metálico.

Como já citada, a prática de empregar o metal precursor da fase ligante sob a forma de óxido é usual, costumando-se reduzir os óxidos posteriormente, através de reações com uma atmosfera redutora à base de hidrogênio. Tal fato inclinou a pesquisa também para esta direção, porém, neste trabalho, propôs-se a redução dos óxidos através de reações com carbono livre adicionado à mistura de pós, objetivando avaliar a viabilidade técnica de produção de metais duros a partir de composições autorredutoras.

A partir disto, para as rotas definidas, foram também formuladas composições distintas para as fases ligantes, nas quais uma fração do níquel (10% em massa) foi substituída por elementos como molibdênio, ferro e cromo, em teores que podem ser visualizados na tabela 3, buscando investigar as influências das adições destes elementos no comportamento durante a sinterização e nas propriedades mecânicas dos metais duros. Complementarmente, foram investigadas as influências da variação do teor de carbono, do tempo de sinterização e da temperatura de sinterização, através das composições 8, 8.1 e 8.2.

Pequenas quantidades de carbono foram adicionadas às composições visando, principalmente, reduzir óxidos adsorvidos nos pós precursores e evitar perdas significativas de carbono em reações com a atmosfera de sinterização, além de, no caso das composições 1, 3, 4 e 5, reduzir o óxido de níquel presente, razões pelas quais a soma dos constituintes na tabela 3 ultrapassa o valor de 100%.

A presença de carbono em excesso também causa uma diminuição da temperatura na qual a fase líquida se forma, além de aumentar a quantidade de líquido, contribuindo para uma maior densificação (BANERJEE; LAL; UPADHYAYA, 1995).

Os elementos ferro e cromo foram adicionados na forma de pó pré-ligado, mantendo uma relação em massa Fe:Cr aproximada de 4:5.

Tabela 3 - Composições planejadas para a produção dos metais duros.

Amostra	Composição (% em massa)					
	WC	Ni	NiO	Mo	Fe-Cr (pré-ligado)	C
1	90,00	-	12,75	-	-	1,37
2	90,00	10,00	-	-	-	0,39
3	90,00	-	11,45	1,00	-	1,26
4	90,00	-	11,45	-	1,00	1,26
5	90,00	-	11,45	0,50	0,50	1,26
6	90,00	9,00	-	1,00	-	0,39
7	90,00	9,00	-	-	1,00	0,39
8	90,00	9,00	-	0,50	0,50	0,39
8.1	90,00	9,00	-	0,50	0,50	0,39
8.2	90,00	9,00	-	0,50	0,50	0,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a incorporação destes elementos no níquel, pretende-se, além do endurecimento por solução sólida da fase ligante, que sejam promovidos efeitos como inibição do crescimento de grão de WC e aumento da resistência à corrosão e à oxidação.

3.2.2 Rota de processamento

3.2.2.1 Preparação dos pós

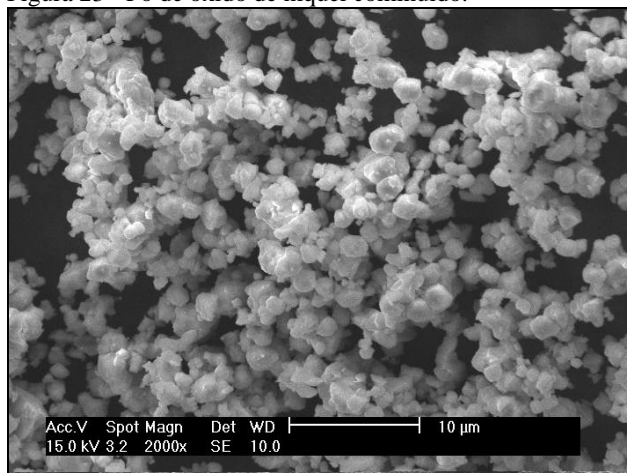
Contrariamente aos outros pós, que foram adquiridos na forma adequada para o uso proposto, o pó de óxido de níquel desejado foi o único que exigiu maior cuidado, sendo obtido a partir de pó de carbonato de níquel. O pó de carbonato de níquel, quando submetido à ustulação, gera óxido de níquel. O óxido de níquel, através de um processo de moagem, possibilita a obtenção de finas partículas, importantes para o alcance de uma maior dispersão volumétrica e, por consequência, de um livre caminho médio mais uniforme.

Posteriormente, quando procedida a redução do óxido, obtém-se um pó ainda mais fino de níquel.

Portanto, o pó de carbonato de níquel foi submetido a um processo de ustulação, no qual sofreu aquecimento até a temperatura de 1100 °C, sendo mantido neste patamar por um período de 4 horas, sob vácuo, obtendo-se ao final o óxido de níquel.

Com a obtenção do óxido de níquel, executou-se a sua cominuição em um moinho planetário de bolas Retsch, via úmida (imerso em álcool etílico), por um período de 6 horas, sob velocidade de rotação de 450 rpm e mantida um relação em massa esferas:pós de 3:1. O tamanho médio de partícula obtido após esta etapa foi inferior a 2 µm (figura 23).

Figura 23 - Pó de óxido de níquel cominuído.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2.2 Moagem e mistura dos pós

Com os pós devidamente preparados, foram realizados testes preliminares de moagem e mistura, variando os tempos de processo e fixando os parâmetros de velocidade de rotação e relação em massa esferas:pós, com a intenção de avaliar o grau de homogeneidade alcançado em cada tempo pré-selecionado.

Para a etapa de moagem e mistura dos pós, foi confeccionado um vaso de moagem de aço inoxidável AISI 304, com uma cavidade cilíndrica (30,0 mm diâmetro x 50,0 mm altura) revestida de metal duro

WC-6Co (figura 24). Além disto, foram adquiridas esferas de metal duro WC-6Co, de 2,5 e 5,0 mm de diâmetro, da empresa Multiesferas Com. Imp. e Exp. de Esferas Ltda.

Figura 24 - Vaso e esferas de moagem.



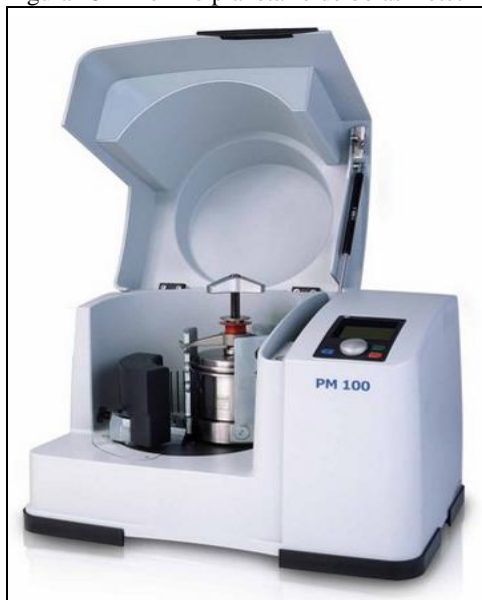
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os testes de homogeneidade foram realizados com misturas de pós referentes às composições 1 e 2, em um moinho planetário de bolas Retsch PM100 (figura 25), com velocidade de rotação de 350 rpm, relação em massa esferas:pós de 3:1 e tempos de mistura de 2, 6 e 12 h. À mistura de pós, foi adicionado álcool etílico como agente controlador de processo, na quantidade de 12% (em massa) da massa de pós.

Posteriormente, realizou-se a moagem somente do pó de carbeto de tungstênio, nas mesmas condições de velocidade de rotação e relação em massa esferas:pós há pouco citadas, por um período de 12 h, a fim de avaliar, ao final do processo, a sua influência no tamanho médio de partícula do WC.

Identificados os parâmetros adequados para esta etapa, procedeu-se às operações de moagem e mistura de todas as composições, executadas no laboratório CERMAT.

Figura 25 - Moinho planetário de bolas Retsch PM100.



Fonte: Retsch (2013).

3.2.2.3 Adição de ligante e granulação

Após a moagem e mistura dos pós, promoveu-se a evaporação do álcool etílico em estufa a 50 °C, preparando o material para esta etapa.

Adicionou-se então 1,5% em massa de parafina dissolvida em hexano (este em 10% em massa) à mistura de pós, submetendo esta a uma nova operação de mistura. Esta operação foi também realizada em um moinho planetário de bolas Retsch PM100, mantendo a relação em massa esferas:pós em 3:1, por um período de 2 h e sob velocidade de rotação de 150 rpm.

Homogeneizada a mistura, propiciou-se a aglomeração das partículas ao agitar a mistura de pós durante a volatilização do hexano, originando pequenos grânulos (entre 150 e 850 μm) por peneiramento.

Desta forma, foram conferidas melhores propriedades aos pós para a etapa seguinte (compactação), além de proporcionar o aumento de resistência a verde aos compactados. Esta etapa foi também realizada no laboratório CERMAT.

3.2.2.4 Compactação

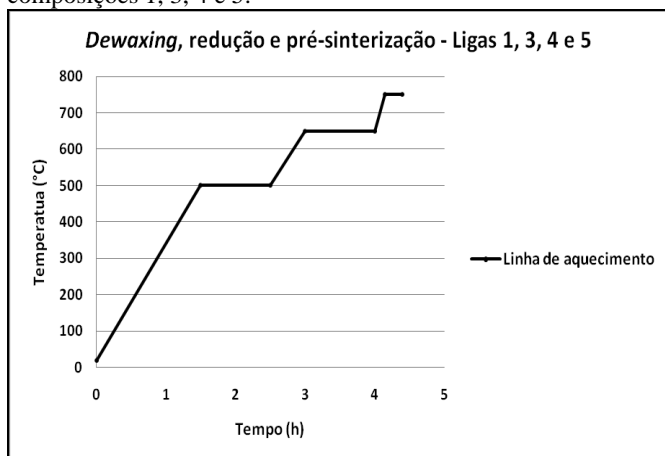
Para esta etapa, foram inicialmente geradas curvas de compressibilidade das misturas de pós, buscando identificar os valores de pressão de compactação conducentes às densidades a verde mais elevadas. Esta técnica foi empregada em misturas das composições 1 e 2, confeccionando-se 3 corpos de prova para cada pressão de compactação testada. A densidade a verde relacionada a cada valor de pressão de compactação foi determinada pela média das densidades a verde atingidas por estes corpos de prova.

Selecionado o valor adequado para a pressão de compactação, foram confeccionadas as amostras de todas as composições, com geometria cilíndrica (com diâmetro de 10,0 mm e altura de 8,5 mm), por compactação uniaxial de pós de efeito duplo, em matriz flutuante acoplada a uma prensa hidráulica Bovenau P10 ST, com capacidade de 10 toneladas. Esta etapa foi realizada no laboratório CERMAT.

3.2.2.5 Ciclo térmico de *dewaxing*, redução e pré-sinterização

As amostras relativas à rota 1 (composições 1, 3, 4 e 5), foram submetidas a um ciclo térmico inicial (figura 26), visando a remoção da parafina (*dewaxing*), com subsequente redução do óxido de níquel presente e, finalmente, a pré-sinterização.

Figura 26 - Ciclo térmico de *dewaxing*, redução e pré-sinterização para as composições 1, 3, 4 e 5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o exposto, os compactados foram aquecidos lentamente (taxa de aquecimento de 5 °C/min) até 500 °C, sendo mantidos neste patamar por 1 h, para a remoção lenta da parafina por evaporação, de forma a evitar o surgimento de defeitos.

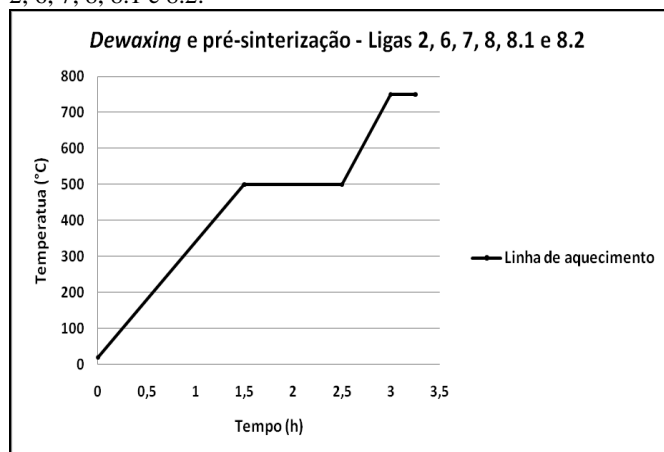
Em seguida, a temperatura foi elevada (taxa de aquecimento de 5 °C/min) até 650 °C e mantida neste patamar também por 1 h, para redução dos óxidos.

Por fim, elevou-se a temperatura até 750 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo as amostras neste patamar por um período de 15 minutos, ocorrendo assim a pré-sinterização das amostras, conferindo-as maior resistência mecânica para posterior manuseio.

As amostras referentes às demais composições (rota 2) foram submetidas ao ciclo térmico mostrado na figura 27, para o qual foram definidos parâmetros semelhantes ao ciclo anterior, sendo-lhe apenas suprimida a fase de redução dos óxidos.

Ambos os ciclos térmicos foram realizados em um forno tubular Jung TU3513 (localizado no laboratório LMP), sob atmosfera levemente redutora composta por 5% de gás hidrogênio (H₂) e argônio (Ar) em balanço, com as amostras contidas em cadinhos de grafite e imersas em pó de grafite.

Figura 27 - Ciclo térmico de *dewaxing* e pré-sinterização para as composições 2, 6, 7, 8, 8.1 e 8.2.

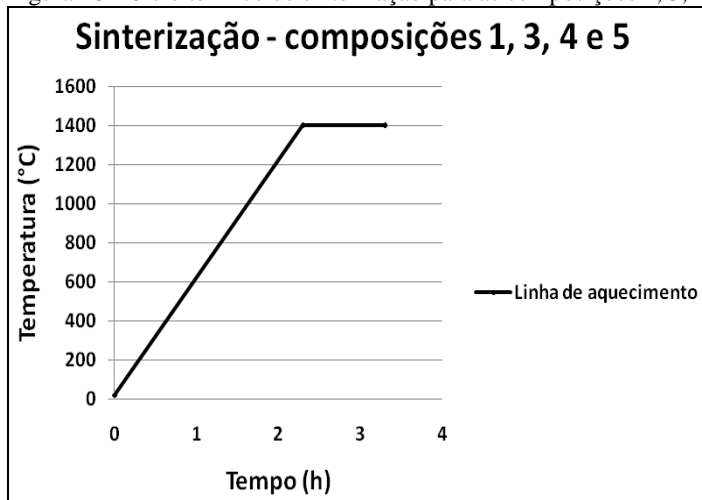


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2.6 Ciclo térmico de sinterização

As amostras das composições 1, 3, 4 e 5 foram sinterizadas segundo o ciclo térmico disposto na figura 28, sendo aquecidas até a temperatura de 1400 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se no patamar de temperatura por 1 h.

Figura 28 - Ciclo térmico de sinterização para as composições 1, 3, 4 e 5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A sinterização destas amostras foi realizada em um forno Gero HTK 8MO (figura 29), situado no laboratório LabMat, sob alto vácuo (10^{-4} mbar), com as amostras contidas em cadinhos de alumina.

Figura 29 - Forno de sinterização Gero HTK 8MO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

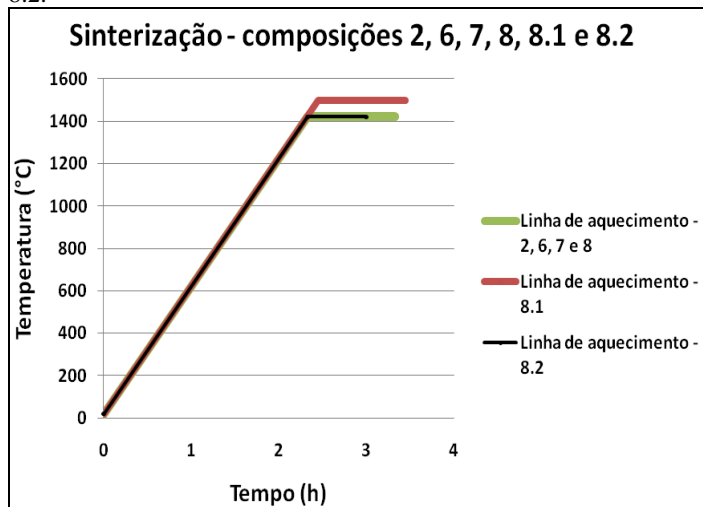
A sinterização das amostras 2, 6, 7 e 8 obedeceu ao ciclo térmico mostrado na figura 30, representado pela linha de aquecimento de cor verde. Assim, tais amostras foram aquecidas até a temperatura de 1420 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se no patamar de temperatura por 1 h.

A amostra 8.1, cuja composição é similar à da amostra 8, foi submetida ao ciclo térmico representado pela linha de aquecimento de cor vermelha (figura 30), sendo, portanto, aquecida até a temperatura de 1500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se no patamar de temperatura por 1 h. Deste modo, pretendeu-se investigar o comportamento de sinterização do metal duro (para a referida composição), assim como suas propriedades mecânicas finais, quando submetido a distintas temperaturas de sinterização.

O ciclo térmico representado pela linha de aquecimento de cor preta (figura 30) foi aplicado à amostra 8.2, que apresenta adições de molibdênio, ferro e cromo similares às das amostras 8 e 8.1, diferindo, no entanto, no teor de carbono em excesso (bem mais baixo). O ciclo

utilizado nesta amostra empregou parâmetros similares ao ciclo da amostra 8, exceto pelo tempo de patamar, reduzido para 40 min. Com isto, buscou-se avaliar as influências destas alterações (teor de carbono em excesso e tempo de patamar) no comportamento de sinterização e nas propriedades mecânicas finais deste metal duro.

Figura 30 - Ciclos térmicos de sinterização para as composições 2, 6, 7, 8, 8.1 e 8.2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os ciclos térmicos das amostras 2, 6, 7, 8, 8.1 e 8.2, foram realizados em um dilatômetro Netzsch DIL 402 C, no laboratório LabMat, permitindo a aquisição de importantes informações adicionais acerca do comportamento destes materiais na sinterização. A amostra 8.1 foi sinterizada sob o fluxo de uma mistura de gases (5% H₂ com argônio em balanço). As demais amostras (2, 6, 7, 8 e 8.2) foram sinterizadas sob fluxo de argônio.

3.2.2.7 Preparo das amostras sinterizadas

As amostras sinterizadas foram devidamente preparadas para permitir a realização das pretendidas caracterizações (microestruturais e mecânicas). Assim, foram inicialmente seccionadas com o uso de disco de diamante e, em seguida, embutidas em resina acrílica. Passaram então à etapa de lixamento metalográfico, obedecendo à seguinte

seqüência de granulometrias das lixas: 120, 400, 600 e 1200 mesh. Finalmente, as amostras receberam polimento com pasta de diamante, também tendo o tamanho do abrasivo sequencialmente reduzido: 3, 1 e 0,25 μm .

3.2.3 Ensaios e análises

3.2.3.1 Dilatometria

Esta etapa foi realizada no laboratório LabMat, em um dilatômetro Netzsch DIL 402 C (figura 31), com uma amostra de metal duro à base de cobalto (WC-10Co) e com as amostras da rota 2, para avaliação das influências dos elementos adicionados (Mo, Fe e Cr) na sinterabilidade do material, principalmente no que diz respeito à variação dimensional e à cinética de sinterização.

Figura 31 - Dilatômetro Netzsch DIL 402 C.



Fonte: Netzsch (2013).

3.2.3.2 Microscopias óptica e eletrônica de varredura

Tais análises proporcionaram a observação da microestrutura dos sinterizados, permitindo identificar as fases presentes (fase ligante, fase intermetálica, grafita livre, etc.) e a ocorrência de defeitos, assim como mensurar aspectos microestruturais importantes na interpretação das propriedades mecânicas exibidas (tamanho de grão, livre caminho médio, contiguidade e porosidade).

Para as caracterizações microestruturais (exceto para avaliação da porosidade em microscópio óptico), as amostras foram atacadas

quimicamente com reagente de Murakami, conforme procedimento descrito na norma ASTM B657-11.

Para a obtenção das micrografias, foi utilizado um microscópio óptico Leica DM4000M, localizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), e um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME).

3.2.3.3 Determinação da densidade

A densidade dos sinterizados foi determinada através do método de Arquimedes, por imersão das amostras em água, de acordo com o procedimento descrito pela norma ISO 3369.

3.2.3.4 Ensaio de dureza Vickers

A dureza de metais duros é geralmente expressa nas escalas Vickers (HV) ou Rockwell A (HRA). Para determinar a dureza dos sinterizados foram realizados ensaios de indentação no Laboratório de Propriedades Mecânicas (LPM), em um durômetro Vickers, com aplicações de carga de 98,0 N (escala HV10).

O valor de dureza atribuído a cada amostra foi calculado pela média de cinco resultados, obtidos das indentações realizadas.

3.2.3.5 Ensaio de tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura de um material pode ser determinada de muitas maneiras. Para os metais duros, não existe uma norma ISO específica para a medição da tenacidade à fratura, devido principalmente à dificuldade de introduzir pré-trincas estáveis nos corpos de prova (ROEBUCK et al., 2008).

No entanto, um método comumente adotado para a determinação da tenacidade à fratura de metais duros é o método Palmqvist. Neste caso, a tenacidade à fratura do material é representada pelo seu fator de intensidade de tensão crítico K_{IC} (SANDVIK HARD MATERIALS, 2011).

O valor da tenacidade à fratura Palmqvist está fundamentado na medida do comprimento total das trincas que emanam dos quatro vértices de uma indentação Vickers em uma superfície polida (ROEBUCK et al., 2008).

O método Palmqvist tornou-se popular devido à maneira rápida e fácil de ser conduzido, podendo ser realizado em corpos de prova de geometria simples e sem a necessidade de equipamentos sofisticados. Porém, este método expõe uma séria desvantagem ao não apresentar uma correlação clara entre os valores de tenacidade à fratura Palmqvist e os valores obtidos para a tenacidade à fratura em deformação plana (mais confiáveis) (UPADHYAYA, 1998).

Com isto, Shetty et al. (1985) desenvolveram uma técnica, com base na geometria de trinca Palmqvist, ajustando de forma mais apropriada os valores para a tenacidade à fratura em metais duros. Segundo os autores, valores obtidos na faixa de 7,0 a 15,0 MPa.m^{1/2} proporcionam uma estimativa fiel da tenacidade à fratura em metais duros.

De acordo com isto, a tenacidade à fratura dos sinterizados foi determinada pelo método sugerido por Shetty et al. (1985), através da equação (4), a partir de indentações Vickers realizadas com carga de 294,0 N (escala HV30).

$$K_{IC} [\text{MPa.m}^{1/2}] = 0,0319.P/(a.l^{1/2}) \quad (4)$$

Na equação (4), **P** é a carga de indentação (MN), **a** é a metade da diagonal média da indentação (m) e **l** é o comprimento de trinca Palmqvist (m).

O valor de tenacidade à fratura atribuído a cada amostra foi também calculado pela média de cinco resultados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

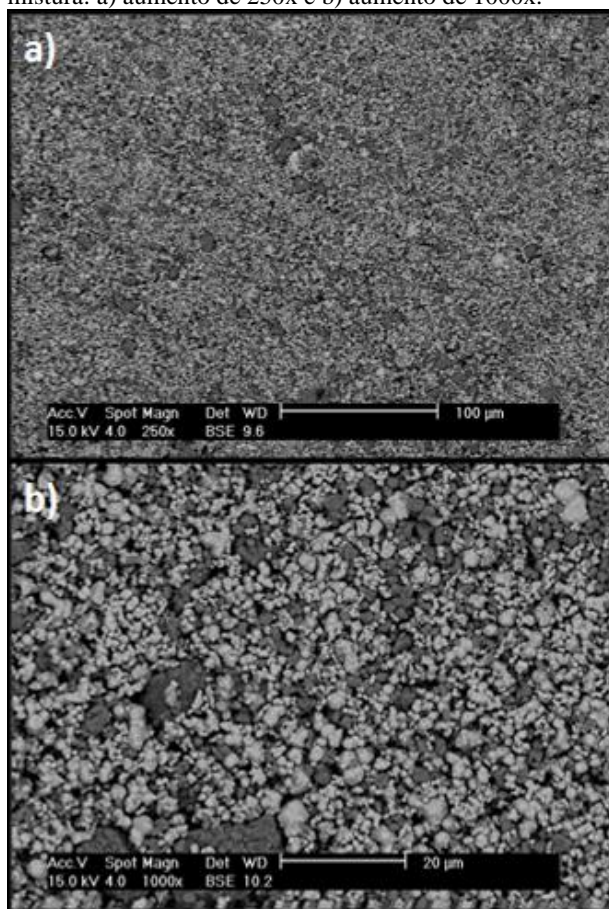
Neste capítulo, são apresentados resultados obtidos nas etapas anteriores, acompanhados de discussões que objetivam promover maior compreensão sobre os mesmos.

4.1 ROTA DE PROCESSAMENTO

4.1.1 Moagem e mistura dos pós

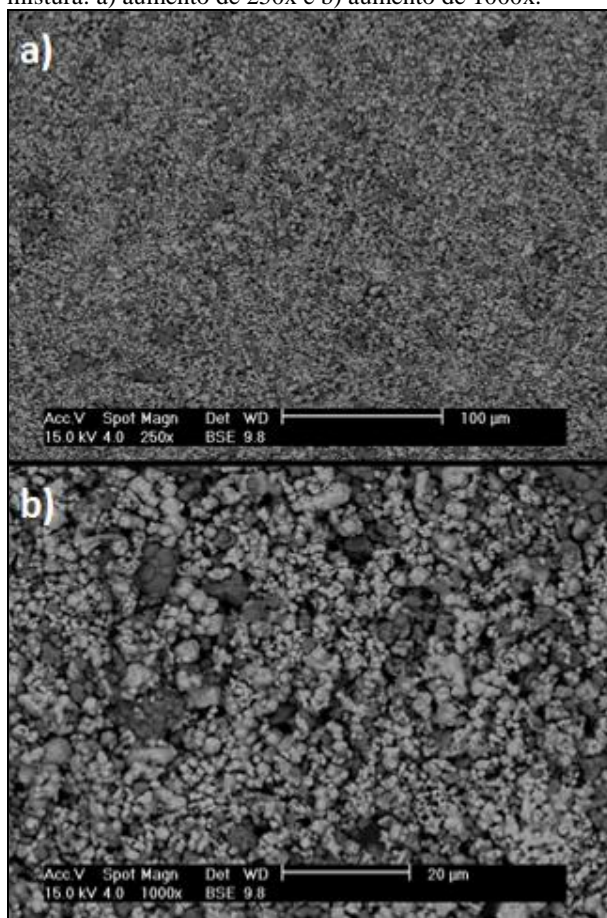
Quanto aos testes de homogeneidade realizados, as figuras 32, 33 e 34 revelam a distribuição de pós alcançada para a composição 1, após 2, 6 e 12 h de moagem e mistura. Nestas figuras, as partículas mais claras representam o carbetto de tungstênio, enquanto as partículas escuras constituem o óxido de níquel presente.

Figura 32 - Distribuição de pós para a composição 1, após 2 h de moagem e mistura: a) aumento de 250x e b) aumento de 1000x.



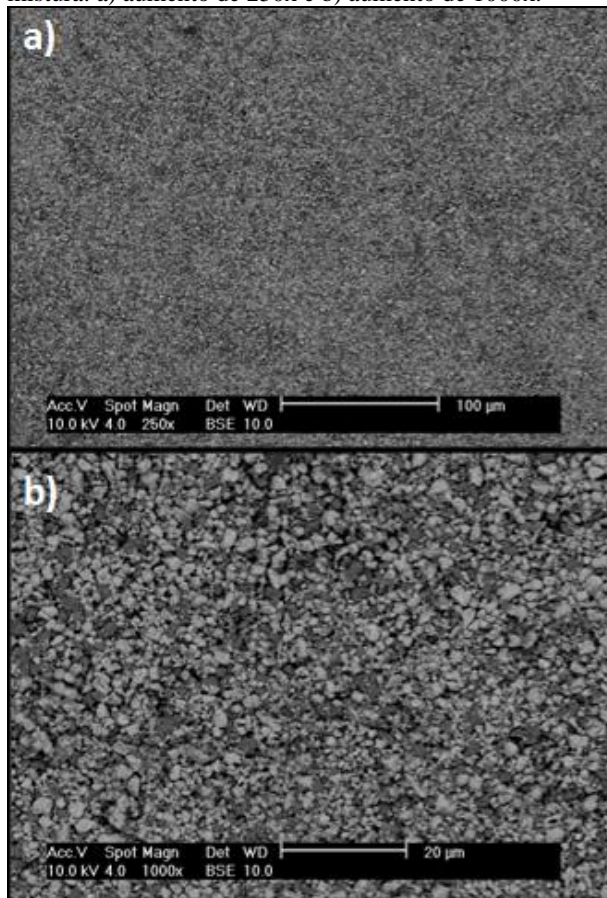
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Distribuição de pós para a composição 1, após 6 h de moagem e mistura: a) aumento de 250x e b) aumento de 1000x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 - Distribuição de pós para a composição 1, após 12 h de moagem e mistura: a) aumento de 250x e b) aumento de 1000x.

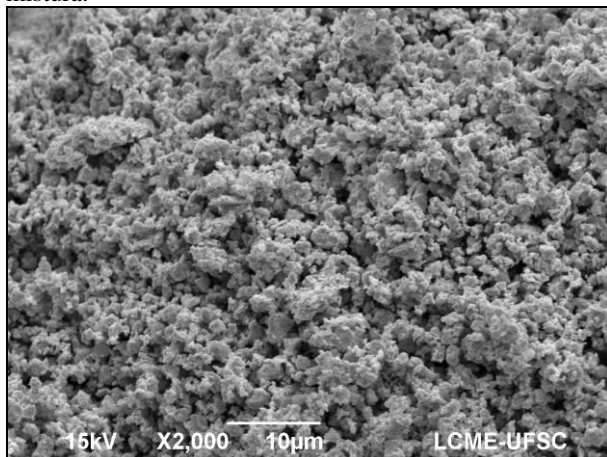


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando as figuras, verifica-se que o período de 12 h de moagem e mistura resultou no maior grau de homogeneidade dentre os períodos testados, com um número bastante reduzido de aglomerados de partículas.

Na figura 35, referente à moagem e mistura da composição 2, por um período de 12 h, também é visível a presença de alguns aglomerados, mas com uma distribuição bastante uniforme dos pós.

Figura 35 - Distribuição de pós para a composição 2, após 12 h de moagem e mistura.



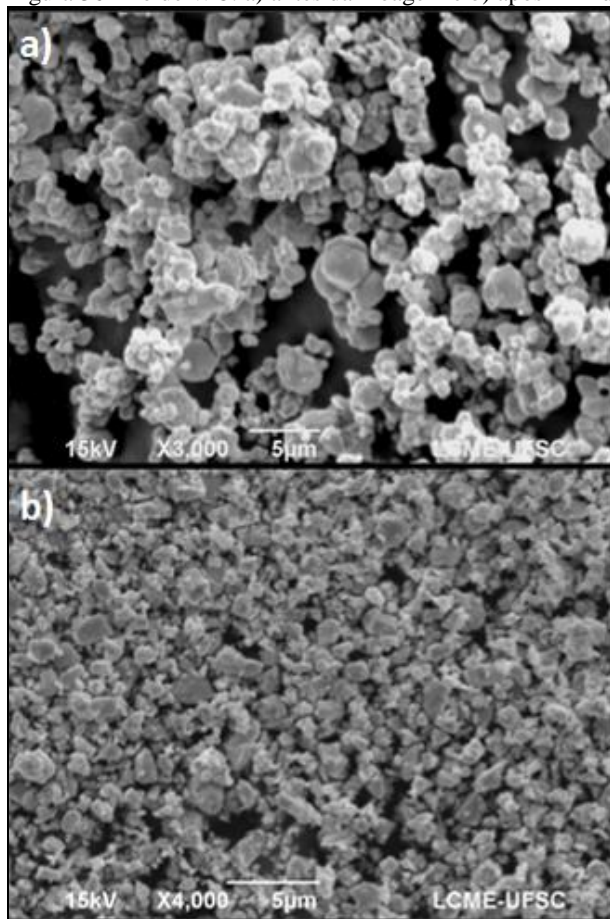
Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, para a etapa de moagem e mistura, concluiu-se que o período de 12 h, conjugado com os parâmetros de velocidade de rotação e relação em massa esferas:pós selecionados, levou a uma mistura eficiente dos pós, com o maior grau de homogeneidade. Estabeleceram-se então, para moagem e mistura das demais composições, os seguintes parâmetros:

- velocidade de rotação de 350 rpm;
- relação em massa esferas:pós de 3:1;
- tempo de moagem e mistura de 12 h.

No que concerne ao efeito da etapa de moagem no tamanho de partícula do WC, é perceptível, comparando-se os itens a) e b) da figura 36, que houve uma redução do tamanho das partículas de WC e que, decorrente do mecanismo de fratura promovido nesta etapa, tais partículas passaram a apresentar também uma estrutura bastante irregular.

Figura 36 - Pó de WC: a) antes da moagem e b) após 12 h de moagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir disto, determinou-se a intensidade da redução do tamanho médio de partícula do WC, aplicando o método de Heyn, também conhecido por método de interceptação linear, nas micrografias obtidas antes e após o processo de moagem. Este método, proposto para ser adotado como norma para metais duros, consiste em traçar linhas aleatoriamente sobre uma micrografia e medir o comprimento das intersecções destas linhas com as partículas desejadas, obtendo-se o tamanho médio de partícula através da média aritmética dos valores coletados (ROEBUCK; BENNETT; GEE, 1993).

De acordo com Roebuck e Bennett (1986), quando aplicado o método de interceptação linear, um erro de aproximadamente 10% resulta quando realizadas 100 medições (grãos contados) e de cerca de 5% quando realizadas 500 medições.

Na tabela 4, são mostrados os valores calculados para o tamanho médio de partícula de WC, antes e após o período de 12 h de moagem, obtidos a partir da realização de 600 medições e, portanto, apresentando um erro de medição inferior a 5%.

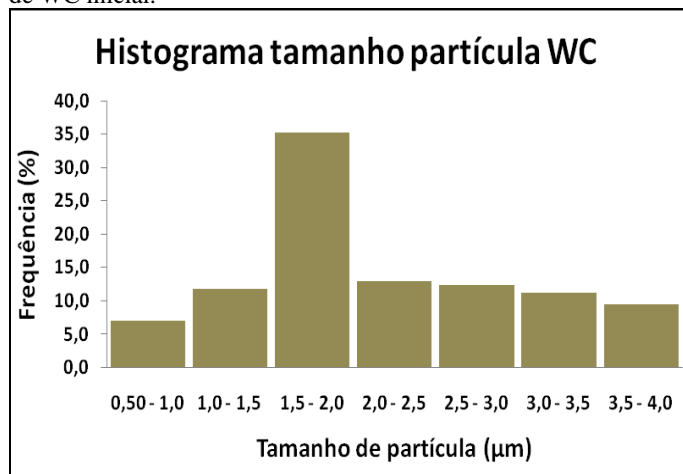
Tabela 4 – Tamanho médio de partícula de WC, inicial e após 12 h de moagem.

Tamanho médio WC (μm)	Tamanho médio WC – 12 h moagem (μm)
2,3	1,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

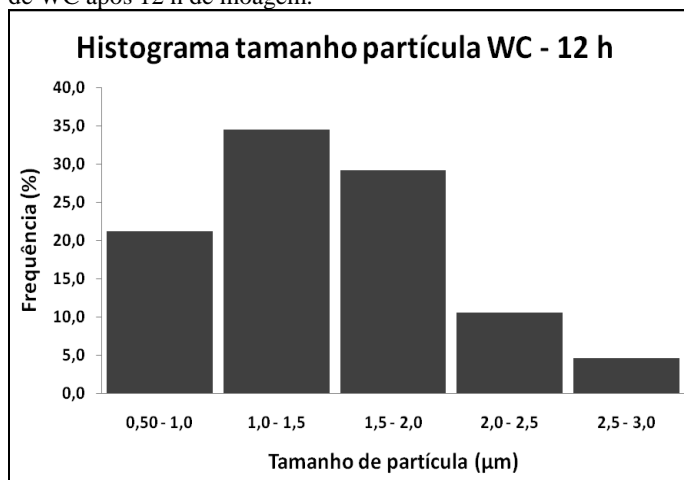
Além disso, as figuras 37 e 38 representam histogramas de distribuição de frequência dos tamanhos de partículas de WC, antes e após a etapa de moagem. Pode-se verificar que, além de reduzir o tamanho médio de partícula, o processo de moagem também estreitou a faixa granulométrica na qual se encontram as partículas.

Figura 37 - Histograma de distribuição de frequência do tamanho de partícula de WC inicial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 - Histograma de distribuição de frequência do tamanho de partícula de WC após 12 h de moagem.

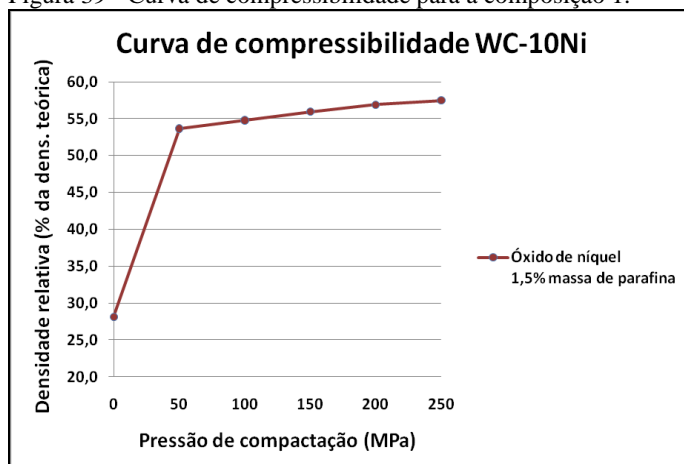


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Compactação

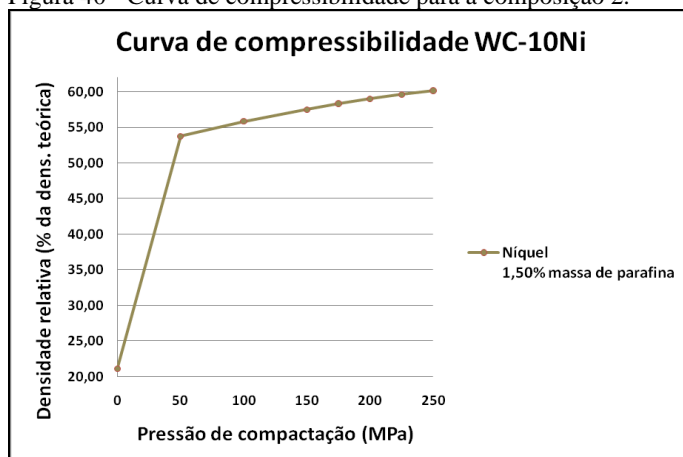
As curvas de compressibilidade geradas para as composições 1 e 2, empregando-se pressões de compactação crescentes nas misturas de pós, são mostradas, respectivamente, nas figuras 39 e 40.

Figura 39 - Curva de compressibilidade para a composição 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 - Curva de compressibilidade para a composição 2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante das curvas obtidas, optou-se pela seleção da pressão de compactação de 175 MPa, valor este que conduz a densidades a verde na faixa de 55 a 60% da densidade teórica.

Deste modo, todas as demais composições tiveram suas misturas de pós compactadas na pressão de compactação de 175 MPa, levando aos valores de densidade a verde mostrados nas tabelas 5 e 6. Observa-se que as composições 1, 3, 4 e 5, contendo óxido de níquel, apresentaram valores de densidade a verde ligeiramente menores que as composições contendo níquel na forma de pó metálico.

Tabela 5 - Densidades a verde para as composições 1, 3, 4 e 5 (pressão de compactação de 175 MPa).

Amostra	Composição	Dens. a verde (% dens. teórica)
1	WC-NiO-C	56,4
3	WC-NiO-Mo-C	56,3
4	WC-NiO-(Fe,Cr)-C	56,4
5	WC-NiO-(Mo,Fe,Cr)-C	56,3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Densidades a verde para as composições 2, 6, 7, 8, 8.1 e 8.2 (pressão de compactação de 175 MPa).

Amostra	Composição	Dens. a verde (% dens. teórica)
2	WC-Ni-C	57,6
6	WC-Ni-Mo-C	57,8
7	WC-Ni-(Fe,Cr)-C	58,4
8	WC-Ni-(Mo,Fe,Cr)-C	58,7
8.1	WC-Ni-(Mo,Fe,Cr)-C	58,5
8.2	WC-Ni-(Mo,Fe,Cr)-C	58,4

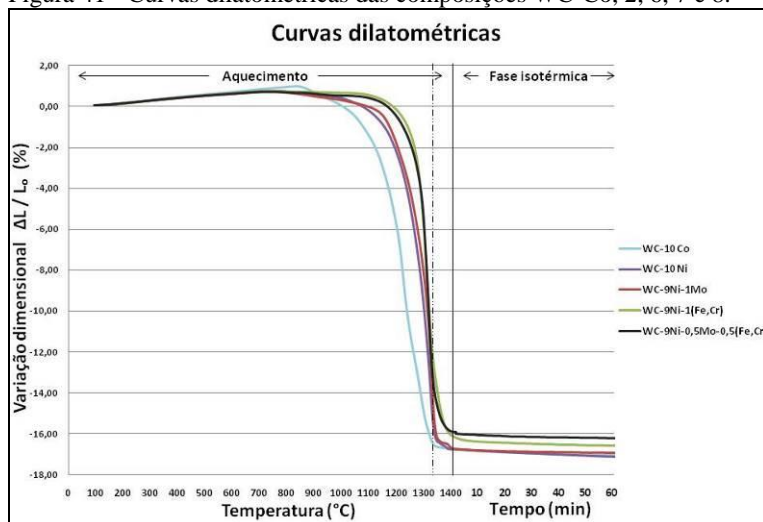
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES

4.2.1 Análise dilatométrica

As curvas dilatométricas geradas para as composições WC-10Co, WC-10Ni, WC-9Ni-1Mo, WC-9Ni-1(Fe,Cr) e WC-9Ni-0,5Mo-0,5(Fe,Cr), com teores similares de carbono em excesso, são mostradas na figura 41. Este ensaio foi realizado sob atmosfera de argônio, aquecendo as amostras a uma taxa 10 °C/min, até a temperatura de sinterização de 1420 °C (indicada na figura 41 pela linha vertical contínua), mantendo-as neste patamar por um período de 1 h.

Figura 41 - Curvas dilatométricas das composições WC-Co, 2, 6, 7 e 8.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A linha vertical tracejada corresponde à temperatura eutética correspondente ao sistema W-Ni-C (1342 °C). No entanto, como já citado, esta temperatura deve apresentar uma redução no seu valor, provocada pela presença de carbono em excesso.

Pode-se verificar que a amostra à base de cobalto inicia a sinterização no estado sólido antes das demais composições, por volta de 900 °C. Além disto, ao atingir a temperatura eutética do sistema W-Ni-C, este material, cuja temperatura eutética deve estar pouco abaixo de 1275 °C, já apresenta uma retração linear próxima do seu valor total.

A composição 2 (WC-10Ni) apresenta o início da sinterização no estado sólido em torno de 1000 °C. Quando atingida a temperatura eutética do sistema, a amostra já expressa mais de 80% da sua retração linear total.

Quanto à composição 6 (WC-9Ni-1Mo), o início da sinterização no estado sólido dá-se logo após ao da composição 2, ligeiramente acima de 1000 °C. Tal fato pode ser atribuído a um pequeno aumento da energia de ativação promovido pelo molibdênio para a sinterização. No entanto, ao ser alcançada a temperatura eutética do sistema W-Ni-C, esta composição também conta com cerca de 80% da retração linear total, mantendo, a partir deste instante, um comportamento bastante similar ao da composição 2.

Isto também pode ser explicado pelo fato de que o molibdênio, quando incorporado ao níquel, aumenta a molhabilidade da fase ligante, favorecendo a densificação na fase líquida (UPADHYAYA, 1998).

Analisando a composição 7 (WC-9Ni-1(Fe,Cr)), fica evidente o deslocamento do início da sinterização no estado sólido para temperaturas ainda maiores, em torno de 1100 °C, confirmando o exposto na literatura (ROEBUCK; BENNETT, 1986), de que o cromo aumenta a energia de ativação para a sinterização, deslocando o início da retração para temperaturas maiores.

Além do mais, Roebuck e Bennett (1986) também afirmam que a adição de cromo reduz a taxa de densificação no estado sólido. No entanto, tal circunstância não é verificada, provavelmente pela presença do ferro na composição. O ferro, elemento mais eficiente que o níquel na densificação (MEREDITH; MILNER, 1976 apud FERNANDES, 2002), pode ter conduzido à alta taxa de densificação, tendo seu uso também favorecido pela temperatura relativamente baixa do eutético que forma.

Deste modo, a adição de ferro pareceu compensar o efeito indesejado previsto para o cromo, apesar de, na temperatura eutética do

sistema W-Ni-C, esta composição apresentar uma leve redução na contribuição da sinterização no estado sólido para a retração total da amostra (aproximadamente 75% da retração linear total).

Para a composição 8 (WC-9Ni-0,5Mo-0,5(Fe,Cr)), percebe-se que a sua curva dilatométrica correspondente situa-se entre as curvas da composição 6 e da composição 7, mantendo-se mais próxima da curva da composição 7. Tal fato aponta a forte influência do cromo no comportamento de sinterização dos metais duros.

De acordo com Roebuck e Bennett (1976 apud FERNANDES; SENOS, 2011), o cromo é forte formador de carbetos, tendo sua solubilidade na fase ligante limitada por esta razão. Além disto, aumenta a energia de ativação para a sinterização, requerendo temperatura e tempo de sinterização maiores e dificultando a eliminação de poros.

Apesar de iniciar a sinterização no estado sólido em temperatura pouco abaixo de 1100 °C, esta composição apresentou também uma alta taxa de densificação, possivelmente provocada pela presença do ferro. Ao atingir a temperatura eutética do sistema W-Ni-C, a amostra apresentou valores semelhantes aos das composições 2 e 6, de aproximadamente 80% da retração linear total, resultado da menor quantidade de cromo presente e/ou de um efeito benéfico da adição de molibdênio aos elementos ferro e cromo.

Em todas as composições, observa-se ainda que, quando alcançada a temperatura de sinterização de 1420 °C, as amostras já atingiam valores de retração de 98 a 99% da retração linear total, indo de acordo com o mencionado por German (1985), de que, para uma composição com 15% em volume de fase líquida, um período de 20 minutos é frequentemente suficiente para a completa densificação.

Atingido o patamar de sinterização, pouquíssima retração foi observada em todas as amostras, motivando a realização de um ensaio complementar envolvendo um tempo menor de sinterização.

Sabendo também da importância do excesso de carbono para a densificação das amostras, por aumentar a quantidade de fase líquida, surgiu o interesse em avaliar o comportamento na sinterização da composição 8, reduzindo o excesso de carbono a teores mínimos.

Ademais, levando-se em conta a necessidade de elevação da temperatura para composições contendo cromo, foi investigada a influência de uma temperatura de sinterização superior no comportamento de sinterização para a composição 8.

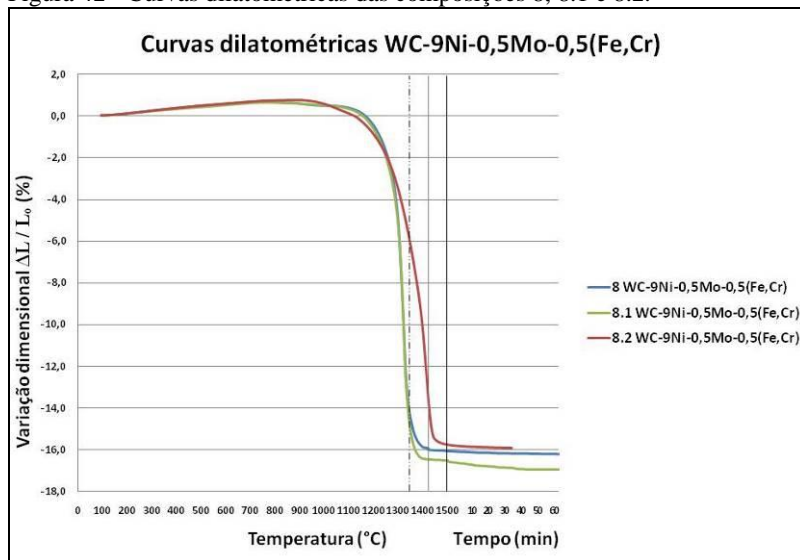
Deste modo, a composição 8.1 formulada é idêntica à composição 8 (WC-9Ni-0,5Mo-0,5(Fe,Cr)), sendo, entretanto,

sinterizada em temperatura de 1500 °C e atmosfera levemente redutora (5% H₂ com argônio em balanço).

A composição 8.2, comparativamente à composição 8, recebeu uma quantidade mínima de carbono em excesso, além de apresentar um tempo de sinterização reduzido para 40 min, na temperatura de sinterização de 1420 °C e atmosfera de argônio.

As curvas dilatométricas referentes às composições 8, 8.1 e 8.2 estão expostas na figura 42. Nesta figura, a linha vertical tracejada corresponde à temperatura eutética para o sistema W-Ni-C (1342 °C). A linha vertical contínua mais estreita, corresponde à temperatura de sinterização para as composições 8 e 8.2 (1420 °C). A linha vertical contínua mais larga, por sua vez, corresponde à temperatura de sinterização para a composição 8.1 (1500 °C).

Figura 42 - Curvas dilatométricas das composições 8, 8.1 e 8.2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao comportamento observado para a composição 8, verificou-se que a composição 8.1 apresentou um comportamento bastante similar até a temperatura eutética do sistema W-Ni-C, passando a apresentar uma maior retração a partir deste ponto. É também perceptível que, contrariamente ao que ocorreu com a composição 8, durante o patamar de temperatura de sinterização, foi verificada uma

continuidade da retração, embora de forma pouco pronunciada. Tal fato deve-se, provavelmente, pela maior intensificação dos mecanismos de difusão promovida, na presença de fase líquida, pela maior temperatura.

A composição 8.2, embora tenha antecipado o início da sinterização no estado sólido, logo acima de 1000 °C, mostrou uma taxa de densificação mais lenta que as demais composições, apontando a forte influência do excesso de carbono na densificação das amostras, inclusive na fase inicial de sinterização no estado sólido. Neste caso, quando atingida a temperatura eutética do sistema W-Ni-C, a composição 8.2 apresentava pouco mais de 35% de sua retração total, enquanto as demais composições já contavam com mais de 80% da retração total.

Assim, torna-se importante destacar que a densificação verificada nas amostras do ensaio anterior (2, 6, 7 e 8) também foi fortemente influenciada pela presença do carbono em excesso.

Em virtude da menor quantidade de líquido, no instante em que a amostra da composição 8.2 atingiu o patamar de temperatura, ainda apresentava uma retração aproximada de 85% do valor total, enquanto as demais composições já estavam chegando ao seu valor limite de retração quando encontradas neste ponto.

A manutenção da amostra por 40 min no patamar de temperatura foi essencial, no caso da composição 8.2, para a continuidade da densificação na presença de fase líquida, uma vez que, somente após 20 min (aproximadamente) o alcance desta temperatura, a retração chegava ao seu valor limite.

Os valores de retração linear obtidos para todas as amostras estão dispostos na tabela 7.

Tabela 7 - Valores de retração linear para as composições da rota 2.

Amostra	Composição	Retração linear (%)
2	WC-Ni	17,1
6	WC-Ni(Mo)	16,9
7	WC-Ni(Fe,Cr)	16,6
8	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	16,2
8.1	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	16,9
8.2	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	15,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

A perda de massa sofrida pelas amostras foi determinada, com os dados disponíveis na tabela 8.

Tabela 8 - Perda de massa das amostras da rota 2.

Amostra	Composição	Perda de massa (%)
2	WC-Ni	0,20
6	WC-Ni(Mo)	0,24
7	WC-Ni(Fe,Cr)	0,26
8	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	0,31
8.1	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	0,33
8.2	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	0,29

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Sinterização das amostras da rota 1 (1, 3, 4 e 5)

Como anteriormente citado, as amostras das composições 1, 3, 4 e 5, foram sinterizadas em temperatura de 1400 °C, sob alto vácuo, mantendo-as no patamar de temperatura por 1 h.

O conteúdo de carbono presente nas amostras previamente à sinterização não foi mensurado, podendo ter sofrido significativa alteração desde o início do processamento, tanto na etapa de redução de óxidos, como em reações com a atmosfera durante sua pré-sinterização. Balanços de massa apontaram que grande parte dos óxidos inicialmente presentes foi reduzida pela formação de CO₂, restando teores mínimos de carbono livre. Entretanto, análises complementares mostraram-se necessárias para uma investigação mais detalhada e precisa sobre as reações envolvidas na etapa de redução de óxidos.

Os valores de retração linear obtidos para as amostras da rota 1 estão dispostos na tabela 9. A partir deste ponto, para facilitar a identificação das amostras referentes à rota 1, estas receberam o sinal gráfico asterisco (*). Pelo fato de apresentarem óxidos em suas composições iniciais e valores de densidade a verde inferiores aos das amostras da rota 2, a retração linear sofrida por estas amostras na sinterização foi superior.

Tabela 9 - Valores de retração linear para as composições da rota 1.

Amostra	Composição	Retração linear (%)
1	WC-Ni*	19,8
3	WC-Ni(Mo)*	19,7
4	WC-Ni(Fe,Cr)*	19,6
5	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)*	19,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

A perda de massa sofrida pelas amostras da rota 1, comparativamente às amostras da rota 2, foi mais expressiva, em virtude de sua sinterização ter sido realizada sob vácuo (intensificando a perda de massa da fase ligante por evaporação), como mostram os dados na tabela 10.

Tabela 10 - Perda de massa das amostras da rota 1.

Amostra	Composição	Perda de massa (%)
1	WC-Ni*	0,79
3	WC-Ni(Mo)*	0,85
4	WC-Ni(Fe,Cr)*	0,87
5	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)*	0,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Caracterizações microestruturais

A seguir, são apresentados os resultados obtidos das caracterizações microestruturais realizadas a partir de microscopias óptica e eletrônica de varredura, importantes para melhor compreensão das propriedades mecânicas dos metais duros.

4.2.3.1 Porosidade residual, grafita livre e fase intermetálica η

A porosidade residual dos sinterizados foi caracterizada e determinada com base na norma ASTM B276-05 (muito usada no controle de qualidade de metais duros) e com o auxílio do software de análise de imagens ImageJ, tendo seus resultados apresentados na tabela 11.

Considerando que os poros podem ser resultantes de diferentes causas e revelarem-se em formas, tamanhos e distribuições também distintas, torna-se essencial caracterizá-los da forma mais fiel possível.

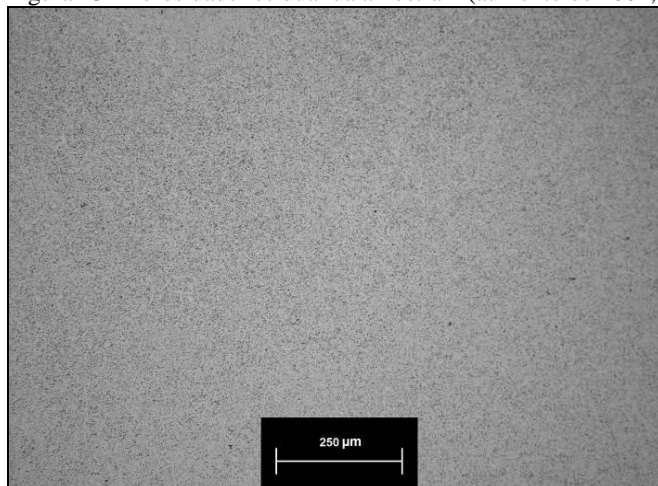
Tabela 11 - Tipo de porosidade e percentual de porosidade residual nos sinterizados.

Amostra	Composição	Tipo de porosidade	Porosidade (%)
1	WC-Ni*	A	2,3
2	WC-Ni	A	1,8
3	WC-Ni(Mo)*	B+A	7,0
4	WC-Ni(Fe,Cr)*	C+A	4,5
5	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)*	B+A	7,5
6	WC-Ni(Mo)	C+A	2,5
7	WC-Ni(Fe,Cr)	A+B	2,7
8	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	A+B	1,8
8.1	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	A+B	1,2
8.2	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	A+B	1,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os poros do tipo A, presentes nas amostras 1, 2, 7, 8, 8.1 e 8.2, segundo a citada norma, podem apresentar tamanhos de até 10 μm , sendo originados principalmente pela presença de impurezas e temperatura incorreta de sinterização. Na figura 43, pode-se visualizar o aspecto deste tipo de porosidade, normalmente bem distribuída em todo o volume da amostra.

Figura 43 - Porosidade residual da amostra 2 (aumento de 100x, sem ataque).

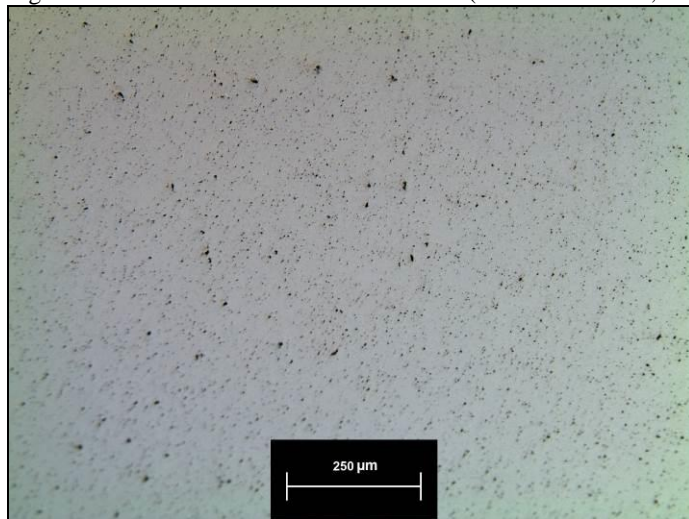


Fonte: Elaborado pelo autor.

A porosidade do tipo B, observada nas amostras 3, 5 e, coexistindo com a porosidade do tipo A, nas amostras 7, 8, 8.1 e 8.2, é caracterizada por tamanhos de poros na faixa de 10 a 25 μm . Sua causa está relacionada frequentemente a impurezas provenientes do processamento, tendo sido associada a elementos como silício, cálcio, alumínio e magnésio (UPADHYAYA, 1998). Schuler et al. (1986 apud UPADHYAYA, 1998) reportaram que o desenvolvimento de tal porosidade tem como origem a formação dos gases CO e CO₂ durante a sinterização. Este tipo de porosidade costuma distribuir-se de forma não-uniforme pelo volume da amostra.

Na figura 44, é identificada uma pequena quantidade da porosidade do tipo B, em meio à porosidade do tipo A.

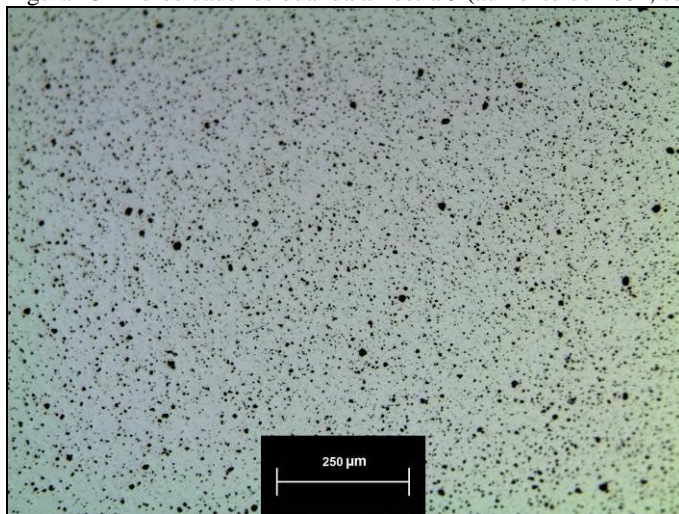
Figura 44 - Porosidade residual da amostra 7 (aumento de 100x, sem ataque).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 45, entretanto, pode-se observar a existência abundante de porosidade do tipo B, possivelmente decorrente de reações envolvendo a formação de CO e CO₂, uma vez que a composição desta amostra contava com alto teor de óxidos no início do processamento, podendo não ter sido eficientemente eliminado. Além disto, a porosidade do tipo A também aparece relevantemente, apontando para uma temperatura de sinterização insuficiente.

Figura 45 - Porosidade residual da amostra 3 (aumento de 100x, sem ataque).

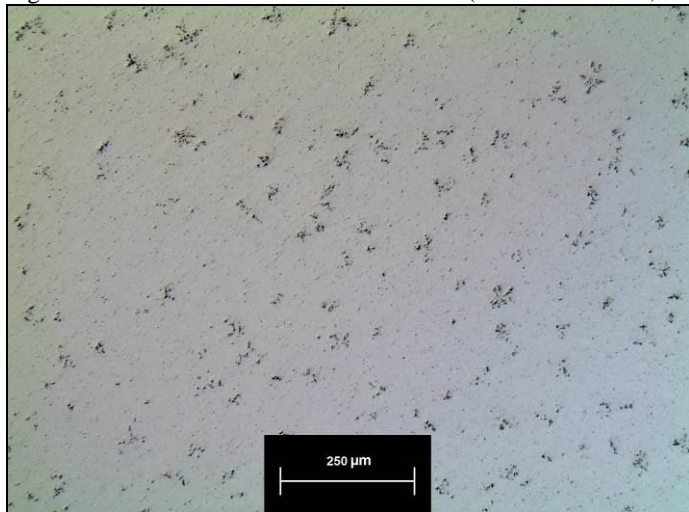


Fonte: Elaborado pelo autor.

Poros maiores que 25 μm podem ocorrer pelas mesmas causas associadas à porosidade do tipo B, tendo sua origem atribuída de modo mais provável à realização de uma etapa de moagem e mistura ineficiente. Não foram encontrados poros com estas características nas amostras investigadas.

O tipo de porosidade C consiste de aglomerados de poros de dimensão superior a 25 μm, resultantes do alto teor de carbono na composição. Esta porosidade forma-se pela precipitação de grafita livre durante o lento resfriamento da amostra. A porosidade do tipo C não é considerada estritamente como uma porosidade, mas como inclusões de grafita livre de aparência similar. Este tipo de porosidade pode ser visualizado de forma predominante na figura 46, acompanhado de porosidade do tipo A.

Figura 46 - Porosidade residual da amostra 6 (aumento de 100x, sem ataque).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Complementando, na tabela 11, para as amostras 3, 4, 5 e 6, a porosidade do tipo A aparece em quantidade bastante inferior em relação à porosidade com a qual coexiste. O mesmo pode ser dito para a porosidade do tipo B, nas amostras 7, 8, 8.1 e 8.2.

De um modo geral, pode-se afirmar que as amostras da rota 1, que inicialmente continham níquel sob a forma de óxido e foram sinterizadas sob alto vácuo, apresentaram níveis de porosidade superiores aos das outras amostras. Isto pode ser explicado, em parte, pela formação de vazios anteriormente ocupados pelo carbono redutor e pela ineficiente redução ou eliminação de gases gerados durante os ciclos térmicos, remetendo à necessidade de um maior controle e estudo sobre esta etapa. Além do mais, tal resultado pode estar associado não somente a uma insuficiente temperatura de sinterização, mas também à presença de uma menor quantidade de carbono livre na amostra e, por consequência, menor fração de líquido na sinterização, acarretando em uma densificação inferior.

As amostras 2, 6, 7, 8 e 8.2, apresentaram níveis baixos de porosidade, considerando a temperatura de sinterização empregada. Isto foi conseguido mediante a existência de um maior teor de carbono livre nas amostras (embora não esteja evidente em todas as microestruturas), influenciando positivamente na densificação.

A amostra 8.1, também com maior teor de carbono, mas sinterizada em temperatura mais elevada, apresentou o menor nível de porosidade dentre todas as amostras.

A fase intermetálica η , formada em amostras que apresentam deficiência de carbono, não foi observada em nenhuma das amostras analisadas.

No apêndice A deste trabalho, descreve-se um estudo de caso, no qual o processamento empregado para o desenvolvimento dos metais duros resultou em perda significativa de carbono nas amostras, acarretando em abundante presença da fase intermetálica η .

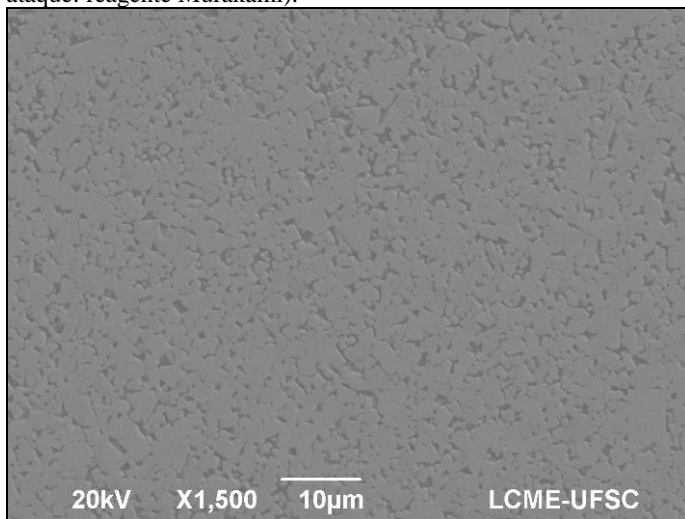
4.2.3.2 Tamanho médio de grão, livre caminho médio e contiguidade

A microestrutura de metais duros é comumente caracterizada por três parâmetros principais: tamanho médio de grão, livre caminho médio e contiguidade.

Conforme Roebuck e Bennett (1986), é prática geral a medição do tamanho médio de grão e da contiguidade da microestrutura, em superfícies polidas e atacadas quimicamente, através do método de interceptação linear. Obtidos os valores para estes parâmetros, pode-se estimar o livre caminho médio através de equações existentes que envolvem os três parâmetros.

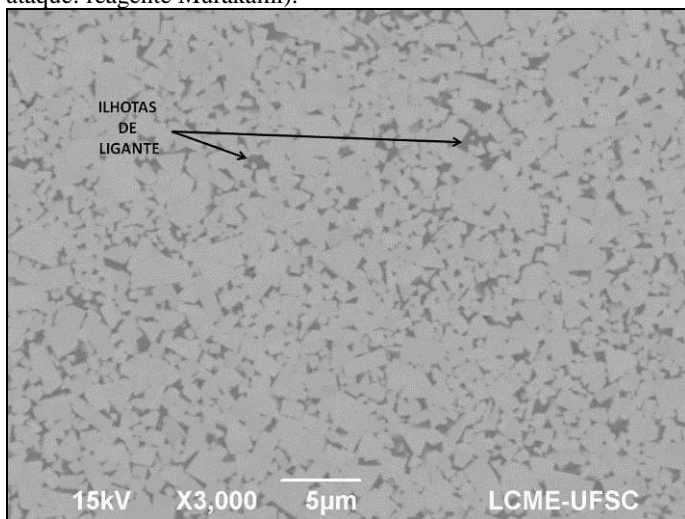
As análises microestruturais realizadas mostram uma distribuição homogênea dos grãos de WC, com a fase ligante apresentando-se bastante uniforme, embora perceptível a existência de ilhas bastante pequenas de ligante. Além disto, verifica-se, em maior ou menor frequência, a ocorrência de grãos anormais. Estes aspectos podem ser visualizados nas figuras 47, 48 e 49.

Figura 47 - Microestrutura da amostra 1 (imagem por elétrons secundários – ataque: reagente Murakami).



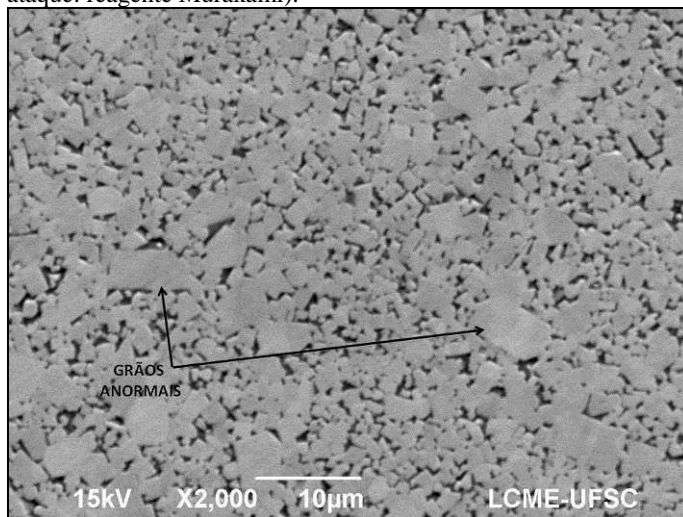
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 - Microestrutura da amostra 8 (imagem por elétrons retroespalhados – ataque: reagente Murakami).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 - Microestrutura da amostra 2 (imagem por elétrons secundários – ataque: reagente Murakami).

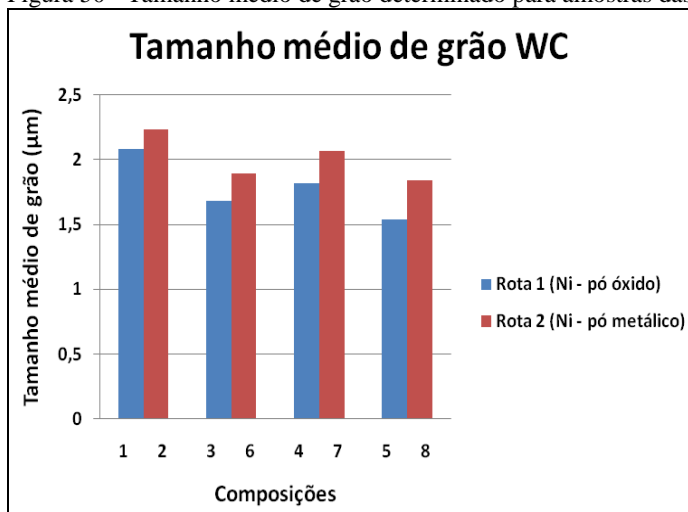


Fonte: Elaborado pelo autor.

O tamanho médio de grão é o parâmetro mais cuidadosamente controlado na produção de metais duros. Materiais que apresentam uma ampla faixa de tamanho de grão são mais sensíveis ao crescimento de grão, devido à maior energia livre de superfície dos grãos finos. Por outro lado, materiais com tamanho de grão mais uniforme sofrem pequenas alterações no tamanho de grão (UPADHYAYA, 1998).

Considerando que, após a etapa de moagem e mistura, as partículas de WC exibiam tamanho médio aproximado de 1,4 µm, na figura 50, pode-se verificar o tamanho médio de grão de WC, determinado para composições das rotas 1 e 2, após a etapa de sinterização.

Figura 50 - Tamanho médio de grão determinado para amostras das rotas 1 e 2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando as amostras processadas pela primeira rota com as amostras da segunda rota, percebe-se que o tamanho médio de grão das amostras 2, 6, 7, e 8, apresentou um pequeno aumento relativo. Esta diferença no tamanho de grão deve-se provavelmente à maior temperatura de sinterização empregada na segunda rota e ao maior teor de carbono em excesso presente em suas amostras.

De acordo com Lardner (1970 apud UPADHYAYA, 1998), o tamanho de grão cresce mais rapidamente na presença de maiores teores de carbono.

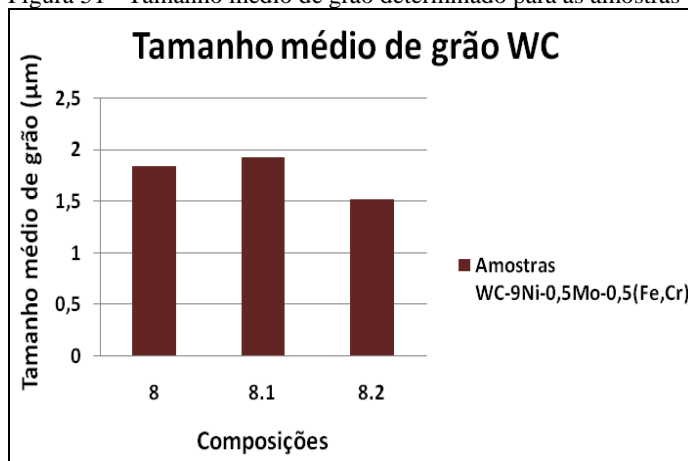
Esta afirmação fortalece a proposição de que as amostras da primeira rota apresentavam, durante a sinterização, uma menor quantidade de carbono em excesso.

Ainda na figura 50, verifica-se que a presença de molibdênio inibiu o crescimento de grão de forma mais acentuada que a presença de ferro e cromo, destacando atenção ao fato de que o molibdênio entra em maior quantidade nas composições do que o cromo (também conhecido por inibir o crescimento de grão). Quando combinados estes elementos, observou-se uma inibição ainda maior do crescimento de grão.

Avaliando o tamanho médio de grão obtido nas amostras 8, 8.1 e 8.2 (figura 51), observa-se que, em relação à amostra 8, a amostra 8.1 mostrou um tamanho médio de grão maior, indicando o efeito negativo de uma maior temperatura de sinterização no crescimento de grão.

Ainda em relação à amostra 8, tem-se que a amostra 8.2 apresentou um tamanho médio de grão inferior, resultado que pode ser explicado pela presença mínima de carbono em excesso e pelo menor tempo de residência no patamar de temperatura.

Figura 51 - Tamanho médio de grão determinado para as amostras 8, 8.1 e 8.2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores determinados para a contiguidade (C) e o livre caminho médio (L_{β}) dos sinterizados estão dispostos, juntamente com os valores do tamanho médio de grão (\bar{d}_{WC}), na tabela 12. Os valores destes parâmetros foram determinados pelo método de interceptação linear, também se efetuando 600 medições (erro inferior a 5%).

Segundo Roebuck e Bennett (1986), embora os valores de contiguidade e livre caminho médio tenham relação com o volume de fase ligante, existe considerável dispersão de resultados. Parte desta variabilidade é devida ao efeito das diferenças de tamanho de grão de WC, mas outra parte é provavelmente causada pela dificuldade de uma visualização precisa de todas as interfaces nas microestruturas.

Existem pouquíssimas informações na literatura (SHATOV; PONOMAREV; FIRSTOV, 2008) correlacionando dados de contiguidade e livre caminho médio com outros parâmetros ou propriedades em metais duros à base de níquel, sendo encontradas apenas correlações entre livre caminho médio e propriedades mecânicas de metais duros à base de cobalto.

Tabela 12 - Valores determinados para os parâmetros microestruturais \bar{d}_{wc} , L_{β} e C.

Amostra	Composição	\bar{d}_{wc} (μm)	L_{β} (μm)	C (μm)
1	WC-Ni*	2,08	0,35	0,38
2	WC-Ni	2,23	0,32	0,44
3	WC-Ni(Mo)*	1,68	0,29	0,46
4	WC-Ni(Fe,Cr)*	1,82	0,26	0,53
5	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)*	1,54	0,29	0,49
6	WC-Ni(Mo)	1,89	0,30	0,39
7	WC-Ni(Fe,Cr)	2,07	0,31	0,42
8	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	1,84	0,32	0,50
8.1	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	1,93	0,34	0,41
8.2	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	1,52	0,30	0,43

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4 Caracterizações de propriedades físicas e mecânicas

A seguir, são mostrados os resultados obtidos para a densidade, dureza e tenacidade à fratura dos sinterizados, confrontando-os com valores encontrados na literatura.

4.2.4.1 Determinação da densidade

A densidade dos sinterizados, obtida pelo método de Arquimedes, está disposta na tabela 13.

Tabela 13 - Densidade das amostras sinterizadas.

Amostra	Composição	Densidade (g/cm^3)
1	WC-Ni*	14,09
2	WC-Ni	14,18
3	WC-Ni(Mo)*	13,84
4	WC-Ni(Fe,Cr)*	13,95
5	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)*	13,89
6	WC-Ni(Mo)	14,22
7	WC-Ni(Fe,Cr)	14,11
8	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	14,16
8.1	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	14,17
8.2	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	14,19

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4.2 Ensaio de dureza Vickers e tenacidade à fratura

A caracterização mecânica das amostras desenvolvidas é essencial para avaliar a influência da composição química nas propriedades mecânicas e a viabilidade técnica de aplicação destes materiais. Os resultados obtidos dos ensaios de dureza e tenacidade à fratura estão expressos na tabela 14.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas dos sinterizados.

Amostra	Composição	Dureza (HV10)	K_{IC} (MPa.m^{1/2})	Porosidade (%)
1	WC-Ni*	1105 ± 14	-	2,3
2	WC-Ni	1154 ± 10	-	1,8
3	WC-Ni(Mo)*	1217 ± 19	15,8 ± 0,6	7,0
4	WC-Ni(Fe,Cr)*	1244 ± 28	14,8 ± 0,7	4,5
5	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)*	1222 ± 18	15,3 ± 0,9	7,5
6	WC-Ni(Mo)	1294 ± 19	15,9 ± 1,2	2,5
7	WC-Ni(Fe,Cr)	1299 ± 22	13,3 ± 0,4	2,7
8	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	1295 ± 15	14,6 ± 0,4	1,8
8.1	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	1290 ± 16	14,9 ± 0,1	1,2
8.2	WC-Ni(Mo,Fe,Cr)	1289 ± 12	14,7 ± 1,6	1,5

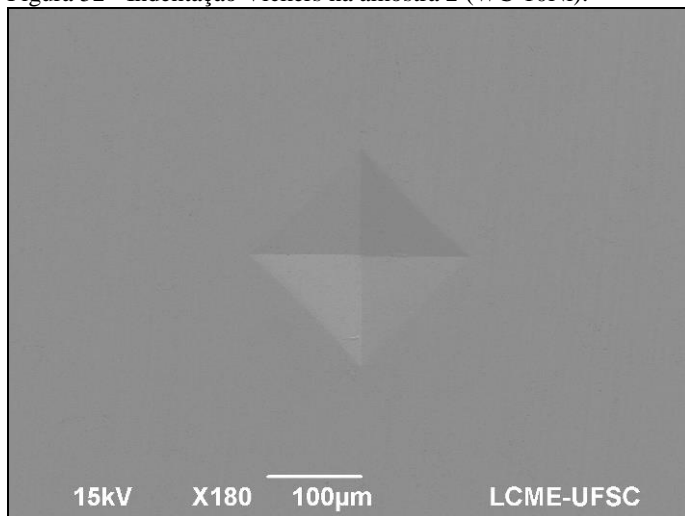
Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os resultados, verifica-se que as amostras da rota 2 apresentaram valores de dureza superiores aos exibidos pelas amostras da rota 1. Isto é possivelmente decorrente da temperatura inferior de

sinterização empregada na rota 1, que acabou levando a maiores valores de porosidade.

A tenacidade à fratura das amostras 1 e 2 não pôde ser determinada, uma vez que as indentações efetuadas em sua superfície não geraram trincas a partir dos seus vértices (apontando um alto valor para esta propriedade), ocorrendo, inclusive, pequena deformação lateral quando aplicada uma carga de 294,0 N (figura 52).

Figura 52 - Indentação Vickers na amostra 2 (WC-10Ni).

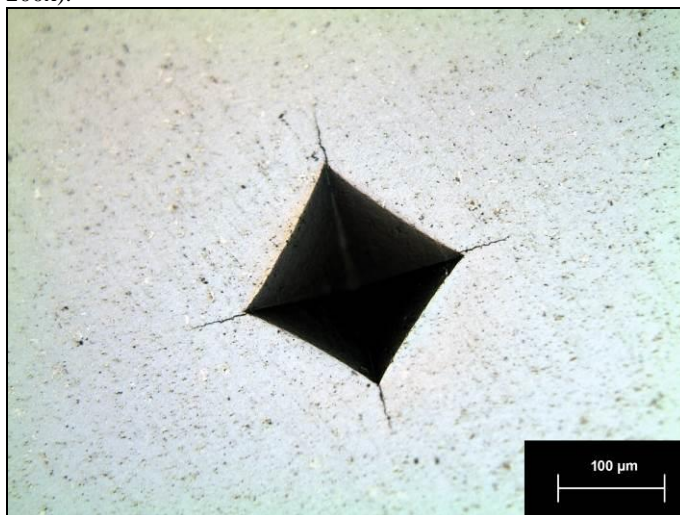


Fonte: Elaborado pelo autor.

Em ambas as rotas desenvolvidas, a adição de molibdênio à composição química resultou em aumento da dureza (originado pelo endurecimento por solução sólida da fase ligante à base de níquel) e em maiores valores de tenacidade à fratura. Uma indentação na amostra 6 (WC-9Ni-1Mo) é mostrada na figura 53. Esta influência do molibdênio apresenta concordância com o mencionado por Roebuck, Bennett e Almond (1986), de que o molibdênio entra em solução sólida no níquel, endurecendo-o e mantendo valores de tenacidade à fratura superiores aos encontrados em metais duros à base de cobalto de dureza similar. De acordo com estes autores, quando confrontadas as composições WC-10Co e WC-10Ni (apresentando respectivos valores de tenacidade à fratura de 12,0 e 13,4 MPa.m^{1/2}) com metais duros à base de níquel com adição de molibdênio, estes revelaram um valor de tenacidade à fratura

de $14,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (considerando o mesmo valor de dureza de 1220 HV para os citados materiais).

Figura 53 - Indentação Vickers na amostra 6 (WC-9Ni-1Mo) (aumento de 200x).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando adicionados ferro e cromo à composição à base de níquel, observou-se um aumento de dureza ligeiramente maior que o promovido pelo molibdênio, também causado pelo endurecimento por solução sólida da fase ligante. No entanto, os valores de tenacidade à fratura foram levemente reduzidos. Estes resultados são também sustentados por Penrice (1987), onde relata o aumento de dureza promovido pelo cromo em metais duros à base de níquel, com queda da tenacidade à fratura.

Além disto, o ferro também tem sido citado por aumentar a dureza da fase ligante à base de níquel (MARQUES, 2010).

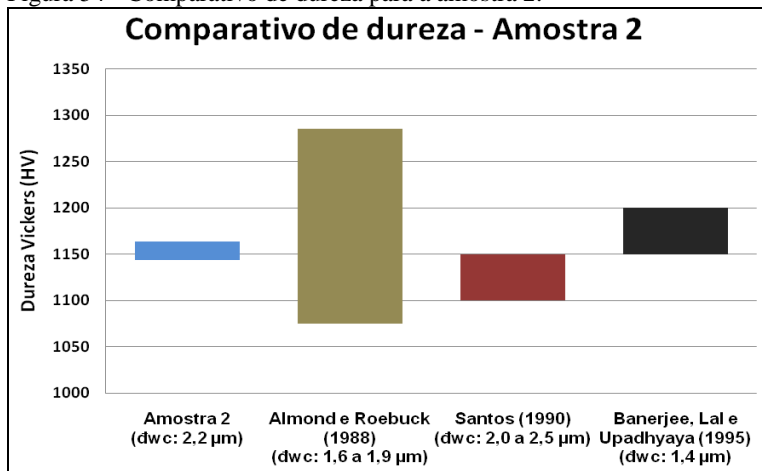
Nas composições em que foram adicionados molibdênio, ferro e cromo, percebeu-se pouca variação na dureza (em relação aos valores revelados pelas amostras com apenas molibdênio ou apenas ferro e cromo), mas valores intermediários para a tenacidade à fratura, trazendo coerência aos dados obtidos.

Entre as composições 8, 8.1 e 8.2, variação desprezível de dureza e tenacidade à fratura foi registrada. Apesar disto, dados os valores de tamanho médio de grão e porosidade, a amostra 8 mostra o melhor

compromisso entre os parâmetros investigados (tamanho médio de grão, porosidade, dureza e tenacidade à fratura).

Comparando-se os valores de dureza obtidos para a composição 2 com valores citados na literatura para metais duros de composição semelhante (WC-10Ni), pode-se concluir que os valores de dureza exibidos por esta amostra estão em uma faixa de valores aceitável (figura 54).

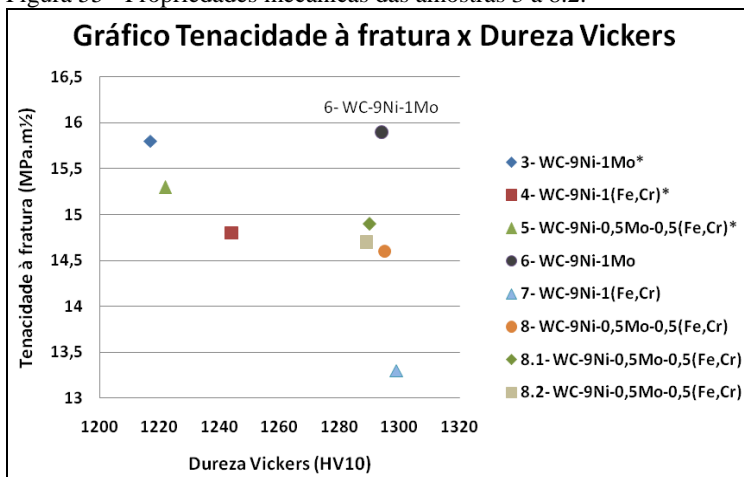
Figura 54 - Comparativo de dureza para a amostra 2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Voltando a atenção às demais composições, pode-se constatar que a composição 6 (WC-9Ni-1Mo) apresentou o melhor compromisso entre o par de propriedades mecânicas dureza-tenacidade à fratura, seguida das composições 8 e 8.1 (figura 55).

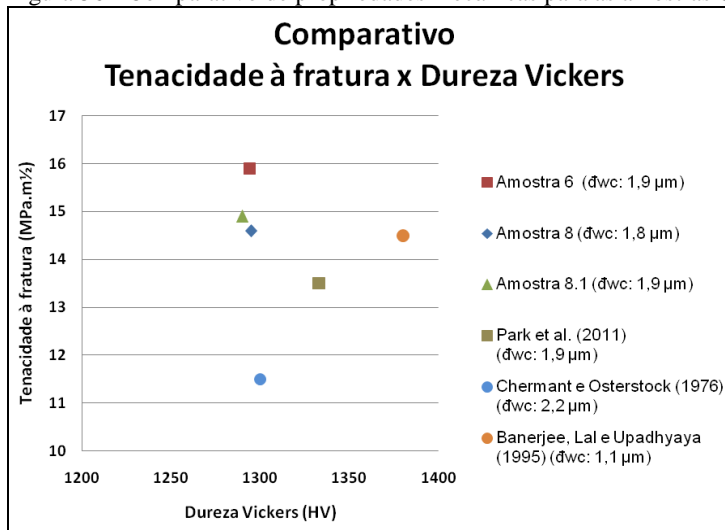
Figura 55 - Propriedades mecânicas das amostras 3 a 8.2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na literatura científica, é prática comum a comparação entre metais duros à base de níquel dopados com outros elementos e metais duros convencionais (WC-Co). Deste modo, na figura 56, é realizada uma comparação entre os resultados obtidos para as composições 6, 8 e 8.1 e valores encontrados na literatura para metais duros à base de cobalto (WC-Co).

Figura 56 - Comparativo de propriedades mecânicas para as amostras 6, 8 e 8.1.



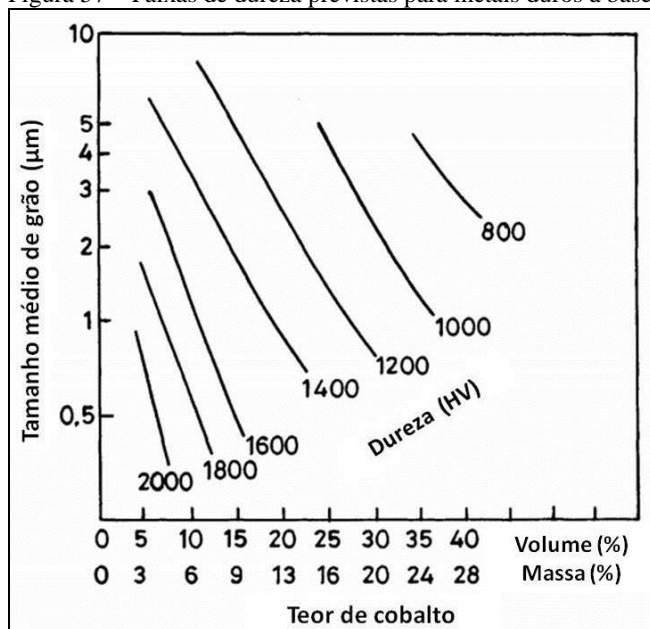
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o gráfico comparativo, percebe-se que as amostras produzidas apresentam valores de dureza inferiores aos esperados e, atrelados a estes, maiores valores de tenacidade à fratura. Embora os valores de dureza das amostras 6, 8 e 8.1 estejam próximos aos obtidos por Chermant e Osterstock (1976), a diferença de tamanho de grão verificada neste comparativo aponta que os valores das amostras produzidas deveriam ser superiores.

O alto valor relativo de tenacidade à fratura revelado pela amostra 6, pode ser fundamentado pelo registro de Doi et al. (1986 apud ALMOND; ROEBUCK, 1988), no qual afirma que o molibdênio adicionado à fase ligante à base de níquel, fraciona-se entre a fase ligante e a formação de carbeto (Mo_2C), possivelmente formando um contorno tenaz nos grãos de WC, mantendo alto o valor de tenacidade à fratura.

O confronto de valores das propriedades mecânicas pode também ser efetuado através da figura 57, que correlaciona o tamanho médio de grão com faixas de valores de dureza e teores de cobalto. Neste caso, considerando um teor de cobalto de 10% em massa, chega-se à mesma conclusão, tendo-se valores de dureza inferiores aos apontados pelo gráfico (na faixa de 1350 a 1400 HV).

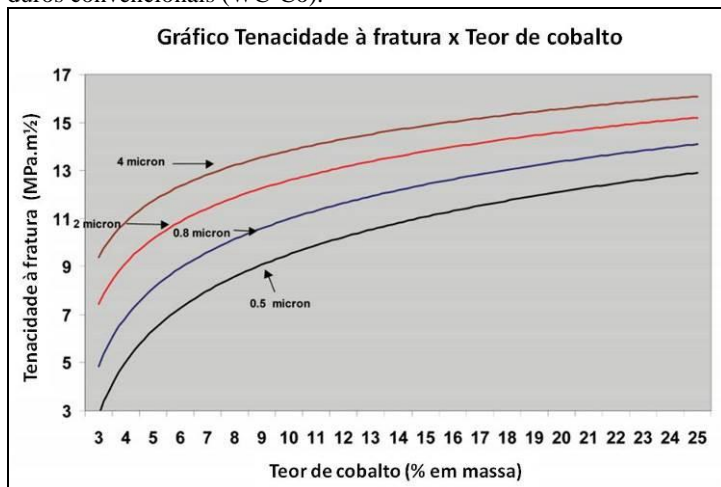
Figura 57 – Faixas de dureza previstas para metais duros à base de cobalto.



Fonte: Adaptado de Upadhyaya (1998).

Quanto aos valores de tenacidade à fratura expressos pelas amostras 6, 8 e 8.1, estes podem ser comparados aos dos metais duros convencionais, mostrados na figura 58, na qual verifica-se a superioridade dos resultados alcançados para esta propriedade.

Figura 58 - Gráfico Tenacidade à fratura *versus* Teor de ligante para metais duros convencionais (WC-Co).



Fonte: Adaptado de General Carbide Corporation (2013).

Os valores inferiores de dureza alcançados podem ter sido resultado do crescimento anormal de alguns grãos, observado, em maior ou menor grau, nas microestruturas de todas as amostras, entrando em concordância com o relatado anteriormente por Hale (1998), de que tal fenômeno implica em redução de dureza nos metais duros.

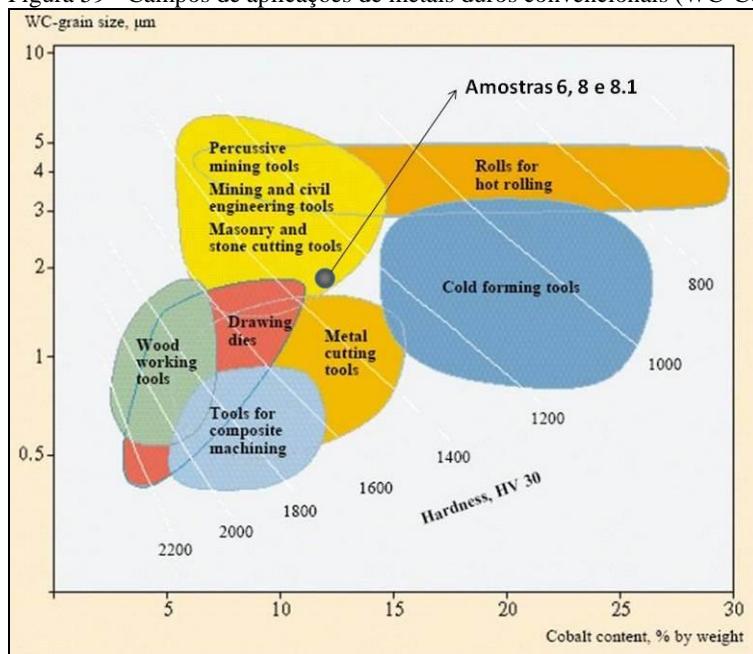
O provável excesso de carbono incorporado às amostras também pode ter levado aos resultados obtidos, pois, conforme Kalish e Giblos (1976 apud UPADHYAYA, 1998), a presença de grafita livre na microestrutura dos sinterizados é nociva para suas propriedades mecânicas.

Além destes fatores, o fato dos pós precursores da fase ligante terem sido homogeneizados por mistura mecânica e não constituírem, desde o início do processamento, um pó pré-ligado com a composição desejada, pode ter levado à necessidade de uma maior interdifusão dos elementos para o alcance de uma homogeneidade ótima. Portanto, os valores inferiores de dureza manifestados podem ser decorrentes da impossibilidade de uma homogeneidade suficiente entre os elementos durante o processamento empregado (principalmente, nas etapas de moagem e mistura e de sinterização). Gille et al. (2000) mostraram que ao empregar um pó pré-ligado (ao invés de adicionar os elementos na forma de pós individuais), obteve-se uma maior homogeneidade dos

elementos, com menor porosidade residual e maiores valores de dureza e tenacidade à fratura, alicerçando o anteriormente exposto.

Ainda que os valores de dureza obtidos situem-se abaixo do esperado, pode-se vislumbrar algumas aplicações para, principalmente, as amostras 6, 8 e 8.1. Na figura 59, são mostrados campos de aplicações para os quais destinam-se metais duros convencionais com determinados valores de dureza, teor de cobalto e tamanho médio de grão. O círculo marcado no gráfico aponta a localização das amostras 6, 8 e 8.1, considerando seus valores de dureza e tamanho médio de grão.

Figura 59 - Campos de aplicações de metais duros convencionais (WC-Co).



Fonte: Adaptado de Sandvik Hard Materials (2011).

Analisando o gráfico, verifica-se que os materiais produzidos a partir das composições 6, 8 e 8.1, estão condicionados ao uso em ferramentas direcionadas aos setores de mineração e engenharia civil. Entretanto, torna-se ainda necessário o conhecimento de resultados advindos de ensaios complementares para a validação destes materiais a tais aplicabilidades, como ensaio de resistência ao desgaste, ensaio de dureza a quente, ensaio de resistência à corrosão e à oxidação, entre outros.

5 CONCLUSÕES

As rotas traçadas neste trabalho para a produção de metais duros à base de níquel, com a proposta de avaliar as influências das adições de molibdênio, ferro e cromo, permitiram identificar dificuldades inerentes ao processo, como a preparação e a caracterização adequada dos pós, o controle do crescimento anormal de grãos de WC durante a sinterização e o controle do teor de carbono no produto final.

Com base nos experimentos realizados e nos resultados alcançados no decorrer deste trabalho, podem ser apresentadas as seguintes conclusões:

- A etapa de moagem e mistura executada por um período de 12 h, considerados os parâmetros de velocidade de rotação (350 rpm) e relação em massa esferas:pós (3:1) selecionados, levou a uma mistura eficiente dos pós, obtendo-se o maior grau de homogeneidade dentre os períodos investigados;

- A etapa de moagem e mistura apontou uma redução do tamanho médio de partícula do WC, além de um estreitamento da faixa granulométrica destas partículas;

- Os sinterizados obtidos através da rota 2 (envolvendo níquel na forma de pó metálico) exibiram valores de dureza mais elevados que os sinterizados conseguidos pela rota 1 (envolvendo níquel na forma de óxido);

- As propriedades mecânicas exibidas pela amostra WC-10Ni foram compatíveis com os valores descritos na literatura para a mesma composição;

- A adição de molibdênio ao metal duro à base de níquel mostrou uma influência pequena no comportamento de sinterização do material, revelando um curto deslocamento do início da sinterização no estado sólido para temperaturas maiores. Apesar disto, proporcionou um aumento nos valores de dureza e elevados valores de tenacidade à fratura;

- A adição de ferro e cromo ao metal duro à base de níquel, por sua vez, mostrou um deslocamento significativo do início da retração para maiores temperaturas, reduzindo a contribuição da sinterização no estado sólido para a retração total da amostra, apesar de ter proporcionado uma taxa de densificação mais elevada. A adição destes elementos promoveu um aumento de dureza ligeiramente superior ao exibido pela adição de molibdênio, mas acompanhado de uma queda nos valores de tenacidade à fratura;

- A adição conjunta de molibdênio, ferro e cromo ao metal duro à base de níquel, também deslocou de forma significativa o início da retração para temperaturas maiores e apresentou alta taxa de densificação. A presença do molibdênio pode ter sido benéfica para o alcance de elevados valores de retração ainda no estado sólido. Em relação às propriedades mecânicas das amostras com adição de molibdênio e adição de ferro e cromo, a adição conjunta destes elementos expressou mudanças desprezíveis nos valores de dureza, mas valores intermediários de tenacidade à fratura;

- A adição de molibdênio mostrou-se mais eficiente na inibição do crescimento de grão do que a adição de ferro e cromo. A adição destes elementos combinados, de forma saliente, apontou uma eficiência ainda maior neste sentido;

- A presença de carbono em excesso nas composições desempenhou um papel importante na sinterização, com forte influência no aumento da densificação e indicando um aumento do crescimento de grão;

- Dentre as amostras produzidas, as composições WC-9Ni-1Mo e WC-9Ni-0,5Mo-0,5(Fe,Cr) apresentaram o melhor compromisso entre o par de propriedades mecânicas dureza-tenacidade à fratura. No entanto, os valores obtidos para a dureza destes materiais encontraram-se ligeiramente abaixo do esperado (valor de dureza do WC-10Co), mas com elevada tenacidade à fratura. Crescimento anormal de grãos, presença de grafita livre e insuficiente homogeneidade entre os elementos são apontados como possíveis causadores dos valores inferiores de dureza. Apesar destes aspectos, estes materiais reúnem potencialidades para aplicações nos setores de mineração e engenharia civil.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são sugeridas algumas propostas para trabalhos futuros, como continuidade e contribuição para maior conhecimento sobre os metais duros à base de níquel:

- Otimizar a rota 1, investigando as reações envolvidas na redução dos óxidos e os gases gerados, para maior controle do teor de carbono nas amostras;
- Otimizar o teor de carbono nas amostras da rota 2, evitando seu efeito nocivo às propriedades mecânicas;
- Formular e processar composições que envolvam adições dos elementos molibdênio, ferro e cromo em teores distintos dos estudados neste trabalho, de modo a ampliar o conhecimento acerca das influências destes elementos no comportamento de sinterização e nas propriedades mecânicas de metais duros à base de níquel;
- Submeter as amostras produzidas ao processo de prensagem isostática a quente (HIP) e avaliar as propriedades mecânicas alcançadas;
- Realizar ensaios de resistência a quente, resistência à corrosão e à oxidação e resistência ao desgaste das amostras produzidas, de modo a obter um conhecimento mais abrangente do comportamento destes materiais e, eventualmente, habilitá-los a aplicações específicas.

REFERÊNCIAS

ALMOND, E. A.; ROEBUCK, B. **Identification of optimum binder phase compositions for improved WC hard metals.** Materials Science and Engineering - Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 105-106, p. 237-248, 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard guide for metallographic identification of microstructure in cemented carbides.** ASTM B657-11. West Conshohocken, PA, USA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard test method for apparent porosity in cemented carbides.** ASTM B276-05. West Conshohocken, PA, USA, 2010.

BALÁŽ, P. **Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering.** Springer, Berlin-Heidelberg, 2008.

BANERJEE, D.; LAL, G. K.; UPADHYAYA, G. S. **Effect of binder-phase modification and Cr₃C₂ addition on properties of WC-10Co cemented carbide.** Journal of Materials Engineering and Performance, v. 4, p. 563-572, 1995.

BÖHLKE, W.; LASSNER, E.; SCHUBERT, W. **Cemented carbides - A success story.** International Tungsten Industry Association, 2010.

CAVE, J. A. **Superalloy - bonded hardmetal.** Proceedings of 11th International Plansee Seminar, v. 1, p. 887-987, 1985.

CENTRAL WASHINGTON UNIVERSITY. **Consumable carbides.**

Disponível em:

<http://www.cwu.edu/~cattinw/_private/Documents/Consumable%2520Carbides.doc>. Acesso em: 27 novembro 2012.

CHEBURAEVA, R. F.; CHAPOROVA, I. N.; RUDAKOV, Y. F.; KRASINA, T. I. **Optimization of the composition of the nickel binder in WC-Ni cemented carbides by alloying with group IV-VI elements.** All-Union Scientific-Research Institute for Cemented Carbides, Moscow. Traduzido de Poroshkovaya Metallurgiya, n. 4, p. 31-37, 1992.

CHERMANT, J. T.; OSTERSTOCK, F. **Fracture toughness and fracture of WC-Co composites.** Journal of Materials Science, v. 11, p. 1939-1951, 1976.

COOPER, R.; MANKTELOW, S. A.; WONG, F.; COLLINS, L. E. **The sintering characteristics and properties of hard metal with Ni-Cr binders.** Materials Science and Engineering - Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 105/106, p. 269-273, 1988.

CORNWALL, R. G.; GERMAN, R. M. **WC-Co enjoys proud history and bright future.** Metal Powder Report, n. 7-8, p. 32-33, 1998.

EDWARDS, E. R. **Estudo da formação de interface de boreto para a deposição de diamante CVD sobre carboneto de tungstênio.** 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

EKERMAN, S.; LINDHOLM, L.; HARTZELL, T. **Aspects on nickel as a binder metal in WC-based cemented carbides.** 10th Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, v. 1, p. 477-824, 1981.

EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION. **Hardmetals** - An intensive short course. Disponível em: <http://www.epma.com/shortcourse_2014>. Acesso em: 05 dezembro 2013.

FERNANDES, C. M. S. **Caracterização e processamento de pós de carboneto de tungstênio revestidos com aço inoxidável.** 241 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2002.

FERNANDES, C. M.; SENOS, A. M. R. **Cemented carbides phase diagrams:** a review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 29, p. 405-418, 2011.

FERNANDES, C. M.; SENOS, A. M. R.; VIEIRA, M. T. **Composites from WC powders sputter-deposited with iron rich binders.** *Ceramics International*, p. 1617-1623, 2009.

FOKINA, E. L.; BUDIM, N. I.; KOCHNEV, V. G.; CHERNIK, G. G. **Planetary mills of periodic and continuous action.** *Journal of Materials Science*, v. 39, p. 5217-5221, 2004.

GENERAL CARBIDE CORPORATION. **The designer's guide to tungsten carbide.** Disponível em: <<http://www.generalcarbide.com/designers-guide>>. Acesso em: 21 novembro 2013.

GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering.** Plenum Press, New York, 1985.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice.** John Wiley & Sons, New York, 1996.

GILLE, G.; BREDTHAUER, J.; GRIES, B.; MENDE, B.; HEINRICH, W. **Advanced and new grades of WC and binder powder** - their properties and application. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 18, p. 87-102, 2000.

GILLE, G.; SZESNY, B.; DREYER, G.; Van Der BERG, H.; SCHMIDT, J.; GESTRICH, T.; LEITNER, G. **Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 20, p. 3-22, 2002.

GILLE, G.; SZESNY, B.; LEITNER, G. **A new 0,4 μm WC powder as well as powder-related properties and sintering behaviour of 0,6 to 30 μm WC-Co hardmetals**. Journal of Advanced Materials, v. 31, n. 2, p. 9-22, 1999.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Pergamon Press, p. 318-322, 1984.

GROZA, J. R.; ZAVALIANGOS, A. **Nanostructured bulk solids by field activated sintering**. Reviews on Advanced Materials Science, v. 5, n. 1, p. 24-33, 2003.

GUILLERMET, A. F. **An assessment of the Fe-Ni-W-C Phase Diagram**. Zeitschrift für Metallkunde, v. 3, n. 78, p. 165-171, 1987.

GUILLERMET, A. F. **The Co-Fe-Ni-W-C phase diagram: a thermodynamic description and calculated sections for (Co-Fe-Ni) bonded cemented WC tools**. Zeitschrift für Metallkunde, v. 2, n. 80, p. 83-94, 1989a.

GUILLERMET, A. F. **Thermodynamic properties of the Co-W-C system**. Metallurgical Transactions, v. 20, p. 935-956, 1989b.

GURLAND, J. **Application of quantitative microscopy to cemented carbides**. Practical Applications of Quantitative Metallography, ASTM Special Technical Publication, Philadelphia, n. 839, p. 65-84, 1984.

GUTIÉRREZ, J. A. E. **Extração de ligantes e sinterização por plasma de metal duro**. 187 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

HAGLUND, S.; ÅGREN, J.; UHRENIUS, B. **Solid state sintering of cemented carbides** - an experimental study. Zeitschrift für Metallkunde, v. 89, p. 316-322, 1998.

HALE, T. E. **Sintering of cemented carbides**. ASM Metals Handbook, v. 7, p. 385, 1998.

HAN, D. B.; MECHOLSKY, J. J. **Fracture-behavior of metal particulate-reinforced WC-Co composites**. Materials Science and Engineering - Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 144, p. 293-302, 1991.

HASHE, N. G. **Characterization of WC-VC-Co and WC-VC-TiC-Co hardmetals**. Doctoral Thesis, Nelson Mandela Metropolitan University, South Africa, 2007.

HOSOKAWA ALPINE. Disponível em: <<https://www.hosokawa-alpine.com/powder-particle-processing/machines/ball-mills-and-agitated-media-mills/so-super-orion-ball-mill>>. Acesso em: 26 setembro 2013.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **Impermeable sintered metal materials and hardmetals** - Determination of density. ISO 3369. 2010.

ISHIDA, T.; MORIGUCHI, H.; IKEGAYA, A. **Development of cemented carbide tool of reduced rare metal usage.** SEI Technical Review, n. 73, p. 52, 2011.

KALISH, H. S.; AUGUST, J. S. **How composition affects the properties and performance of cemented carbide cutting tools.** Metal Progress, p. 73-80, 1979.

KARMANOV, I. **Wetting or non-wetting liquid.** Phys. Edu., v. 77, p. 58, 2000.

KISHINO, J.; NOMURA, H.; SHIN, S. -G.; MATSUBARA, H.; TANASE, T. **Computational study on grain growth in cemented carbides.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 20, p. 31-40, 2002.

KLEIN, A. N. **Materiais sinterizados: técnica, produtos e aplicações.** Apostila da disciplina Materiais Sinterizados do curso de graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

KLIMENKO, V. N. **The strenght of chromium hard alloys.** Institute of Materials Problems, Academy of Sciences of the USSR, n. 5, p. 52-56, 1964.

KLOCKE, F. **Manufacturing Processes - Cutting.** Springer, Berlin Heidelberg, v. 1, p. 117-123, 2011.

KNY, E.; BADER, T.; HOHENRAINER, C.; SCHMIDT, L.; GÄTZLE, R. **Corrosion and highly wear resistant hard metals.** Werkstoffe und Korrosion, v. 37, p. 230-235, 1986.

KOBAYASHI, K.; TAKAYANAGI, T.; MIWA, K. **Preparation of the hard metals containing small amounts of cobalt by mechanical**

alloying treatment. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, v. 40, n. 1, p. 62-65, 1993.

KOCHNEV, V. G.; SIMAKIN, S. A. **Planetary mill feeder.** Patente russa 2094120, 1994.

KÖNIG, W.; KLOCKE, F. **Tecnologia da usinagem com ferramentas de corte de geometria definida** - Parte I. Tradução e adaptação de Rolf Bertrand Schroeter e Walter Lindolfo Weingaertner. Florianópolis : 2002. 352 p. Título original : Fertigungsverfahren - Drehen, Fräsen, Bohren.

LAPTEV, A. V.; SVERDEL, V. V.; YURCHUK, N. A. **Correlation between parameters of the structure and properties of tungstenless cemented carbides.** Abstracts of papers of the 6th All-Union Conference, Institut Problemy Materialovedeniya, Kiev, p. 54-55, 1989.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures: Property Control and Processing.** Chapman and Hall, United Kingdom, p. 40-41, 1994.

LEI, Y.; WU, E. **Sintering characteristics and microstructure of WC-Co-VC/Cr₃C₂ ultrafine cemented carbides.** Rare Metals, v. 28, n. 5, p. 482, 2009.

LEIDERMAN, M.; ROSEN A.; BOTSTEIN O. **Sintering, microstructure and properties of submicrometer cemented carbides.** Powder Metallurgy, v. 40, n. 3, p. 219, 1997.

LEITNER, G.; JAENICKE-RÖSLER, K.; WAGNER, H. **Process during dewaxing and sintering of hardmetals.** International Conference on Advances in Hard Materials Production, Bonn, 1992.

LIU, Y.; WANG, H.; LONG, Z.; LIAW, P. K.; YANG, J.; HUANG, B. **Microstructural evolution and mechanical behaviors of graded cemented carbides**. Materials Science and Engineering - Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 426, p. 346-354, 2006.

MANUEL, J. B. **Efeito da moagem de alta energia na microestrutura e nas propriedades magnéticas do compósito WC -10 Co**. 117 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

MARQUES, B. J. **O aço inoxidável como ligante no metal duro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.

MAXIMENKO, A.; ROEBBEN, G.; VAN DER BIEST, O. **Modelling of metal-binder migration during liquid-phase sintering of graded cemented carbides**. Journal of Materials Processing Technology, v. 160, p. 361-369, 2005.

MORIGUCHI, H.; TSUDUKI, K.; IKEGAYA, A. **Ultrafine grained cemented carbides sintered by pulse current process**. Powder Metallurgy, v. 43, n. 1, p. 17-19, 2000.

NETZSCH. Disponível em: <<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/dilatometria/dil-402-c.html>>. Acesso em: 16 setembro 2013.

OGWU, A. A.; DAVIES, T. J. **Proposed selection rules for suitable binders in cemented hard metals with possible applications for improving ductility in intermetallics**. Journal of Materials Science, v. 27, p. 5382-5388, 1992.

PARK, H. K.; YOUN, H. J.; LEE, S. M.; BANG, H. S.; OH, I. H. **Consolidation of ultra fine WC-Co hard materials by a spark plasma sintering method and their mechanical properties.** Journal of Ceramic Processing Research, v. 12, n. 3, p. 304-309, 2011.

PASTOR, H. **Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan:** historique du développement de ce matériau. La Revue de Métallurgie - CIT/Science et Génie des Matériaux, p. 1537-1552, 1997.

PENRICE, T.W. **Alternative binders for hard metals.** Journal Materials Shaping Technology, v. 5, n. 1, p. 35, 1987.

PENRICE, T. W. **Some characteristics of the binder phase in cemented carbides.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 15, p. 113-121, 1997.

PERROTT, C. M.; ROBINSON, P.M. **Mechanisms of wear of tungsten carbide** - Cobalt tools. Journal of the Australian Institute of Metals, v. 19, n. 4, p. 229-240, 1974.

PETERSSON, A. **Cemented Carbide Sintering:** Constitutive Relations and Microstructural Evolution. Doctoral Dissertation - Royal Institute of Technology, Stockholm, 2004.

PINTO, G. B. **Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co.** 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

RAGHUNAHAN, S.; CARON, R.; SANDELL, P. **Tungsten carbide technologies.** Advanced Materials and Processes, v. 4, p. 21-23, 1996.

RETSCH GmbH. Disponível em:

<<http://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-100/function-features>>. Acesso em: 16 outubro 2013.

RETSCH GmbH. Disponível em:

<<http://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-200/function-features>>. Acesso em: 07 outubro 2013.

RIBAS, H. I. **Resistência ao desgaste abrasivo de metais duros sem cobalto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1991.

ROEBUCK, B.; BENNETT, E. G. **Phase size distribution in WC/Co hardmetal**. Metallography, v. 19, p. 27-47, 1986.

ROEBUCK, B.; BENNETT, E. G.; ALMOND, E. A. **Partitioning of molybdenum between carbide and binder-phase in WC/Ni cemented carbides infiltrated with Ni-Cr-Mo alloys**. Journal of Materials Science Letters, v. 5, p. 473-474, 1986.

ROEBUCK, B.; BENNETT, E. G.; GEE, M. G. **Grain size measurement methods for WC/Co hardmetals**. Proceedings of 13th International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, v. 2, p. 273-292, 1993.

ROEBUCK, B.; BENNETT, E. G.; LAY, L.; MORRELL, R. **Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials** - A National Measurement Good Practice Guide. National Physical Laboratory, United Kingdom, 2008.

SALMAN, A. D.; HOUNSLOW, M. J.; SEVILLE, J. P. K. **Granulation**. Handbook of Powder Technology, v. 11, p. 291, 2006.

SANDVIK HARD MATERIALS. **Understanding Cemented Carbide**. Disponível em: <<http://www.hardmaterials.sandvik.com>>. Acesso em: 04 maio 2011.

SANDVIK OSPREY LTD. Disponível em: <<http://www.smt.sandvik.com/en/products/metal-powder/list-of-materials/binary-alloys>>. Acesso em: 16 maio 2012.

SANTHANAM, A. T. **Metallography of cemented carbides**. ASM Handbook, v. 9, p. 1067-1078, 2004.

SANTOS, J. N. **Desenvolvimento de metais duros sem cobalto**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1990.

SANTOS, J. N.; KLEIN, A. N.; CORREA, E. O. **Desenvolvimento de metais duros WC-Ni-Si para aplicações de engenharia**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., v. 6, n. 3, p. 162-166, 2010.

SHATOV, A. V.; PONOMAREV, S. S.; FIRSTOV, S. A. **Fracture of WC-Ni cemented carbides with different shape of WC crystals**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 26, p. 68-76, 2008.

SHATOV, A. V.; PONOMAREV, S. S.; FIRSTOV, S. A.; WARREN, R. **The contiguity of carbide crystals of different shapes in cemented carbides**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 24, p. 61-74, 2006.

SHENZHEN GEM HIGH-TECH CO. LTD. **Kennametal paid a visit to Jingmen GEM cobalt powder manufacturing base**. Disponível em: <http://www.gemchina.com/en/html/2013-11-21/313_3398.html>. Acesso em: 09 dezembro 2013.

SHETTY, D. K.; WRIGHT, I. G.; MINCER, P. N.; CLAUER, A. H. **Indentation fracture of WC-Co cermets**. Journal of Materials Science, v. 20, p. 1873-1882, 1985.

SMITH, L. N.; MIDHA, P. S.; GRAHAM, A. D. **Simulation of metal powder compaction, for development of knowledge based powder metallurgy process advisor**. Journal of Material Processing Technology, n. 79, p. 94-100, 1998.

SUN J. F.; ZHANG F. M.; SHEN J. **Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing cermets**. Materials Letters, v. 57, n. 21, p. 3140, 2003.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. Progress in Materials Science, v. 46, n. 1, 2001.

SVERDEL, V. V.; SHATOV, A. V.; YURCHUK, N. A.; BAKUN, O. V. **Finely disperse cemented carbides WC-Ni**. I. Mechanical properties. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, v. 33, n. 1-2, 1994.

TAVOOSI, M.; KARIMZADEH, F.; ENAYATI, M. H. **Fabrication of Al-Zn/ α -Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying**. Materials Letters, v. 62, 2008.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. Institute of Materials, London Press, 1993.

TOMLINSON, W. J.; LINZELL, C. R. **Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders**. Journal of Materials Science, v. 23, n. 3, p. 914-918, 1988.

TORRES, C. S. **Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC-Ni**. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

TRACEY, V. A. **Nickel in hardmetals**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 11, p. 137-149, 1992.

TSUCHIYA, N.; TERADA, O.; SASAKI, A.; SUZUKI, H. **The two-phase region of WC-15% Ni alloy affected by chromium carbide addition**. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, v. 36, n. 3, p. 320-323, 1989.

UMICORE. **Advanced Materials**. Disponível em:
<<http://www.umicore.com/investorrelations/en/newsPublications>>.
Acesso em: 14 novembro 2012.

UHRENIUS, B.; BRANDRUP-WOGENSEN, H.; GUSTAVSSON, U.; NORDGREN, A.; LEHTNEN, B.; MANNIREN, H. **On the formation of impurity-containing phases in cemented carbides**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 10, n. 1, p. 45, 1991.

UPADHYAYA G. S. **Cemented tungsten carbides - Production, properties and testing**. Noyes Publications, Westwood, NJ, 1998.

UPADHYAYA, G.S.; BHAUMIK, S. K. **Sintering of submicron WC-10wt.% Co hard metals containing nickel and iron**. Materials Science and Engineering - Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 105/106, p. 249-256, 1988.

VELJKOVIC, I.; POLETI, D.; ZDUJIC, M.; KARANOVIC, L.; JOVALEKIC, C. **Mechanochemical synthesis of nanocrystalline titanium monoxide**. Materials Letters, v. 62, 2008.

VISWANADHAM, R. K.; LINDQUIST, P. G. **Transformation-toughening in cemented carbides: Part I. Binder composition control.** Metallurgical Transactions A, v. 18, p. 2163-2173, 1987.

WITEAM COMMERCIAL LIMITED. Disponível em: <
http://www.witeam.com.hk/products/Cemented_Carbide>. Acesso em:
21 maio 2012.

ZHAO, Q.; JIMBO, G. **The effect of grinding media on the breakage rate in a planetary ball mill.** Advanced Powder Technology, v. 2, p. 91-101, 1991.

ZOZ, H.; ERNST, D.; REICHARDT, R. **High Energy Milling / Mechanical Alloying / Reactive Milling.** 3rd International Symposium of the school of chemical engineering, University of Mexico City, 1998.

ZYRYANOV, V. **Processing of oxide ceramic powders for nanomaterials using high-energy planetary mills.** InterCeram, International Ceramic Review, v. 1, p. 52, 2003.

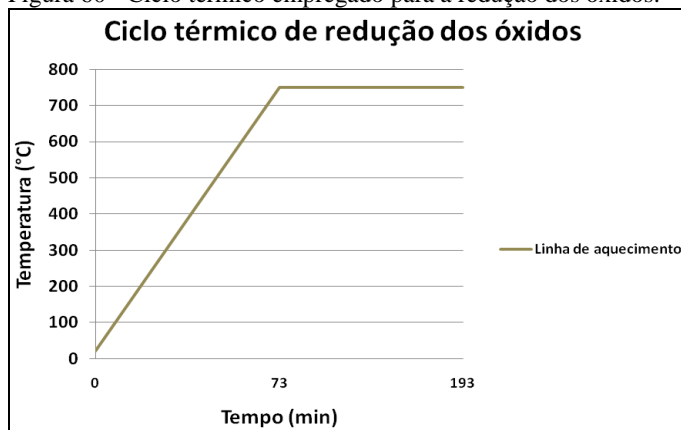
APÊNDICE A – ESTUDO DE CASO

No início deste trabalho, foi projetada uma rota alternativa para o processamento dos metais duros, na qual a composição experimentada envolveu a introdução do níquel na forma de óxido. Diferentemente do processamento adotado para a rota 1 deste trabalho, nesta rota alternativa explorou-se a redução do óxido de níquel através de reações com gás hidrogênio (adicionado na atmosfera de sinterização). A metodologia empregada e os principais resultados obtidos são descritos a seguir.

Formulou-se a composição para o metal duro WC-10Ni, com o níquel na forma de óxido, sem adição de carbono, submetendo-a ao processo de moagem e mistura sob os mesmos parâmetros definidos anteriormente para as rotas 1 e 2.

Posteriormente, a mistura solta de pós foi colocada em um recipiente de alumina e levada ao forno tubular Jung para o ciclo térmico de redução dos óxidos, mostrado na figura 60. Este ciclo foi realizado com a mistura de pós exposta ao fluxo de uma mistura de gases (5% H₂ com argônio em balanço).

Figura 60 - Ciclo térmico empregado para a redução dos óxidos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após esta etapa de redução dos óxidos, a mistura de pós recebeu a adição de 1,5% em massa de parafina (dissolvida em hexano) e passou por processos de homogeneização e granulação semelhantes aos adotados nas rotas 1 e 2.

A mistura de pós foi compactada sob pressão de 175 MPa, obtendo-se uma amostra de geometria cilíndrica (diâmetro de 10,0 mm e altura de 8,5 mm).

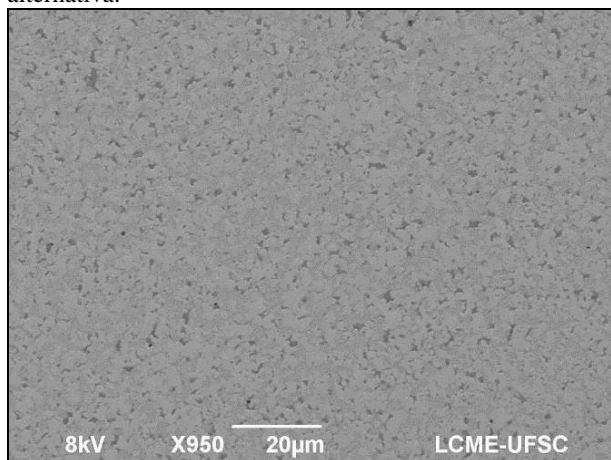
O cilindro foi então submetido a um ciclo térmico para *dewaxing* e pré-sinterização, também definido pelos parâmetros adotados nas rotas 1 e 2.

A sinterização da amostra foi realizada na temperatura de 1420 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se no patamar de temperatura por 1 h, sob o fluxo de uma mistura de gases (5% H₂ com argônio em balanço).

Análises microestruturais no sinterizado identificaram a presença em grande quantidade da fase intermetálica η (figuras 61 e 62), indicando significativa perda de carbono durante o processamento. A elevada reatividade dos pós oriundos da etapa de moagem e mistura, somada à maior exposição dos pós soltos à atmosfera redutora durante a etapa de redução, pode ser apontada como a causa principal da perda de carbono por intensificar as reações entre este elemento e o hidrogênio. Além disto, a sinterização da amostra em atmosfera levemente redutora pode também ter sido responsável por uma parcela do carbono perdido.

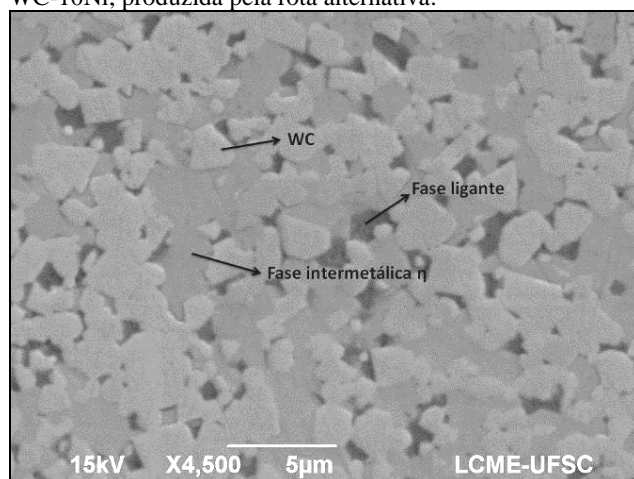
Conforme afirmação de Hale (1998), se o potencial de carbonetação na câmara de sinterização for muito baixo, reações envolvendo carbono e hidrogênio, com formação de CH₄, podem causar pronunciada perda de carbono.

Figura 61 - Microestrutura da amostra WC-10Ni, produzida pela rota alternativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 62 – Fase intermetálica η identificada em microestrutura da amostra WC-10Ni, produzida pela rota alternativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de dureza e de tenacidade à fratura foram determinados executando-se os mesmos ensaios e métodos aplicados nas amostras das rotas 1 e 2, sendo mostrados na tabela 15.

Tabela 15 - Valores de dureza e tenacidade à fratura da amostra produzida pela rota alternativa.

Composição	Dureza	K_{IC}
	(HV10)	(MPa.m ^{1/2})
WC-10Ni	1470 ± 32	9,0 ± 0,1

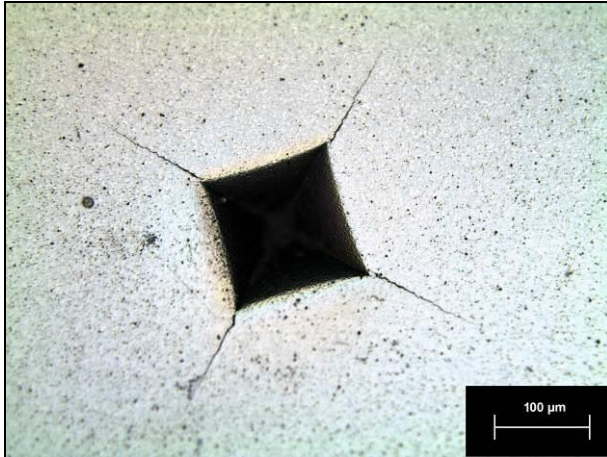
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como se pode verificar, a amostra produzida exibiu valores acentuados de dureza, bastante acima do esperado, mas acompanhados também de uma grande redução nos valores de tenacidade à fratura.

Tais resultados mostram o efeito deletério da fase intermetálica η nas propriedades mecânicas dos metais duros, apresentando concordância com o exposto na literatura, de que esta fase aumenta a dureza, com detrimento da tenacidade à fratura (RAGHUNAHAN;

CARON; SANDELL, 1996). Uma indentação na amostra produzida é mostrada na figura 63.

Figura 63 - Indentação Vickers na amostra produzida pela rota alternativa (aumento de 200x).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta rota alternativa trouxe dificuldades ao processamento do material, mostrando a necessidade de um controle muito maior do teor de carbono envolvido na composição do metal duro (em relação às duas outras rotas planejadas), sendo preferível a adoção das rotas 1 e 2 para o desenvolvimento dos metais duros.