



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Gislâine Bezerra Pinto

ANÁLISE DO EFEITO DO TEMPO DA MOAGEM DE ALTA
ENERGIA NO TAMANHO DE CRISTALITO E
MICRODEFORMAÇÃO DA REDE CRISTALINA DO WC-Co

Natal-RN

2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Gislaine Bezerra Pinto

ANÁLISE DO EFEITO DO TEMPO DA MOAGEM DE ALTA
ENERGIA NO TAMANHO DE CRISTALITO E
MICRODEFORMAÇÃO DA REDE CRISTALINA DO WC-Co

Dissertação apresentada como pré-requisito
para a obtenção do grau de Mestre, pelo
curso de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica - Área: Tecnologia de Materiais,
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte.

Orientador: Prof. Dr. RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO

Co-orientador: Prof. Dr. UÍLAME UMBELINO GOMES

NATAL/RN

2008

Gislaine Bezerra Pinto

ANÁLISE DO EFEITO DO TEMPO DA MOAGEM DE ALTA
ENERGIA NO TAMANHO DE CRISTALITO E
MICRODEFORMAÇÃO DA REDE CRISTALINA DO WC-Co

Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento (UFRN)

Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes (UFRN)

Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo (UFRN)

Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima (UFPB - Examinador Externo)

Natal, Março de 2008.

DEDICATÓRIA

A toda minha família,
Meus Pais, Antônio e Vanci, a dedicação,
Meus Irmãos, Gerlandia, Gerlânia e Ântony, o incentivo,
Meus Sobrinhos, Lucas, Matheus, Lunay, Arthur e Luan, a alegria.

AGRADECIMENTO

À Deus, pela infinita proteção, por me dar condições plenas de superar todos os obstáculos na luta pelos meus ideais e por ter posto em minha vida pessoas importantes, que de alguma forma me ajudaram muito nessa caminhada.

Aos meus pais, que passando por cima de dificuldades, me deram condições de estudar e ingressar numa universidade federal, além de todo apoio possível durante minha vida.

Ao Engenheiro José Ferreira da Silva Júnior, pela paciência, incentivo e grande cooperação para a concretização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Rubens Maribondo do Nascimento pela orientação, pelos ensinamentos e incentivos indispensáveis a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Uílame Umbelino Gomes por ter me acolhido no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais desde a Iniciação Científica, tendo me incentivado e orientado com indispensáveis ensinamentos para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Sérgio Renato da Silva Soares, pelos valiosos ensinamentos, incentivos e por ter disponibilizado grande parte de seu tempo para que esse trabalho fosse realizado.

Aos integrantes do LMCME, que de forma direta ou indireta contribuíram para o andamento e concretização deste trabalho.

Ao Doutorando João Baptista Manuel pela grande ajuda na obtenção e preparo dos materiais utilizados nesse trabalho, além de discussões extremamente relevantes para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Marciano Furukava, pelas grandes idéias e incentivo para a concretização deste trabalho.

Ao Engenheiro Werson, pela contribuição com dicas importantes e na realização de análises.

Aos técnicos do NEPGN e CTGás, Artejose Revoredo, Érico e a Eng. de Materiais Grace Rafaela, pela importante contribuição na realização dos ensaios experimentais.

A todos que, de forma direta ou indireta contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

Aos órgãos financiadores, CAPES e CNPq.

Resumo

O metal duro é um compósito de matriz metálica que tem grande aplicação devido as suas propriedades, que aliam alta dureza e resistência ao desgaste à tenacidade. É composto por uma fase frágil, o WC, e uma fase dúctil, que pode ser o cobalto, o ferro ou o níquel. Destes compósitos, o de maior destaque é o WC-Co, que foi desenvolvido na década de 20 e vem sendo estudado desde então. As propriedades mecânicas do compósito WC-Co, são dependentes das características microestruturais dos materiais de partida. Neste contexto, a obtenção do metal duro a partir de partículas nanométricas vem sendo estudada. Existem vários métodos de fabricação de metal duro WC-Co nanoparticulado, dentre as principais técnicas, a moagem de alta energia em moinho planetário, se mostra eficiente para este fim. Nesse processo, os pós são submetidos a contínuos impactos, que provocam significativas alterações em sua microestrutura. A fase frágil é refinada até a escala nanométrica e a fase dúctil é deformada e soldada, formando placas, devido o excesso de deformação plástica, as placas tornam-se encruadas e sofrem fratura frágil. Simultaneamente as partículas frágeis são inseridas na fase dúctil formando assim um compósito com matriz de cobalto pouco ou muito deformado e partículas refinadas e dispersas de carbeto de tungstênio. Estas características dependem das condições de moagem empregada. Neste trabalho foi realizada uma análise das características deste compósito quanto ao tamanho de cristalito, grau de encruamento, e morfologia. O principal objetivo deste trabalho é investigar o efeito do tempo da moagem de alta energia nas alterações microestruturais que ocorrem no compósito WC-Co, no que diz respeito ao refinamento das partículas e a microdeformação da rede cristalina. Neste contexto foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica utilizada para análise de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina foi o Método de Rietveld. Os resultados mostram que a moagem de alta energia foi eficiente na produção do compósito WC-Co com partículas de WC nanométricas pouco ou muito encruadas.

Palavras-chaves: Metal duro, WC-Co, moagem de alta energia, cristalito.

Abstract

Hard metals are the composite developed in 1923 by Karl Schröter, with wide application because high hardness, wear resistance and toughness. It is compound by a brittle phase WC and a ductile phase Co. Mechanical properties of hardmetals are strongly dependent on the microstructure of the WC–Co, and additionally affected by the microstructure of WC powders before sintering. An important feature is that the toughness and the hardness increase simultaneously with the refining of WC. Therefore, development of nanostructured WC–Co hardmetal has been extensively studied. There are many methods to manufacture WC-Co hard metals, including spraying conversion process, co-precipitation, displacement reaction process, mechanochemical synthesis and high energy ball milling. High energy ball milling is a simple and efficient way of manufacturing the fine powder with nanostructure. In this process, the continuous impacts on the powders promote pronounced changes and the brittle phase is refined until nanometric scale, bring into ductile matrix, and this ductile phase is deformed, re-welded and hardened. The goal of this work was investigate the effects of high-energy milling time in the micro structural changes in the WC-Co particulate composite, particularly in the refinement of the crystallite size and lattice strain. The starting powders were WC (average particle size D_{50} 0.87 μm) supplied by Wolfram, Berglau-u. Hutten - GMBH and Co (average particle size D_{50} 0.93 μm) supplied by H.C.Starck. Mixing 90% WC and 10% Co in planetary ball milling at 2, 10, 20, 50, 70, 100 and 150 hours, BPR 15:1, 400 rpm. The starting powders and the milled particulate composite samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) to identify phases and morphology. The crystallite size and lattice strain were measured by Rietveld's method. This procedure allowed obtaining more precise information about the influence of each one in the microstructure. The results show that high energy milling is efficient manufacturing process of WC-Co composite, and the milling time have great influence in the microstructure of the final particles, crushing and dispersing the finely WC nanometric order in the Co particles.

Keywords: Hard metal, WC-Co, high energy milling, nanomaterials, crystallite.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	12
1.0 – Introdução	13
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	15
2.0 – Revisão Bibliográfica	16
2.1. Metal Duro WC-Co.....	16
2.1.1. Produção dos pós iniciais: WC e Co	17
2.1.1.1. Produção do pó de tungstênio.....	18
2.1.1.2. Produção do pó de carbeto de tungstênio.....	18
2.1.1.3. Produção do pó de cobalto.....	21
2.1.2. Produção do metal duro WC-Co.....	21
2.1.2.1. Mistura e moagem.....	21
2.1.2.2. Conformação.....	22
2.1.2.3. Sinterização.....	23
2.1.3. Microestrutura e Propriedades.....	24
2.2. Moagem de Alta Energia.....	25
2.2.1. Modelagem do processo de moagem mecânica de alta energia.....	26
2.2.2. Materiais para moagem.....	27
2.2.3. Variáveis de processo.....	28
2.2.3.1. Tipo de moinho.....	28
2.2.3.2. Material do Cadinho.....	30
2.2.3.3. Velocidade de moagem.....	30
2.2.3.4. Tempos de moagem.....	31
2.2.3.5. Material, tamanho, quantidade e distribuição de tamanho das esferas de moagem.....	31
2.2.3.6. Relação em peso de massa de bolas para massa de pó.....	32
2.2.3.7. Porcentagem de volume ocupado.....	32
2.2.3.8. Atmosfera de moagem.....	33
2.2.3.9. Agentes para controle do processo.....	33
2.2.3.10. Temperatura de moagem.....	33
2.2.4. Sistemas de misturas.....	34
2.2.4.1. Dúctil – dúctil.....	34
2.2.4.2. Dúctil – frágil.....	35

2.2.4.3. Frágil-frágil.....	35
2.2.5. Síntese de compósitos metal-cerâmica e pós de nanocompósitos.....	36
2.3. Método Rietveld.....	37
2.3.1. A teoria desenvolvida por Rietveld.....	38
2.3.2. O Padrão Calculado.....	39
2.3.3. Ajuste do Padrão de Difração Calculado ao Padrão Observado.....	40
2.3.4. Método dos Mínimos Quadrados.....	40
2.3.5. Funções do perfil de padrões de difração.....	41
2.3.6. Avaliação do Refinamento - Critérios de Ajustes.....	43
2.3.7. Microdeformação e Tamanho de Cristalito.....	44
2.3.8. O gráfico de Williamsom Hall.....	46
2.3.9. Análise da microdeformação e do tamanho de cristalito.....	47
Capítulo 3 – Procedimento Experimental.....	49
3.0 – Procedimento Experimental	50
3.1. Preparação das misturas.....	51
3.2. Condições de moagem.....	51
3.3. Técnicas de caracterização.....	51
Capítulo 4 - Resultados e Discussão.....	53
4.0 – Resultados e Discussão	54
4.1. Caracterização dos pós de partida.....	54
4.1.1. Difração de raios X.....	54
4.1.2. Medidas de tamanho de cristalito de microdeformação da rede cristalina.....	55
4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	56
4.2. Caracterização dos pós após a moagem de alta energia.....	58
4.2.1. Difração de raios X.....	58
4.2.2. Medidas do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina.....	60
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	66
Capítulo 5 – Conclusões.....	69
5.0 – Conclusões	70
Referências.....	72
Apêndice 1 – Padrões de Difração de Raios X.....	75

Apêndice 2 - Medidas de tamanho de cristalito e e microdeformação para cada pico do WC nos diferentes tempos de moagem.....	79
---	----

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma do processo básico de fabricação de um componente de metal duro do tipo WC-Co (Fonte: Adaptado de GUTIÉRREZ, 2002).....	17
Figura 2: Propriedades mecânicas em função do teor de Carbono – Fases η e grafita livre. (Fonte: Adaptado de GUTIERREZ, 2002).....	19
Figura 3: Diagrama de fases do W-C.....	20
Figura 4: Seção vertical através do diagrama ternário W-C-Co (Fonte: Adaptado de GUTIÉRREZ, 2002).....	24
Figura 5: Representação esquemática mostrando o impacto entre as esferas e a formação dos pequenos compactos de pó (Fonte: ZHANG, 2004).....	27
Figura 6: Representações esquemáticas mostrando as diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem de alta energia. (a) impacto sobre cabeça. (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos (Fonte: ZHANG, 2004).....	27
Figura 7: Moinho do tipo Planetário Fritsh (Fonte: SURYANARAYANA, 2001).....	29
Figura 8: Esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem (Fonte: SURYANARAYANA, 2001).....	30
Figura 9: Representação da característica da deformação que ocorrem nos pós de partida usados na moagem (Fonte: SURYANARAYANA, 2001).....	35
Figura 10: Esquema mostrando a formação de pó compósito após moagem de alta energia (MAE) (Fonte: ZHANG, D. L., 2004).....	36
Figura 11: Desenho esquemático apresentado alguns parâmetros cristalográficos.....	37
Figura 22: Comparação entre as funções Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt (Fonte: (ROCHA, 2006).....	42
Figura 13: Esquema pra extração do tamanho de partícula (Fonte: MAIA, 2005).....	46
Figura 34: Fluxograma do Processo.....	50
Figura 45: Padrão de Difração de Raios X do pó de WC inicial.....	54
Figura 56: Padrão de Difração de Raios X do pó de Co inicial.....	55
Figura 17: Padrão observado versus o calculado para o WC inicial.....	56
Figura 18: Micrografia Eletrônica de Varredura do pó Co inicial.....	57

Figura 19: Micrografia Eletrônica de Varredura do pó WC inicial.	58
Figura 20: Padrões de Difração de Raios x dos pós submetidos a moagem de alta energia(●) WC e (□) Co.....	59
Figura 21: Ampliação do pico mais intenso do WC.....	60
Figura 22: Gráfico do tamanho de cristalito em função do tempo de moagem.....	62
Figura 23: Gráfico da microdeformação da rede cristalina em função do tempo de moagem.....	63
Figura 24: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 10 horas de moagem.....	64
Figura 25: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 50 horas de moagem.....	64
Figura 26: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 70 horas de moagem.....	65
Figura 27: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 100 horas de moagem.....	65
Figura 28: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 150 horas de moagem.....	66
Figura 29: Micrografia dos pós WC-Co submetidos a moagem de alta energia (a) 2horas, (b) 10 horas, (c) 20 horas e (d) 50 horas.....	67
Figura 30: Micrografia dos pós WC-Co submetidos a moagem de alta energia: (a) 70 horas, (b) 100 horas, (c) 150 horas.....	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Funções perfil de reflexões (Fonte: Adaptado de ROCHA, 2006; MAIA, 2005).....	41
Tabela 2 - Refinamento do pó de WC realizado pelo Método de Rietveld.....	56
Tabela 3 - Resultados de tamanho de cristalito e microdeformação, obtidos pelo Método de Rietveld.....	61

Capítulo 1

Introdução

1.0. Introdução

Os metais duros foram desenvolvidos na Alemanha por volta de 1920 por Karl Schröter devido à necessidade de materiais com alta resistência ao desgaste, alta dureza e boa tenacidade (GUTIÉRREZ, 2002).

O metal duro é uma classe de material obtido a partir de carbetos de metais refratários, como o Tungstênio, Molibodênio, Titânio, Vanádio, Nióbio, Tântalo e Cromo. Trata-se de um composto de matriz metálica composto por uma fase dura, os carbetos, e uma fase dúctil, o metal ligante, podendo ser o Cobalto, o Ferro ou o Níquel, que exerce o papel de ligante da fase dura, conferindo ao produto a tenacidade adequada (GOMES, 1995). Os componentes de metal duro são fabricados por metalurgia do pó.

Este material tem alta dureza e alta resistência ao desgaste, mesmo em condições de trabalho em alta temperatura, por isso suas principais aplicações são em ferramentas de corte, brocas, perfuratrizes, matrizes, abrasivos, esferas para moagem de alta energia, entre outras.

As principais propriedades do metal duro, são a elevada dureza e resistência ao desgaste, aliada à alta tenacidade e estabilidades dimensional e térmica, bem como boa resistência a corrosão (GUTIÉRREZ, 2002).

A principal classe de metal duro é carbetos de tungstênio-cobalto (WC-Co), onde a quantidade de cobalto varia de 3 a 13% em peças para ferramentas de corte e de 3 a 30% para peças resistentes ao desgaste (GOMES, 1995).

As propriedades mecânicas do metal duro à base de WC-Co dependem da microestrutura do material após a sinterização, que por sua vez é influenciada pelas características dos pós de partida do WC e do Co. O aumento da dureza sem comprometer a tenacidade e elevada resistência ao desgaste são as principais propriedades mecânicas desejadas na fabricação desses produtos estruturais (ZHANG; WANG; ZHU, 2003).

São vários os métodos para sintetizar o composto WC-Co nanoestruturado, tais como, processo de pulverização, co-precipitação, reação de troca, síntese mecanoquímica, moagem de alta energia, entre outros (ZHANG; WANG; ZHU, 2003).

A moagem de alta energia é um simples e eficiente método para a produção de WC-Co nanoestruturados (ZHANG; WANG; ZHU, 2003; SURYANARAYANA, 2001; KOCH, 1997). Pode ser realizada num moinho do tipo Planetário, onde os pós de partida são submetidos a contínuos impactos, levando-os a sofrer significativas alterações em sua

microestrutura (KOCH, 1997). Após certo tempo de moagem as partículas compósitas são formadas, apresentando-se refinadas e encruadas (ZHANG; WANG; ZHU, 2003).

Segundo Zhang, a tenacidade e a dureza aumentam simultaneamente como a diminuição do tamanho de partícula do WC. Assim o desenvolvimento do metal duro WC-Co nanoestruturado vem sendo bastante estudado (ZHANG; WANG; ZHU, 2003; KIM et al, 2007; KIM; HA; LEE, 1997; ZAWRAH, 2007; SURYANARAYANA, 2001).

Assim, é importante realizar a caracterização dos pós antes e depois da moagem de alta energia, com a intenção de identificar alterações nas fases constituintes, tamanho de partícula, grau de encruamento e morfologia (ZHANG, 2004).

A partir da caracterização dos pós de partida e dos compósitos obtidos em cada um dos tempos de moagem é possível obter um metal duro com propriedades mecânicas superiores àquelas obtidas a partir de processos convencionais.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é estudar o efeito do tempo de moagem de alta energia nas alterações microestruturais do pó compósito WC-Co nanoparticulado, bem como realizar medidas de tamanho de cristalito e de microdeformação da rede cristalina dos pós submetidos à moagem de alta energia.

Este trabalho fornece informações sobre características microestruturais dos pós de partida, bem como das alterações que a moagem de alta energia provoca na microestrutura dos pós de WC-Co submetidos a diferentes tempos de moagem.

As técnicas usadas para caracterização dos materiais são Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir dos resultados de DRX foi realizado o refinamento via Método de Rietveld, por meio desta é possível realizar medidas quantitativas de tamanho de cristalito e da microdeformação da rede cristalina do WC.

Este trabalho segue a divisão clássica dos trabalhos científicos, uma Introdução, que contextualiza o trabalho, e expõe sua importância, objetivos e contribuição; Revisão Bibliográfica, onde é apresentada uma revisão concisa e direcionada do estudo; O Procedimento Experimental, que expõe toda a metodologia aplicada na realização deste trabalho; Resultados e Discussão, é realizada a apresentação e discussão de todos os resultados obtidos durante o trabalho; e as Conclusões, são enumeradas todas as conclusões obtidas a partir da análise do conjunto de resultados, seguida das sugestões para futuros trabalhos. Em seguida são enumeradas as referências utilizadas como fonte de consulta para a realização deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.0. Revisão Bibliográfica

2.1 - Metal Duro WC-Co

O metal duro WC-Co consiste de uma solução sólida de Co com WC. É composto por diferentes fases: a fase frágil (Carbeto de Tungstênio) e a fase ligante (Co, Ni, Fe) chamada de β . Também podem ser usados outros carbeto diferentes do WC, tais como, TiC, TaC, NbC e VC, os quais são incorporados para aplicações em altas temperaturas e atuam como inibidores do crescimento de grão, melhoram a resistência a oxidação e aumentam a estabilidade térmica (GOMES, 1995).

O avanço na área de metal duro, no que diz respeito aos materiais empregados em sua fabricação, bem como no formato das peças, levou a elaboração de um sistema de classificação para atender as diferentes classes de metal duro para usinagem. As áreas de aplicação são identificadas pelas letras P, M e K, onde o tipo P refere-se à usinagem de materiais com desprendimento de cavacos longos; o tipo M é recomendado para usinagem de metais ferrosos que geram cavacos longos e curtos e para certos metais não ferrosos; e o tipo K, é destinado para metais ferrosos que geram cavacos curtos e escamas, para alguns metais não ferrosos e para materiais não metálicos. As áreas são também subdivididas e identificadas por algarismos aos quais, em sua ordem crescente de maneira genérica, associa-se a maior tenacidade, resistência ao choque mecânico e elevadas pressões de corte (GOMES, 1995).

As propriedades mecânicas do metal duro WC-Co são elevada dureza, boa resistência ao desgaste, aliada a uma boa tenacidade a fratura, além de serem utilizados em altas temperaturas. Esses materiais vêm sendo largamente usados na indústria devido a excelente combinação de propriedades de resistência a abrasão, ao impacto, a compressão, alto módulo de elasticidade, resistência ao choque térmico e a corrosão (YAO; STIGLICH; SUDARSHAN, WANG; ZHU, 2003). As propriedades mecânicas e físicas do metal duro são dependentes da rota de processamento para sua fabricação, da microestrutura e composição final (GOMES, 1995).

Suas principais aplicações incluem as ferramentas de corte, bits, brocas para perfuração de poços de óleo e gás, matrizes de compactação, punções, componentes para moagem de alta energia, entre outras (YAO; STIGLICH; SUDARSHAN).

De maneira geral, a produção de metal duro consiste na mistura dos pós (carbeto e o metal ligante) e na moagem em moinhos que podem de baixa ou de alta energia. A moagem é normalmente feita em meio líquido orgânico e um lubrificante, onde o mais empregado é a parafina. Após a moagem o líquido é retirado por secagem. Em seguida a mistura segue os passos normais da metalurgia do pó, é compactado, pré-sinterizado, onde ocorre a eliminação da parafina, e a sinterização final em atmosfera de hidrogênio ou a vácuo (GOMES, 1995). Na figura 1 é apresentado em fluxograma mostrando o processo básico de fabricação de um componente de metal duro do tipo WC-Co.

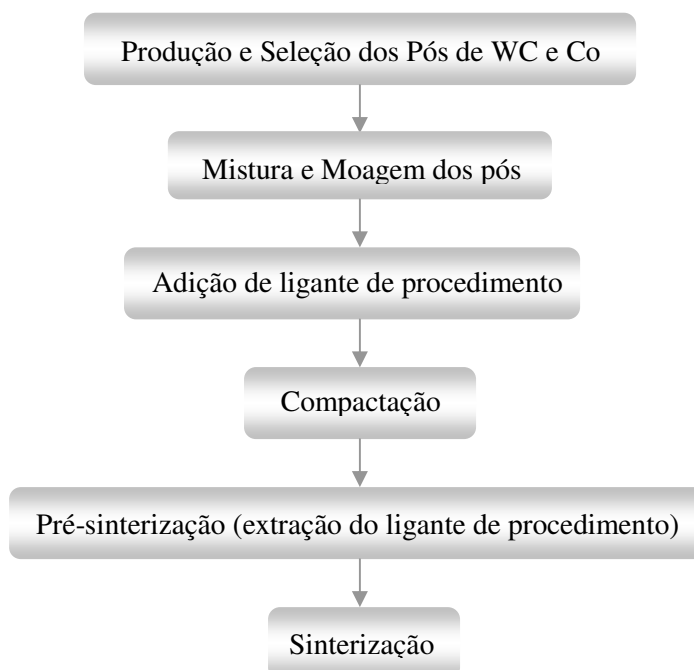


Figura 1: Fluxograma do processo básico de fabricação de um componente de metal duro do tipo WC-Co (Fonte: Adaptado de GUTIÉRREZ, 2002).

2.1.1 Produção dos pós iniciais: WC e Co

A etapa inicial para a produção do metal duro WC-Co é a obtenção dos pós de carbeto de tungstênio e de cobalto. Atualmente, existe uma tendência em fabricar metal duro com tamanhos de grãos mais finos, essa estrutura pode ser obtida através de partículas de WC nanométricas ou através da cominuição dos pós de tamanho mais grosseiro (GUTIÉRREZ, 2002). Nesse contexto, a etapa de obtenção dos pós iniciais é de fundamental importância, pois as propriedades do produto final estão ligadas à qualidade e características dos materiais de partida (ZHANG; WANG; ZHU, 2003).

2.1.1.1. Produção do pó de tungstênio

Os principais minérios que possuem tungstênio são a Chelita e a Wolfamita. A purificação química é realizada geralmente com paratungstato de amônia, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}$ e ácido tungstico, H_2WO_4 . O ácido de tungstico é aquecido sem atmosfera controlada, entre 600 e 900°C para ser convertido por redução, em óxido de tungstênio (WO_3). O paratungstato de amônia pode ser tratado similarmente para a forma do WO_3 . Este é então combinado com o hidrogênio para formar tungstênio.

O tungstênio tem vários sub-óxidos e a redução deles geralmente é realizado por aquecimento em um tubo contendo fluxo de hidrogênio.

2.1.1.2. Produção do pó de carbetto de tungstênio

Embora seja possível produzir WC diretamente do minério, do óxido, do paratungstato de amônia ou gases de carbonização, o método mais usado para produção de carbetto de tungstênio é carbonizar o pó metálico de tungstênio através da adição controlada de negro de fumo. Esta técnica confere bom controle da distribuição e tamanho de partícula que juntamente com o metal ligante, determinam as propriedades do metal duro produzido.

Um bom controle do teor de carbono no metal duro é de fundamental importância, pois uma pequena variação na quantidade ideal de carbono pode influenciar na ocorrência de grafita livre ou compostos ternários, ambos indesejáveis, pois comprometem as propriedades do produto final (YAO, STIGLICH, SUDARSHAN; GUTIÉRREZ, 2002). Assim, a quantidade de carbono deve ser mantida dentro de estreitos limites para obter o compósito com propriedades ótimas (YAO, STIGLICH, SUDARSHAN).

O excesso de C resulta na aparição de grafita livre que ativa o crescimento de grão do WC, e conseqüentemente, ocorre uma diminuição da dureza e da resistência a ruptura transversal, quando o excesso de C é grande, a grafita precipita em agregados, formando pontos fracos no material, causando um decréscimo acentuado, tanto na dureza quanto na resistência a ruptura transversal (GUTIÉRREZ, 2002).

A deficiência de C pode gerar dois tipos da fase η , a M_6C e a M_{12}C . Na M_6C a composição pode variar dentro de uma faixa de $\text{Co}_{3,2}\text{W}_{2,8}\text{C}$ a $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$. Há equilíbrio com a fase líquida que pode nuclear e crescer durante o processo de sinterização. Esta fase não apenas fragiliza a estrutura pela substituição do ligante por uma fase frágil, mas também reduz

o efeito da contribuição do WC na resistência do compósito. Por outro lado, a fase $M_{12}C$ (Co_6W_6C) possui composição constante, é formada no estado sólido (durante o resfriamento) como pequenos grãos distribuídos através da matriz, consequentemente afetam menos a fragilização do compósito (YAO; STIGLICH; SUDARSHAN).

Estas fases afetam, em diferentes proporções, as propriedades mecânicas do metal duro, se comparadas com as obtidas com o teor de carbono correto, causando uma queda abrupta na resistência a ruptura transversal e um leve aumento na dureza. Geralmente a ocorrência da grafita livre é mais bem tolerada do que a fase η . A figura 2 abaixo mostra a dependência da dureza e da resistência à ruptura por flexão em função do teor de C, para um metal duro com composição de WC-10%Co (GUTIÉRREZ, 2002).

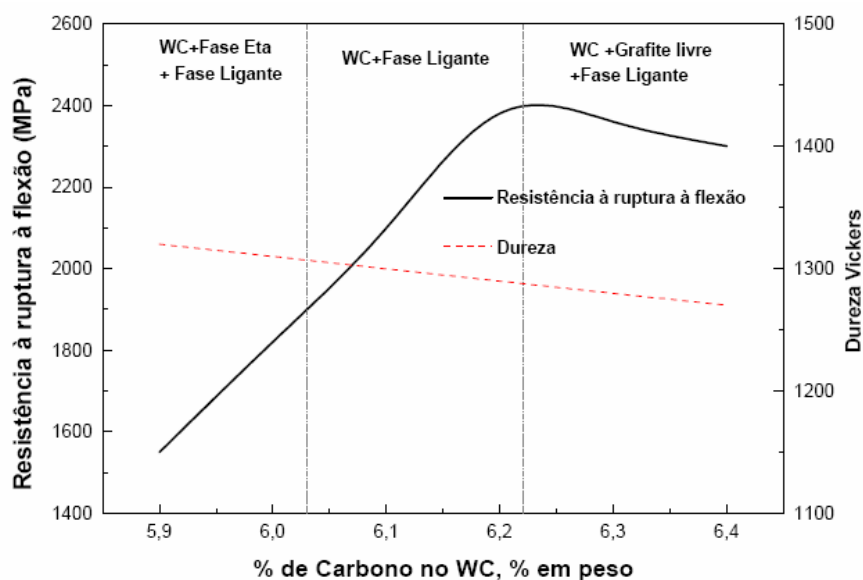


Figura 2: Propriedades mecânicas em função do teor de Carbono – Fases η e grafita livre. (Fonte: Adaptado de GUTIÉRREZ, 2002).

Para evitar estas variações nas propriedades do WC, é necessário um bom controle do pó do tungstênio, bem como na distribuição do tamanho de partícula e a alta qualidade do negro de fumo empregado (baixo teor de resíduos de combustão e enxofre). Devido os dois pós possuírem densidades significativamente diferentes (Densidades para o W e o C respectivamente de $19,26 \text{ g/cm}^3$ e $3,51 \text{ g/cm}^3$) deve ser assegurado uma boa distribuição do carbono neste material.

Pós de tungstênio e carbono são colocados juntos em um misturador rotativo ou em um moinho de bolas. Depois de misturados são colocados em um forno a vácuo e fundido a aproximadamente $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ para carbonizar o tungstênio e o carbono em monocarbeto (WC).

O propósito do processo de carbonização é produzir uma estequiometria de WC com certo teor de carbono podendo ter um pequeno excesso de carbono livre (de 0,01 a 0,03%pC).

Na figura 3 é mostrado o Diagrama de fases W-C em temperaturas elevadas. Nota-se que a faixa onde o WC tem a estequiometria desejada é bastante estreita (indicada pela seta), e segue desta forma até temperaturas mais baixas (KAEFER; 2004).

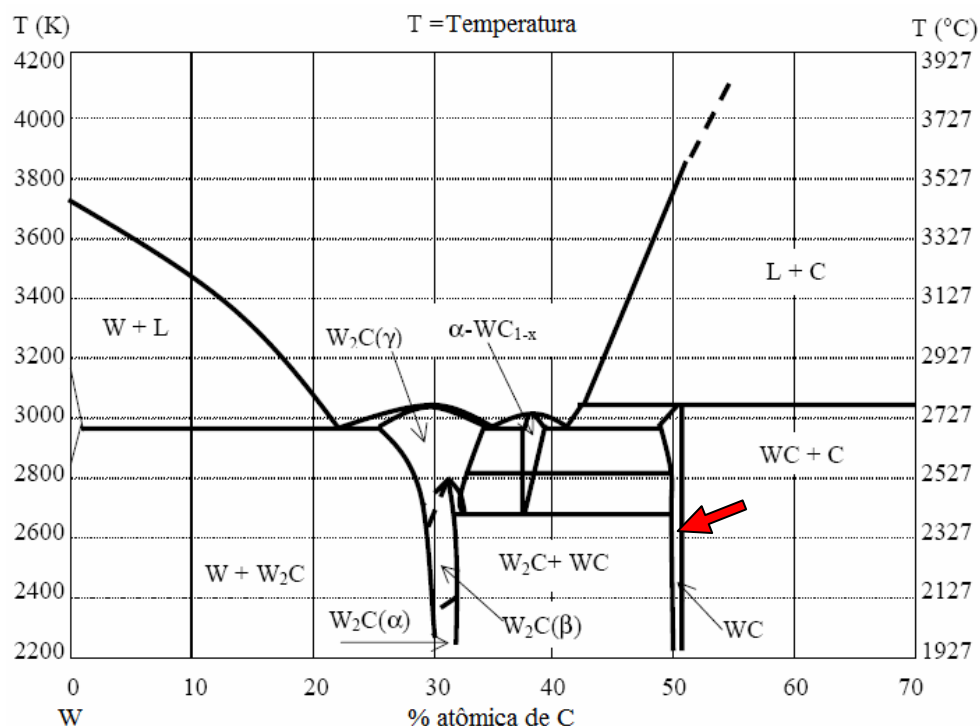
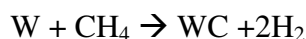


Figura 3: Diagrama de fases do W-C

A carbonização é realizada na presença de hidrogênio em temperaturas na faixa de 1400 à 1600°C, mas as temperaturas são geralmente mantidas baixas para evitar o crescimento de grão no cristal de carbeto de tungstênio recém formado (GUTIÉRREZ, 2002). O hidrogênio reage com o negro de fumo para formar hidrocarbonetos gasosos (principalmente o metano, CH₄) o qual então reage com o W para formar o WC:



Existem outras técnicas para a produção de WC, uma delas é chamada Menstruum, que forma WC dentro de um metal auxiliar fundido com níquel ou cobalto. O minério de W e o C são adicionados ao metal fundido e reagem em temperaturas próximas a 2000°C.

Existe também, uma técnica que emprega metais auxiliares, esta consiste na redução de uma mistura de minério de W e óxido de Fe com Al metálico e, simultaneamente, é feita a

carbonização pela adição de cálcio e carbono. Outra técnica parte de precursores organometálicos para obtenção de WC nanoparticulado (GUTIÉRREZ, 2002).

2.1.1.3. Produção do pó de cobalto

O Co é metal ligante mais utilizado na fabricação do metal duro devido à sua elevada molhabilidade e solubilidade para com o WC, além disso, confere ao compósito boa tenacidade. O teor de Co no metal duro pode variar, dependendo da aplicação, mas é em geral inferior a 30% em peso.

O pó metálico de cobalto é obtido pela redução de seus óxidos com H_2 . Dentre os óxidos de Co, o mais utilizado é o chamado heterogenite (óxidos negros) que contém, em torno de 70% deste metal. A temperatura de redução oscila entre 600 e 700°C (GUTIÉRREZ, 2002).

O cobalto pode existir de duas formas alotrópicas, a forma beta, de estrutura Hexagonal Compacta (HC), predomina abaixo de aproximadamente 417°C. Acima dessa temperatura até o ponto de fusão, predomina a forma alfa, de estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC).

Os parâmetros de rede a temperatura ambiente são 0,2707 e 0,4060 nm para a e c na estrutura HC e 0,3545 nm na CFC. A temperatura na qual a transformação alotrópica ocorre depende da pureza e da velocidade de resfriamento. A fase CFC se estabiliza pela presença de carbono e tungstênio na solução sólida de Co, de maneira que, a maioria dos carbeto cementados existe na fase CFC. Quando se submete a deformação, o Co pode transformar-se em HC, o que não é desejável que é uma fase mais frágil, que favorece a propagação de trincas (SIVAPRAHASAM; CHANDRASEKAR; SUNDARESAN, 2007).

2.1.2. Produção do metal duro WC-Co

O processamento de ligas de metal duro se dá pelas rotas convencionais da metalurgia do pó, onde os pós de partida são misturados e moagem, em seguida são compactados e sinterizados.

2.1.2.1. Mistura e Moagem

A etapa da mistura e moagem é de grande importância no processo de fabricação do metal duro, pois ela define a homogeneidade microestrutural (dispersão das fases presentes) e

a distribuição do tamanho de partícula do WC e do Co (GUTIÉRREZ, 2002). Essa etapa pode ser realizada em moinho de bola (baixa energia) e em moinhos de tipo attritor, planetário e SPEX (alta energia).

A técnica e os parâmetros utilizados na mistura e na moagem dos pós, determinam a dispersão, o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas de WC e Co (GUTIÉRREZ, 2002). O moinho de baixa energia é mais eficaz para promover a homogeneização da mistura e a moagem de alta energia, além de homogeneizar, atua no refinamento das partículas das fases presentes e nas alterações microestruturais (SURYANARAYANA, 2001).

2.1.2.2. Conformação

Após o processo de mistura e moagem o material é submetido a processos de conformação, tais como, compactação, moldagem por injeção e extrusão (GUTIÉRREZ, 2002).

Na compactação, o pó ou a mistura de pós é colocado, em uma quantidade predeterminada, na cavidade de uma matriz que possui a geometria final desejada. A matriz é colocada em uma prensa de compressão, que pode ser mecânica ou hidráulica. A compactação ocorre pelo deslocamento oposto dos punções.

Os principais objetivos da compactação são, consolidar o pó no formato predeterminado, estabelecer tanto quanto possível as dimensões finais pra diminuir efeitos de variação dimensional na sinterização, atingir o nível de porosidade desejada e dar resistência mecânica adequada ao manuseio do compactado do pó (GOMES, 1995).

Após a compactação é obtido um compacto denominado de corpo verde, que possui densidade chamada de densidade verde, cujo valor obtido depende da pressão aplicada e da conformabilidade ou da compressibilidade dos pós, as pressões de compactação variam de 50 a 200 MPa (GUTIÉRREZ, 2002).

Com a intenção de evitar defeitos e aumentar a densidade verde do compactado é feito o uso de 1,5 a 2,0% de parafina, a qual deve ser retirada através do aquecimento abaixo da temperatura de sinterização desse material, até que ele seja totalmente evaporado (pré-sinterização) (GUTIÉRREZ, 2002).

2.1.2.3 – Sinterização

A sinterização é um processo termodinâmico de não-equilíbrio, no qual um sistema de partículas (agregado de pó ou compactado) vem adquirir uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica, resultado na formação de contornos de grão e crescimento de pescoço e contração volumétrica. A formação dos contornos de grão e crescimento dos pescoços interpartículas ocorre por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, preenchendo a região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo (GOMES, 1995).

A sinterização do metal duro está baseada nos mecanismos associados ao surgimento da fase líquida, tais como rearranjo das partículas sólidas, a dissolução e a precipitação de átomos e o crescimento de grãos de WC (GUTIÉRREZ, 2002).

A sinterização em fase líquida é muito usada para consolidação do WC-Co. Geralmente é realizado em forno à vácuo ou em atmosfera controlada de hidrogênio. O compactado é aquecido até a temperatura acima da eutética do diagrama pseudo-binário WC-Co, onde ocorre a sinterização por fase líquida (YAO; STIGLICH; SUDARSHAN).

Na temperatura de transformação eutética o Co é fundido e se infiltra entre os grãos de WC. Isso envolve uma contração linear de 25 a 30%. Os metais duros sinterizam a temperaturas de aproximadamente 1500°C, nesta temperatura existem mudanças de tamanho, forma e distribuição dos grãos de WC, como também na distribuição da fase ligante. Durante o resfriamento, o WC dissolvido no líquido, precipita e gera tensões residuais, devido aos diferentes valores de coeficiente de expansão térmica entre as fases presentes no material. Através da aplicação de pressão em alta temperatura, ocorre a eliminação parcial ou total de poros na microestrutura, resultando em produtos com boas propriedades mecânicas.

Na figura 4 é mostrado um corte vertical do diagrama ternário W-C-Co, nota-se uma região bifásica, onde coexistem WC e a fase ligante β , (solução sólida de Co com W e C) indicada pela seta. Trata-se de uma região estreita em relação ao teor de C, mostrando que uma pequena variação desta, causará uma variação de região e consequentemente, a precipitação das fases β , η e carbono (GUTIÉRREZ, 2002).

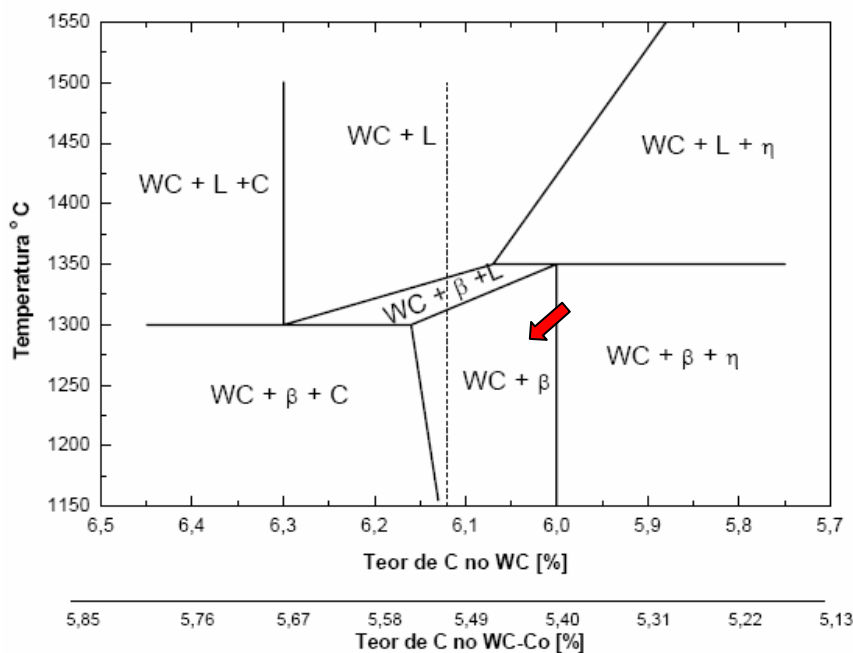


Figura 4: Seção vertical através do diagrama ternário W-C-Co (Fonte: Adaptado de GUTIÉRREZ, 2002).

2.1.3. Microestrutura e Propriedades

A estrutura cristalina do WC é hexagonal compacta (HC) e do cobalto é cúbica de fase centrada (CFC) em condições normais, em situações nas quais é submetido a deformação pode apresentar-se com estrutura HC.

Existem vários métodos de obtenção de WC-Co nanoestruturados, tais como, moagem de alta energia, processos mecanoquímicos, co-precipitação, redução por spray pirólise contínua e carbonização, entre outros (ZHANG; WANG; ZHU, 2003).

Na técnica de obtenção do compósito WC-Co nanoparticulado através da moagem de alta energia pode ser obtida uma larga distribuição de tamanho de partículas, que variam de 11 a 250 nm. Após o preparo do pó compósito de WC-Co, é realizada a compactação, em seguida a sinterização, que pode ser por fase líquida em forno a plasma ou em forno resistivo a vácuo.

As características dos materiais nanoparticulados durante a compactação e a sinterização são diferentes daquelas geradas pelos materiais grosseiros. Os efeitos dimensionais são observados quando o tamanho de partícula torna-se comparável com a dimensão linear responsável por uma característica em especial (discordâncias, domínios magnéticos, etc) (THUMMLER; OBERACKER, 1993)

Pós nanoparticulados abaixo de certo tamanho são livres de discordâncias e estas não podem ser geradas pela aplicação de tensão. Consequentemente, não ocorre deformação plástica durante a compactação, nesta etapa predominam os processos físicos entre as superfícies das partículas. A área total de interfaces das partículas é de aproximadamente 10^4 - 10^5 vezes maior que os compactados de pós convencionais, assim as interfaces representam o principal tipo de defeito (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Além das diferenças de comportamento durante a compactação, os pós nanoparticulados também apresentam significativas diferenças durante a sinterização, dentre elas podem ser citadas:

- A redução da temperatura em que ocorrem o crescimento do cristal, a formação da solução sólida, e a formação de fases, é de 0,2 a 0,3 da temperatura de fusão do material, enquanto em pós grosseiros, a ocorrência destes fatos é observada apenas de 0,5 a 0,7 da temperatura de fusão;
- A taxa de contração é maior em pós grosseiros;
- O coeficiente de difusão é estimado em sete ordens de magnitude maior do que em pós grosseiros;
- Corpos sinterizados altamente densos são obtidos a partir de grãos extremamente pequenos, o que pode ser alcançado por pós nanoparticulados;
- Na produção de compósitos nanoparticulados é necessário inibir o crescimento das partículas e dos grãos durante a sinterização, uma forma de tentar realizar isto é manter as partículas dispersas em uma matriz;

O potencial técnico dos compósitos nanoparticulados no que diz respeito a suas propriedades mecânicas, químicas e magnéticas é muito interessante, no entanto algumas dificuldades devem ser superadas, tais como, melhorar a fluidez dos pós, o que dificulta obter valores bons para a densidade a verde, fazendo com que aumente a carga de compactação, levando a grandes contrações e perigo de haver distorções. Além disso, possuem elevado custo (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

2.2 – Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia (MAE) vem sendo estudada e discutida desde os anos 60 (SURYANARAYANA, 2001; KOCH, 1997), pois consiste em um método simples e eficaz

de produzir compósitos nanoestruturados a partir da mistura e moagem de pós de partida (ZHANG; WANG; ZHU, 2003).

A técnica e os parâmetros utilizados na mistura e moagem dos pós determinam a dispersão, o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas do WC e do Co (GUTIÉRREZ, 2002). Resultando em mudanças significativas na sua microestrutura, tais como, refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a ocorrência de reações químicas.

A moagem de alta energia começa com a mistura, em proporções adequadas dos pós de partida, em seguida essa mistura é colocada no recipiente de moagem, são adicionadas as esferas (ou cargas) de moagem, numa correta relação de proporção em massa de esferas e da amostra (pó). Em seguida o recipiente de moagem é fechado, acoplado no moinho e dá-se início ao processo de moagem, onde alguns parâmetros são previamente definidos, como, tempo de moagem, velocidade, energia, temperatura, relação em massa de bolas para massa de pó, uso de substâncias como agentes para controle de processo, dentre outros.

2.2.1. Modelagem do processo de moagem mecânica de alta energia.

Durante o processo de MAE os movimentos das esferas causam colisões entre elas e os pós (figuras 5 e 6), formando, assim, compactos de pó. À medida que o tempo de moagem aumenta, tende a haver um aumento desses compactos, ou seja, a soldagem das partículas dos pós. Simultaneamente a soldagem, e devido à repetição dos impactos, ocorre deformação plástica nos compactos, com o passar do tempo esses se tornam encruados, dessa forma, são levados ao fenômeno da fratura frágil e/ou falha por fadiga. Os fragmentos gerados por estes mecanismos continuam a terem seus tamanhos reduzidos, chegando a um tamanho intermediário, entre as partículas refinadas e os compactos. Neste estágio a tendência à fratura é maior que a soldagem. Com o aumento do tempo de moagem, é atingido o equilíbrio de forma-estado, quando é alcançado um balanço na taxa de soldagem e de fragmentação (ZHANG, 2004), ou até que seja atingido um tamanho tão pequeno, que não permita mais a nucleação e propagação da trinca. Neste momento, pode-se dizer que o equilíbrio entre a soldagem e a fratura foi alcançado e que, dependendo do tempo de moagem, as partículas podem estar na escala nanométrica (ZHANG; WANG; ZHU, 2003).

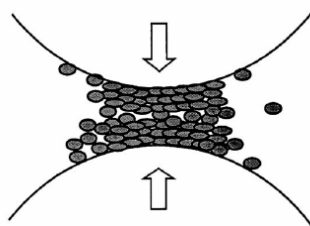


Figura 5: Representação esquemática mostrando o impacto entre as esferas e a formação dos pequenos compactos de pó (Fonte: ZHANG, 2004).

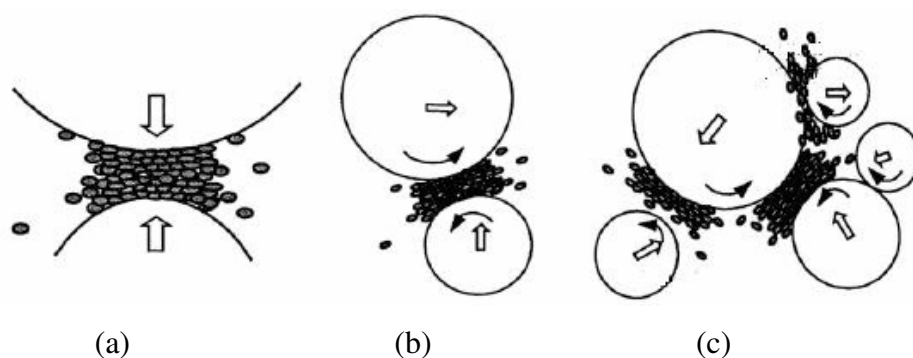


Figura 6: Representação esquemática mostrando os diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem de alta energia (a) impacto sobre cabeça. (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos (Fonte: ZHANG, 2004).

A MAE é um processo dinâmico, assim torna-se um grande desafio estabelecer modelos matemáticos que descrevam exatamente os vários mecanismos neste processo (ZHANG, 2004).

Os principais enfoques na quantificação e modelagem da MAE visam definir: (a) em quanto tempo e quanta energia são necessárias para alcançar o refinamento da estrutura das partículas dos pós, e (b) aperfeiçoar o desempenho do equipamento em função dos parâmetros de moagem, tais como, número e tamanho de bolas, relação em peso da massa de bolas e massa de pó, tamanho e forma do cadinho, dentre outros (ZHANG, 2004).

2.2.2. Materiais para moagem

Os pós de partida estão disponíveis comercialmente, os quais têm tamanho de partícula na faixa de 1 a 200 μ m. O tamanho das partículas dos pós diminui exponencialmente com o tempo de moagem e chegam a alcançar tamanhos de poucos microns em pequenos tempos de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

Os tipos de materiais que podem ser moídos por esta técnica são os mais variados possíveis, como por exemplo, metais puros, ligas, materiais refratários, carbetos, nitretos e óxidos. Os sistemas formados pela mistura dos diversos tipos de materiais são dúctil-dúctil, dúctil-frágil, frágil-frágil (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3. Variáveis de processo

A MAE é um processo complexo que envolve a otimização de um grande número de variáveis para atingir a fase e a microestrutura desejada para o produto final (SURYANARAYANA, 2001). Alguns dos parâmetros mais importantes que têm efeito direto na constituição do produto final são:

- Tipo de moinho
- Recipiente de moagem
- Velocidade de moagem
- Tempo de moagem
- Tipo, tamanho e distribuição de tamanho das esferas de moagem.
- Relação em peso de massa de bolas para massa de pó
- Porcentagem de volume ocupado do recipiente de moagem
- Atmosfera de moagem
- Agentes de controle de processo
- Temperatura de moagem

Estes parâmetros do processo não são totalmente independentes. Um ótimo tempo de moagem depende do tipo de moinho usado, tamanho do recipiente de moagem, temperatura, razão entre massas.

2.2.3.1. Tipo de moinho

Diferentes tipos de equipamentos de moagem de alta energia são usados. Eles diferem em sua capacidade, eficiência de moagem, sistemas de resfriamento e aquecimento. Dentre eles podem ser citados, moinho do tipo SPEX, Planetário, Attritor, entre outros (SURYANARAYANA, 2001).

O moinho planetário (figura 7) é um modelo que é extensivamente utilizado para moagem de alta energia, tem capacidade de moer pequenas quantidades de pó a cada moagem.



Figura 7: Moinho do tipo Planetário Fritsh (Fonte: SURYANARAYANA, 2001)

Os moinhos planetários devem o seu nome ao movimento do recipiente de moagem, que realiza o movimento de rotação em torno de seu próprio eixo e o movimento de translação em torno do eixo do moinho.

O cadinho é colocado sobre um suporte giratório, o movimento do suporte faz o cadinho girar em torno do seu próprio eixo, é gerada uma força centrípeta, a qual atua nas esferas fazendo que as mesmas colidam. Como o cadinho e o suporte giratório têm movimentos contrários, a força centrípeta atua da mesma maneira e em direções opostas. Este movimento faz com as esferas de moagem permaneçam na parte inferior no cadinho, onde elas movimentam-se livremente, provocando colisões tanto entre as esferas com também contra a parede interna do cadinho, estes impactos promovem a moagem do pó, como é ilustrado na figura 8 (SURYANARAYANA, 2001).

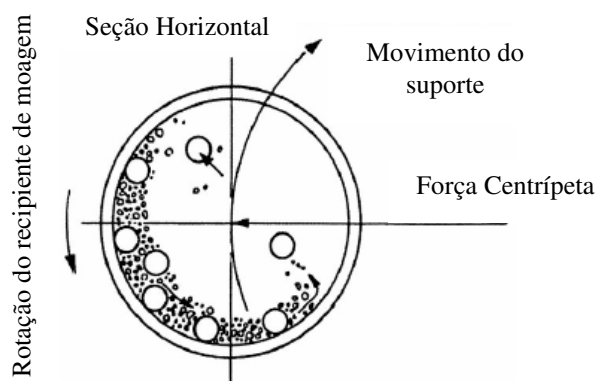


Figura 8: Esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem (Fonte: SURYANARAYANA, 2001).

A escolha do tipo de moinho depende do material a ser moído, da quantidade deste material e das condições finais requeridas, com base nestas informações é selecionado o tipo de moinho mais apropriado (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.2. Material do Cadinho

O material usado no recipiente de moagem é um aspecto que deve ser dado importância, pois a parede do recipiente é submetida a um constante atrito e pode se desprender da parede deste e ser incorporado à amostra. Isto pode contaminar a amostra ou alterar a composição química do pó (a não ser que certas precauções tenham sido tomadas para compensar a quantidade adicional de material incorporada).

O formato do recipiente também é importante, especialmente o desenho interno. Tanto os recipientes com fundo plano quanto com fundo curvo têm sido usados em moinhos de bolas (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.3. Velocidade de moagem

Quanto maior a velocidade do moinho maior será a energia (ou intensidade) aplicada na moagem do pó, no entanto existe uma velocidade crítica para a realização da moagem. Vários fatores são determinantes na escolha da velocidade, um deles deve-se a possibilidade da velocidade ser tão alta que as bolas não mais exerçam impacto entre elas e o pó, e sim fiquem “pregadas” na parede do cadinho. Outro fator é devido o aumento da temperatura

provocada pelo aumento da velocidade, isso é benéfico em alguns casos, quando se deseja promover difusão, homogeneização e/ou formar ligas. Em outros casos esse aumento de temperatura torna-se indesejável, pois pode acelerar as transformações no processo e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou formação de fases metaestáveis durante a moagem.

As altas temperaturas geradas também podem promover a contaminação dos pós moídos. Outro fato que tem sido observado durante a formação de nanocristais é o aumento do tamanho médio dos cristais e a diminuição da tensão em altas intensidades de moagem devido ao aumento do processo de recristalização dinâmica.

A temperatura máxima atingida é diferente em diferentes tipos de moinho e seus valores são amplamente variados (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.4. Tempos de moagem

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importante de ser controlado. Normalmente o tempo de moagem é definido de modo a alcançar um estado estável entre a fratura e a soldagem a frio nas partículas do pó. Os vários tempos requeridos dependem do tipo de moinho, da intensidade de moagem, da relação em massa de bolas para massa de pó e da temperatura de moagem. Os tempos têm sido definidos para cada combinação de parâmetros e para cada sistema de pó em particular.

É importante ressaltar que para longos tempos de moagem, o teor de contaminação pode aumentar e haver a formação de fases indesejáveis, então é importante que o pó seja moído em tempos curtos o suficiente, levando em conta o estado final desejado (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.5. Material, tamanho, quantidade e distribuição de tamanho das esferas de moagem.

Os materiais mais usados para as esferas (ou cargas) de moagem são o aço (inoxidável, temperado, dopado com Cr, etc.) e carbetos (WC-Co). Entretanto, assim como no caso do recipiente, é sempre desejável, na medida do possível, escolher as cargas de moagem do mesmo material que será moído, evitando assim sua contaminação (SURYANARAYANA, 2001).

O tamanho das esferas usadas na moagem também influencia na eficiência do processo. Geralmente, esferas grandes e com alta densidade são úteis, uma vez que esferas mais densas transferirão mais energia de impacto para as partículas de pós. A constituição final do produto é dependente do meio de moagem usado, mas nem sempre cargas de moagem mais densas produzem o efeito desejado (SURYANARAYANA, 2001).

Na maioria das investigações sobre MAE, observa-se o uso de esferas de tamanhos iguais, no entanto, existem casos onde as esferas possuem tamanhos diferentes, para aumentar a energia das colisões. Apesar de não haver explicações específicas para o aumento da eficiência de moagem nestas condições, é provável que as esferas de diferentes tamanhos produzam desbaste no pó que fica preso a superfície das esferas, ajudando a desprender o pó da superfície das mesmas. Outra razão para usar bolas de vários tamanhos, é a de tornar os seus movimentos os mais aleatórios possíveis (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.6. Relação em peso de massa de bolas para massa de pó

A razão entre as massas das bolas para massa dos pós (conhecida pela sigla BPR – *Ball-to-powder weight ratio*), é uma das variáveis importantes do processo de moagem. Os valores usados vão desde 1:1 até 220:1. A BPR está diretamente ligada com o tempo de moagem, quanto maior BPR menor o tempo de moagem.

Com o aumento da BPR o número de bolas aumenta o número de colisões entre elas também e, conseqüentemente, a energia de colisão disponível é muito maior, tornando o processo mais rápido. Com mais energia disponível, mais calor é gerado e mais forte são as interações entre o meio de moagem e a amostra. Estes fatores podem modificar a constituição do produto final (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.7. Porcentagem de volume ocupado

No interior do recipiente de moagem, deve haver espaço suficiente para o movimento das esferas, tendo em vista que as interações entre as partículas do pó ocorrem quando as esferas exercem impacto sobre as partículas. Assim as esferas e as partículas de pó devem movimentar-se livremente no interior do recipiente.

Recomenda-se que aproximadamente 50% do espaço do recipiente de moagem sejam mantidos vazios (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.8. Atmosfera de moagem

O maior efeito da atmosfera de moagem diz respeito à contaminação do produto final. Portanto, é desejável que os pós sejam moídos em recipientes nos quais tenha sido realizado um vácuo prévio ou preenchidos com gases inertes (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.9. Agentes para controle do processo

Os agentes são, em geral, materiais orgânicos e podem estar na forma de sólidos, líquidos ou gases, que são usados com intenções específicas, tais como, lubrificante, que reduzem a soldagem a frio entre as partículas dos pós, além de inibir a aglomeração; refrigerante, que mantém o interior do recipiente de moagem resfriado e influem na formação da fase final do composto, modificando os níveis de solução sólida, entre outros (SURYANARAYANA, 2001).

A quantidade e o tipo dos agentes para controle de processo (ACP) dependem basicamente, de: (a) características das partículas do pó; (b) estabilidade química e térmica do ACP e; (c) quantidade de pó e meio de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.3.10. Temperatura de moagem

A temperatura de moagem é outro aspecto considerado importante na constituição do produto final, uma vez que, a difusão está diretamente ligada ao processo de formação de ligas. É esperado que a temperatura de moagem tenha efeito significativo sobre quaisquer sistemas de pós.

Durante a formação de fases nanocristalinas mostrou-se que as deformações no material são menores e os tamanhos de partículas maiores para moagens feitas a altas temperaturas. Nestas mesmas condições de moagem também se relatam a redução da faixa onde ocorrem soluções sólidas. Este efeito é explicado com base no aumento da difusividade e efeitos de equilíbrio na moagem a alta temperatura (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.4. Sistemas de misturas

Existem três sistemas de mistura na moagem de alta energia, são eles: dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. Em todos eles os estágios de moagem acontecem da mesma forma, diferem apenas na intensidade de cada um deles. Por exemplo, nos sistemas com materiais dúcteis, o estágio de formação de compactos (ou plaquetas) é mais intenso do que no sistema frágil-frágil, neste o estágio predominante é o de fragmentação das partículas.

2.2.4.1. Dúctil - Dúctil

Este é a combinação de materiais ideal para MAE, é necessário que exista no mínimo 15% em peso do componente dúctil, para que seja atingida a formação do compósito. Isto é devido à formação de um compósito ser dada pelas repetidas ações de soldagem a frio e fratura das partículas dos pós (SURYANARAYANA, 2001).

Nos primeiros estágios da MAE, os componentes dúcteis são achatados e tornam-se plaquetas através de um processo de micro-forjamento. Uma parte deste material é soldado à superfície das esferas de moagem formando uma camada, que é vantajosa, tendo em vista que previne o desgaste das esferas, minimizando a contaminação. Na fase de formação das plaquetas é observado um aumento do tamanho das partículas. Com o passar do tempo de moagem, as partículas tornam-se duras devido à tensão interna gerada pelas colisões, conseqüentemente é alcançado um estado de fragilidade, fazendo com que ocorra a fragmentação, resultando em partículas com dimensões menores e mais uniformes (figura 9) (SURYANARAYANA, 2001).

A formação da liga começa a ocorrer nesta etapa, devido a diminuição das distâncias interplanares, aumento da densidade de defeitos e ao aquecimento que ocorre durante o processo de moagem propiciando a difusão (SURYANARAYANA, 2001).

A dureza e o tamanho de partícula tendem a atingir valores extremos nesta fase, chamado de estágio de processo de estado sólido. Em seguida, dar-se início a formação da liga a nível atômico, resultando na formação de uma solução sólida, de compostos intermetálicos ou até mesmo de fases amorfas.

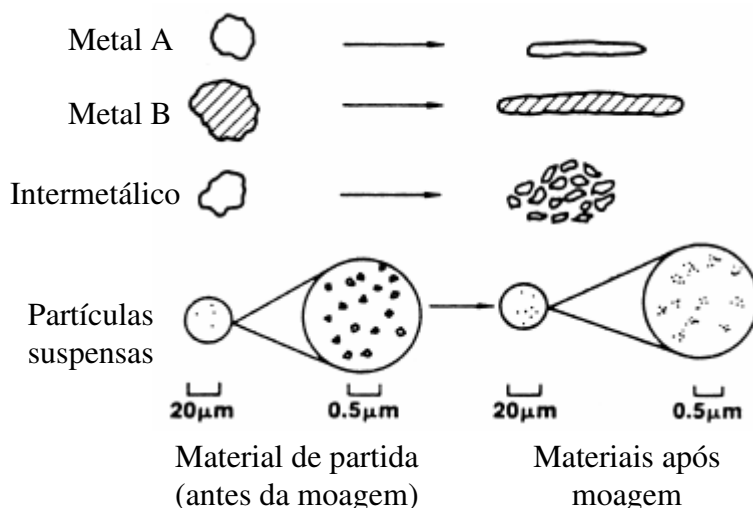


Figura 9: Representação da característica da deformação que ocorrem nos pós de partida usados na moagem (Fonte: SURYANARAYANA, 2001).

2.2.4.2. Dúctil - frágil

Neste sistema, no estágio inicial de moagem as partículas dúcteis tendem a formar plaquetas, devido às colisões entre as esferas de moagem e o pó. As partículas frágeis fraturam e são distribuídas ao longo das plaquetas de material dúctil. Continuando o processo de moagem, as plaquetas dúcteis tornam-se aglomerados duros e frágeis, ou seja, as plaquetas tornam-se uma mistura de componentes, nos quais vai ocorrer o processo de difusão de curto alcance e a formação de uma solução sólida de matriz dúctil (SURYANARAYANA, 2001).

As partículas geradas pelo processo de moagem possuem uma composição homogênea da mistura dos pós de partida (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.4.3. Frágil-frágil

Do ponto de vista intuitivo parece impossível ocorrer à formação de uma liga entre dois compostos frágeis. Isto se deve a ausência de um composto dúctil, o que impede a soldagem. Neste caso os componentes frágeis são fragmentados durante o processo de moagem, as partículas são reduzidas continuamente, e passam a atuar como o componente dúctil, a continuidade da redução dessas partículas torna-se impossível, pois atingem o equilíbrio (SURYANARAYANA, 2001).

Neste tipo de sistema, o componente mais duro é fragmentado e incorporado ao componente menos duro.

O mecanismo que contribui para a transferência de material durante a moagem entre materiais frágeis é a deformação plástica, que é possível por: (a) elevação da temperatura local; (b) microdeformação e defeitos no volume; (c) deformação da superfície e; (d) estado de tensão hidrostática nos pós durante a moagem (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.5. Síntese de compósitos metal-cerâmica e pós nanocompósitos

A moagem de alta energia é um processo muito eficiente para sintetizar pós compósitos metal-cerâmico e nanocompósitos, pois permite a incorporação da cerâmica no interior das partículas da fase metálica (SURYANARAYANA, 2001; ZHANG, 2004).

No estágio inicial, as microestruturas das partículas dos pós de partida estão na escala micrométrica. Com o início da moagem, a fase metálica é deformada, encruada e fraturada, enquanto a fase cerâmica é principalmente fraturada e incorporada na fase metálica, que continua deformando, encruando e fraturando, até um ponto onde a tensão de fratura é maior ou igual a tensão causada pelas colisões. A figura 10 mostra o esquema de formação do pó compósito após a moagem de alta energia. Geralmente, após a formação do compósito, as partículas apresentam-se menores que 100 nanômetros e não permitam mais a propagação de trincas pelo material (ZHANG, 2004).

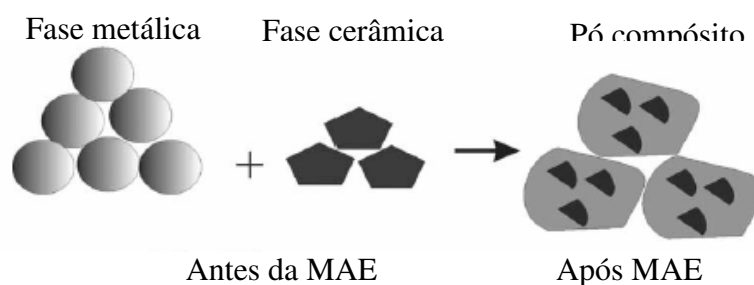


Figura 10: Esquema mostrando a formação de pó compósito após moagem de alta energia (MAE) (Fonte: ZHANG, D. L., 2004).

2.3 – Método Rietveld

O Método Rietveld foi criado inicialmente para estudos com difração de nêutrons, posteriormente foi adaptado para a difração de raios-X. Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria de uma amostra, através do método dos mínimos quadrados (MAIA, 2005). Baseia-se na construção de um padrão calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados, como: parâmetros de estrutura, simetria espacial, posições atômicas, posições de ocupação, parâmetro de rede, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e de intensidade (FANCIO, 1999; ROCHA, 2006).

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem as coordenadas (x , y , z) da posição dos átomos na célula unitária, os deslocamentos atômicos, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões da célula unitária (a , b , c) e os ângulos (α , β , γ) entre os vetores, tensões de deformações, textura, tamanho de cristalitos, discordância e defeitos planares (FANCIO, 1999). Na figura 11, são mostrados alguns desses parâmetros cristalográficos.

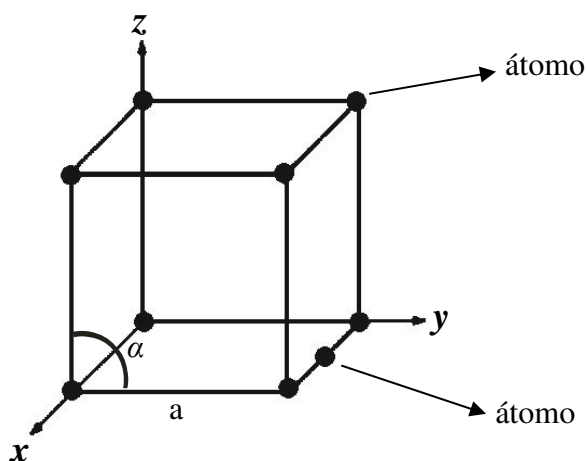


Figura 11: Desenho esquemático apresentado alguns parâmetros cristalográficos.

Os parâmetros de perfil de reflexões englobam a largura das reflexões e a forma do pico. Os parâmetros globais incluem a função de radiação do fundo e parâmetros de correção que abrangem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade compreendem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico e às do difratograma (FANCIO, 1999). A partir da década de 60 foram

desenvolvidos algoritmos e programas específicos para utilizar esse método com mais rapidez e confiabilidade, devido a grande quantidade de cálculos (MAIA, 2005). Esses parâmetros permitem calcular um padrão difratométrico adequado as fases que se pretende estudar, a qual é comparada com o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido através do processo baseado no princípio dos mínimos quadrados, até obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico com o experimental (FANCIO, 1999).

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são: medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ , um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal e um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg (ROCHA, 2006). O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalito^(*), distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, microdeformação da rede cristalina, posições atômicas e posições de ocupação (ROCHA, 2006).

2.3.1. A teoria desenvolvida por Rietveld

A teoria do método de Rietveld aplica um modelo analítico para o cálculo da intensidade da linha difratada e forma do perfil (ROCHA, 2006). A análise de Rietveld é feita a partir de dados coletados com um difratômetro de raios-X com fendas fixas na geometria Bragg-Brentano (ou geometria focalizante) operando em modo contínuo com dois comprimentos de onda fixos ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$), ou com um feixe de luz síncroton de intensidade variável, ou ainda com um feixe de nêutrons com energia fixa (MAIA, 2005).

Para a aplicação do Método Rietveld, se faz necessário o conhecimento da estrutura das fases que compõem a mistura com um bom grau de aproximação, além dos padrões difratométricos com boa qualidade (FANCIO, 1999).

(*) A repetição uniforme da célula unitária define o cristal. Se este for bem pequeno, é normalmente chamado de cristalito (SANTOS, 2007).

O refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais é obtido basicamente a partir da minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a observada para cada ponto do padrão de difração do pó (MAIA, 2005).

No método Rietveld a estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado, onde o erro residual deve ser minimizado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento 2θ constante (SANTOS).

2.3.2. O Padrão Calculado

Para obter a intensidade calculada para cada ponto i no padrão de difração de uma fase, é usado o somatório do modelo estrutural $|F_k|^2$ e outras contribuições da vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg, acrescido pela radiação de fundo, como mostrado na equação abaixo (FANCIO, 1999):

$$I_{(calc)i} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{(back)i} \quad \text{Eq. 01}$$

onde:

S é o fator de escala

K os índices de Miller hkl para cada reflexão Bragg

L_K os fatores de Lorentz, polarização e a multiplicidade

F_K ou F_{hkl} o fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg

$(\Phi(2\theta_i - 2\theta_K))$ função perfil da reflexão

P_k função orientação preferencial

$I_{(back)i}$ intensidade da radiação de fundo para o i -ésimo ponto.

No cálculo dos I_i podem ser incluídas contribuições de mais de uma reflexão (hkl), ocorrendo dentro de algum intervalo específico 2θ da posição de I_i . Este intervalo é freqüentemente escolhido em duas ou três vezes a FWHM (largura do pico a meia altura) de um perfil de reflexão individual (MAIA, 2005).

A equação 1 contém os parâmetros necessários para o ajuste do padrão de difração observado. Os dados coletados a serem refinados pelo método de Rietveld são registrados de

forma digitalizada. Os valores das intensidades numéricas, I_i , são registrados por um detector acoplado ao difratômetro, uma a uma de acordo com o incremento (passos), i , escolhido para o padrão (ROCHA, 2006).

2.3.3. Ajuste do Padrão de Difração Calculado ao Padrão Observado

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. Este método apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. Entretanto, devido a grande correlação das variáveis envolvidas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento.

Outro fator que deve ser considerado cuidadosamente durante o ajuste é a forma do perfil dos picos de difração. O ajuste da forma do perfil dos picos para os padrões de difração de raios X é difícil devido à forte assimetria e dependência angular da forma. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra (ROCHA, 2006).

2.3.4. Método dos Mínimos Quadrados

A quantidade a ser minimizada no refinamento é a função residual R dada por:

$$R = \sum_i W_i (I_{(obs)i} - I_{(calc)i})^2 \quad \text{Eq. 02}$$

Onde $I_{(obs)i}$ e $I_{(calc)i}$ são as intensidades observada (ou experimental) e calculada para cada passo, respectivamente, e W_i é o peso para cada ponto medido (os quais refletem apenas o erro da contagem aleatória nas intensidades observadas, não sendo considerado o erro nas intensidades calculadas) (FANCIO, 1999; MAIA, 2005).

2.3.5. Funções do perfil de padrões de difração

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas as informações mais importantes contidas em um padrão de difração: altura dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada (ROCHA, 2006).

A identificação da melhor função perfil de reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. As funções para o perfil das reflexões mais frequentemente usadas para a difração estão listadas na Tabela 1. Nesta tabela $x = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$; $A_1, A_2, \dots, A_7$ são os fatores de normalização, P e Q são polinômios com expoentes pares e $k_1, k_2, \dots$ são constantes relacionadas com o perfil de largura H_k (ou FWHM) (MAIA, 2005).

Tabela 1: Funções perfil de reflexões (Fonte: Adaptado de ROCHA, 2006; MAIA, 2005).

Nome	Função
Gaussiana	$A_1 \exp\left(-\frac{X^2}{K_1^2}\right)$
Lorentziana	$A_2 (1 + K_2^2 X^2)^{-1}$
Mod 1 Lorentziana	$A_3 (1 + K_3^2 X^2)^{-2}$
Mod 2 Lorentziana	$A_4 (1 + K_4^2 X^2)^{-3/2}$
Person VII	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{\Gamma\sqrt{\Pi}\left(m-\frac{1}{2}\right)K_5}\left[1+\frac{4x^2}{K_5^2}\left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)^{-m}\right]$
Voigt	$A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(X') \cdot G(X - X') dX'$
Pseudo-Voigt	$\eta L(X) + (1 - \eta)G(X)$
Thompson-Cox-Hastings Pseudo Voigt Mod	$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G$
Polinomial	$\frac{A_7}{P_0} \left(1 - \frac{X}{Q}\right)$

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como função da $\tan\theta$ e relacionam a largura à meia altura, $FWHM$, com o ângulo de difração:

$$H_k^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W = (FWHM)^2 \quad \text{Eq. 03}$$

Onde H é a $FWHM$ ("full width at half maximum") e U , V e W são parâmetros refináveis.

Os valores de U , V e W para uma dada amostra dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhida.

A função do perfil de reflexão inclui os efeitos das características instrumentais e das características da amostra que causam alterações como: absorção (transparência), deslocamento da amostra, alargamento dos perfis de reflexão devido a tamanho de cristalitos e microdeformação. Os resultados obtidos no refinamento para os efeitos instrumentais podem ser avaliados pela geometria utilizada. Os efeitos gerados pela amostra, entretanto, podem exigir uma avaliação microestrutural mais detalhada (ROCHA, 2006).

A função que melhor se ajusta aos padrões de difração de raios X é um produto de convolução das funções gaussiana e lorentziana, que resulta nas funções Voigt e pseudo-Voigt. A figura 12 mostra a comparação entre estas funções.

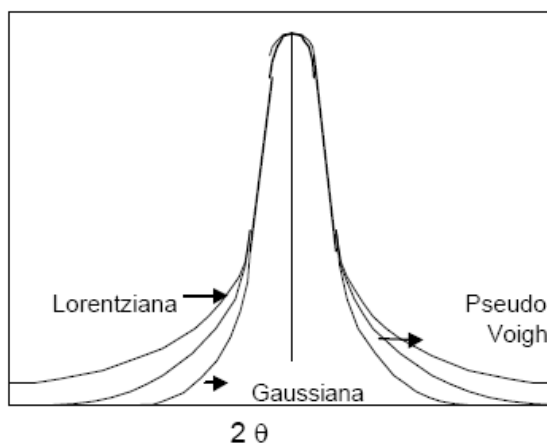


Figura 12: Comparação entre as funções Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt
(Fonte: ROCHA, 2006).

Entre as várias funções disponíveis para representar o perfil de difração, a função pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings (TCHZ) é a mais indicada para avaliar dois efeitos que geram o alargamento do perfil do padrão de difração, cujos parâmetros da forma de perfil permitem uma interpretação física do tipo de alargamento. Pois incluem

parâmetros Gaussianos e Lorentzianos levando em conta as contribuições de microdeformação da rede cristalina e refinamento de cristalito, respectivamente (FANCIO, 1999; MAIA, 2005).

2.3.6. Avaliação do Refinamento - Critérios de Ajustes

A minimização por mínimos quadrados gera os parâmetros necessários para a avaliação do refinamento.

Um bom ajuste depende do quão adequado é o modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina, bem como do alcance do mínimo global (e não local). Um refinamento chegou ao seu final quando os parâmetros não variam mais e a função minimização, atingiu um valor mínimo. Entretanto a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem ao usuário um subsídio para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento (FANCIO, 1999). Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos fatores de confiança R:

R-F: R - fator de Estrutura;

R-B: R - fator de Bragg;

R-P: R - padrão;

R-WP: R - peso padrão;

R-E: R - esperado

Estes fatores são obtidos através de equações, as quais são baseadas na intensidade para cada ponto do padrão de difração (I_i), no fator de estrutura para cada reflexão (F_i), no número de pontos experimentais (N), e no número de parâmetros ajustados (P) (MAIA, 2005).

O R-WP é o fator estatisticamente mais significativo de todos os cinco fatores e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados. Alguns fatores que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado podem aumentar ou diminuir o valor do R-WP. Por exemplo: a presença de outras fases no material aumenta o valor do R-WP, enquanto que um alto background o diminui (MAIA, 2005).

Após o refinamento de estrutura, o método Rietveld fornecerá parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura do pico a meia altura (FWHM) mesmo que eles apareçam convolucionados com outros picos.

O índice de qualidade do refinamento S ou GoF é dado por:

$$GoF = S = \frac{R - WP}{R - E} \quad \text{Eq. 04}$$

Em geral, os valores de $S < 1$ indicam ajustes inadequados de radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valores do $S > 1,5$ indicam inadequação no modelo ou a existência de mínimo local. Assim S deve estar próximo de 1 ao término do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois R-WP já atingiu o limite, que se pode esperar, para aqueles dados de difração medidos (FANCIO, 1999).

Algumas características do padrão tais como, picos muito estreitos e de alta intensidade e o material de baixa densidade, podem influenciar na coleta dos dados, dificultando seu ajuste, conseqüentemente, o valor de S torna-se maior que 2, no entanto, de uma forma geral, o refinamento é considerado adequado (FANCIO, 1999).

Os indicadores numéricos confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitam identificar certos problemas. Durante o refinamento é essencial que sejam observadas as diferenças entre os padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de linha de base e também irregularidades da função perfil do pico. As diferenças observadas nos difratogramas também são importantes para a verificação de fases que por ventura não tenham sido incluídas no refinamento (FANCIO, 1999).

2.3.7. Microdeformação e Tamanho de Cristalito

A microdeformação e o tamanho da partícula estão intrinsecamente relacionados com a largura do pico de difração e que as microdeformações são variações nos parâmetros de rede. É comum em trabalhos científicos, não levar em conta os efeitos da microdeformação, ou ainda que não se faça um estudo detalhado sobre essa quantidade e sim ter apenas uma idéia desse valor. Isso porque ainda não se descobriu uma técnica eficaz para calcular tal

parâmetro. No entanto, obtendo o gráfico Williamsom-Hall pode-se extrair o nível de microdeformação de cada direção cristalográfica (MAIA, 2005).

Os perfis dos picos de difração, para amostras policristalinas, são geralmente aproximados por funções do tipo Gaussiana ou Lorentziana. Por outro lado, um modelo para determinar o tamanho da partícula e a microdeformação é assumir para os picos de difração a função Lorentziana para o tamanho da partícula e a função Gaussiana para o efeito de microdeformação. O resultado da convolução destas duas funções é conhecida como função de Voight. Como visto na tabela 1, a função de Voight é muito complicada para ser implementada em uma rotina de refinamento da estrutura, mas uma aproximação muito boa é a função conhecida como pseudo-Voight, que também já foi apresentada na tabela 1 (MAIA, 2005).

O tamanho de cristalito (D) em uma dada direção hkl pode ser calculado conhecendo-se a largura do pico a meia altura (FWHM) (MAIA, 2005) e usando-se a fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq. 05}$$

onde k é uma constante ($k = 0,9$), $\beta_L = \beta$ é a largura a meia altura do pico de difração já corrigido, ou seja, já descontado a largura devido a divergência do feixe, que também é chamada de efeito instrumental, para avaliar este efeito instrumental, é usado um material de referência padrão, o LaB_6 , SMR660, certificado pelo NIST. Assim, a partir dos dados da amostra investigada é calculado o β_e e dos dados do padrão é calculado o β_p (MAIA, 2005).

A correção do valor de β_L é feita através da equação:

$$\beta_L = \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2} \quad \text{Eq. 06}$$

Assim, consegue-se avaliar a parcela referente ao tamanho de cristalito da amostra. Para ilustrar a sequência desenvolvida, é apresentada a figura 13.

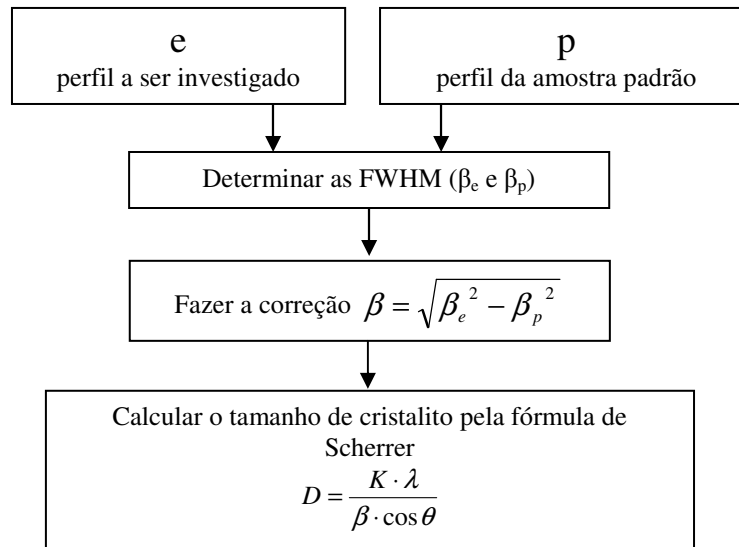


Figura 13: Esquema para extração do tamanho de partícula (Fonte: MAIA, 2005).

2.3.8. O gráfico de Williamsom Hall

Uma técnica para desacoplar os efeitos da microdeformação e tamanho da partícula presentes no alargamento de um pico de difração é o uso do gráfico Williamsom- Hall. Sabe-se que o alargamento do pico devido as microdeformações ϵ varia linearmente com a distância $|\vec{H}_0| (= 1/d)$ à origem da rede recíproca e que o alargamento devido ao tamanho da partícula é constante e igual a D^{-1} , onde D é a medida do tamanho da partícula na mesma direção que $\vec{H}_0$. Se assumirmos que o perfil da linha devido ao tamanho da partícula e a microdeformação for contribuição apenas da Lorentziana, então a largura total β devido ao tamanho e à microdeformação será dado pela equação:

$$\beta \approx \frac{1}{D} + \frac{\kappa \epsilon}{d} \quad \text{Eq. 06}$$

onde κ é uma constante.

Percebe-se que essa não é uma boa aproximação, já que a Lorentziana contribui apenas com o tamanho da partícula e a Gaussiana com as microdeformações. Na prática é mais conveniente expressarmos a largura em termos de 2θ do que em termos da distância a origem da rede recíproca (MAIA, 2005). Assim, uma maneira mais simples de expressar essa dependência linear é utilizando as seguintes equações:

$$\beta = \beta_L + \beta_G \quad \text{Eq. 07}$$

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} + 4\varepsilon \cdot \tan \theta \quad \text{Eq. 08}$$

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad \text{Eq. 09}$$

onde β é a largura a meia altura do pico (FWHM), λ é comprimento de onda dos raios-X e k é a constante que depende da simetria da reflexão e que em geral adota-se $k = 1$, como já mencionado (MAIA, 2005).

O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$ versus $\sin \theta$, que será aproximado por uma reta (regressão linear), dá um valor aproximado para a microdeformação e para o tamanho da partícula, respectivamente (MAIA, 2005).

O gráfico Williamson-Hall é plotado colocando $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$ no eixo das ordenadas e $\sin \theta$ no eixo das abscissas. Como os pontos experimentais não estão perfeitamente alinhados, ou seja, existe uma dispersão, é necessário obter um fator de confiança para a regressão linear feita destes pontos. Isto é obtido fazendo o gráfico da reta de regressão linear destes pontos juntamente com o erro de $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$. A equação B mostra como fica o erro de tal medida (MAIA, 2005):

$$\frac{\delta Y}{Y} = \frac{\delta \beta (\cos \theta + \beta \cdot \sin \theta)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq. 10}$$

2.3.9. Análise da microdeformação e do tamanho de cristalito

A consideração básica deste método é a modelagem de um perfil de difração por uma função analítica pseudo-Voigt. Foi estabelecido que os alargamentos dos picos observado no perfil da amostra são principalmente devido ao pequeno tamanho de partícula e microdeformação dentro da partícula. A função pseudo-Voigt é a mais segura e é largamente

usada em software de refinamento de estrutura por Rietveld. Para ajustar o padrão simulado com o experimental, o perfil é submetido a sucessivos processos de refinamento (MAIA, 2005). Os contínuos refinamentos do perfil até a convergência são atingidos em cada caso, com o fator de qualidade próximo de 1.

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3.0 – Procedimento Experimental

Neste capítulo são apresentados os procedimentos, materiais e equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, bem como as técnicas de caracterização. A figura 14 ilustra o fluxograma do processo adotado.

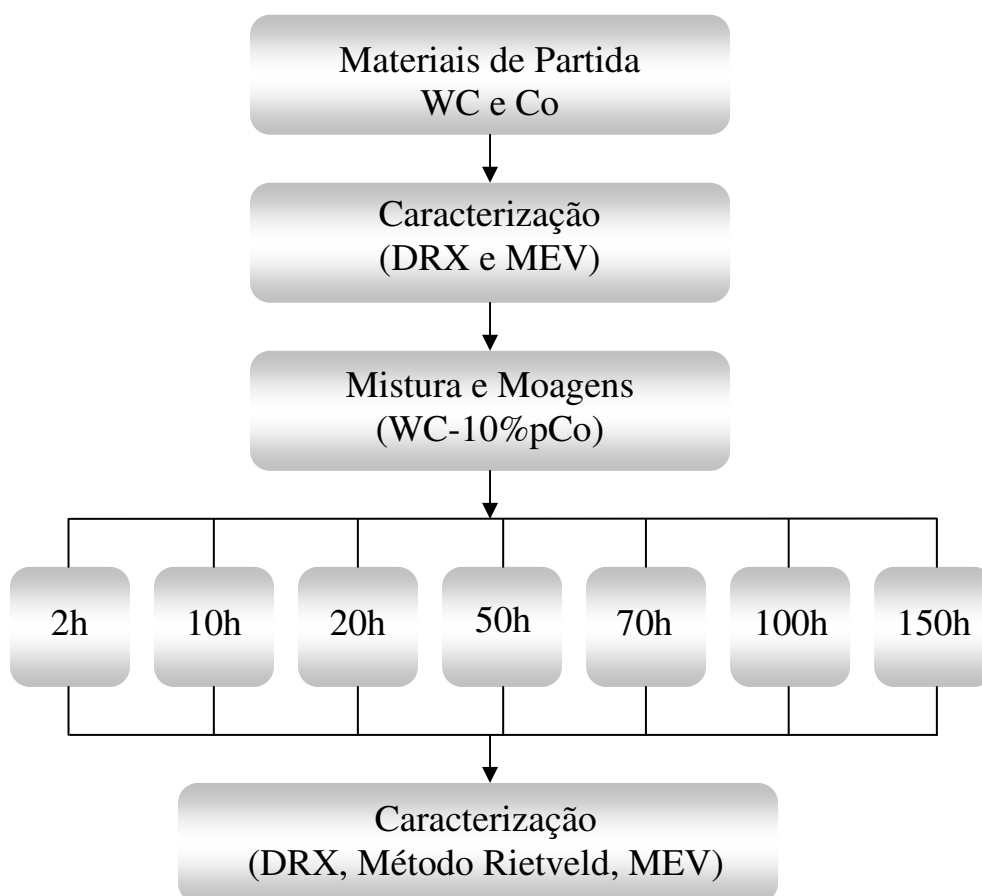


Figura 14: Fluxograma do Processo

3.1. Preparação das Misturas

Os materiais usados no presente trabalhos foram WC e Co, fornecidos pelos fabricantes Wolfram, Berglau-u.Hutten-GMBH e H.C.Starck, respectivamente. O D_{50} do WC é igual a 0,87 μm e a do Co é igual a 0,93 μm .

Após a caracterização dos materiais de partida, foram preparadas as misturas, na proporção de 90% de WC e 10% de Co. Para tanto a massa necessária utilizada foi de 5,57g para o Carbeto de Tungstênio e de 0,62g para o Cobalto.

Foram preparadas oito misturas, uma para cada condição de moagem.

3.2. Condições de Moagem

As misturas foram submetidas à moagem de alta energia, que foi realizada via úmida com álcool metílico num moinho de alta energia Planetário Fritsch Pulverisette-5 com cadinho e esferas de metal duro.

Os tempos de moagem foram de 2, 10, 20, 50, 70, 100 e 150 horas. As condições para sintetizar o compósito WC-Co nesse moinho foram: relação de massa das esferas por massa de pó 15:1 e velocidade de rotação de 400 rpm.

3.3. Técnicas de Caracterização

Os pós moídos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), quanto às fases presentes e a morfologia, respectivamente.

Os pós foram submetidos a difração de raios X. Foi utilizado um difratômetro Schimadzu, modelo XRD-6000, com radiação cobre K_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), potência de 30 kv e 30 mÁ, a geometria de Brag Bretanno e monocromador de grafite. Foram usadas as seguintes condições de varredura: passo de $0,02^{\circ}$, tempo de passo de 1,20 s, e 2θ de 30° a 110° .

A partir dos padrões de DRX dos pós de partida e dos pós submetidos a moagem de alta energia, foi aplicado o Método de Rietveld para realizar o refinamento dos materiais.

O perfil experimental foi ajustado segundo a função pseudo-Voigt, pois ela refere-se tanto ao tamanho de cristalito como a microdeformação.

O software utilizado para realizar o refinamento pelo método de Rietveld, foi o DBWS. Foram realizados os ajustes necessários, até que os critérios de confiabilidade fossem

atingidos, ou seja, o valor de Sigma menor que três, o valor de R-wp menor que 20 e a linha de base (ou radiação de fundo) o mais regular possível.

O método de Rietveld foi aplicado com êxito para determinação do tamanho de cristalito e medidas de microdeformação do WC.

Para a realização da Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizado um microscópio Philips, modelo XL30 ESEM, onde foram observadas a morfologia dos pós e a evolução dos estágios de moagem.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.0 - Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações realizadas nesse trabalho, tanto dos pós de partida como das misturas submetidas aos diferentes tempos de moagem de alta energia.

Através das análises de difração de raios x foram realizados estudos sobre a identificação das fases presentes e o comportamento da estrutura cristalina dos pós de WC e WC-Co referente ao tamanho de partícula e microdeformação através do método de Rietveld. Um estudo sobre a morfologia dos pós mostrando a evolução da moagem foi realizado por microscopia eletrônica de varredura.

4.1. Caracterização dos Pós de Partida

4.1.1 – Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada com a intenção de verificar as fases presentes nos pós de partida. Na figura 15 é apresentado o padrão de difração de raios X referente ao WC, nele foram identificados seus picos característicos e bem definidos mostrando o seu alto grau de cristalinidade.

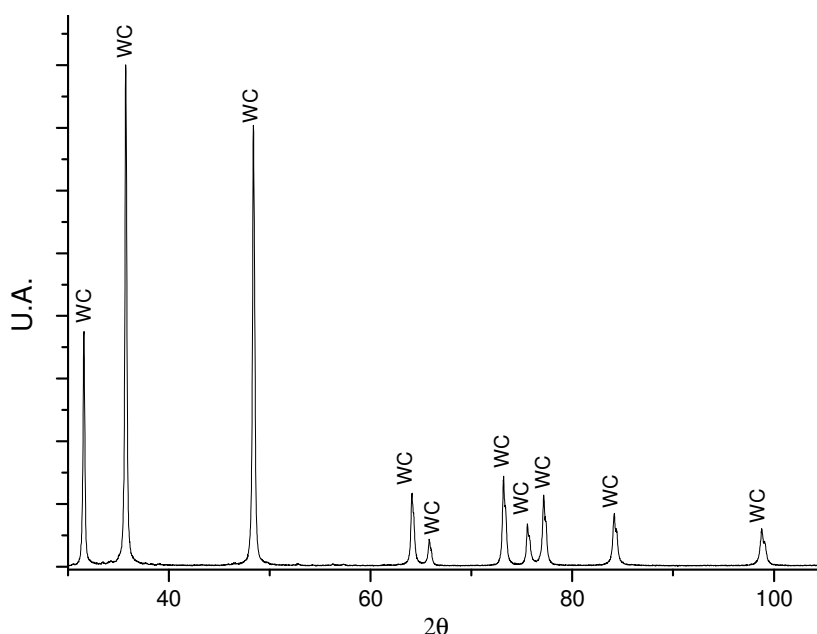


Figura 15: Padrão de Difração de Raios X do pó de WC inicial.

Na figura 16 é apresentado o padrão de difração de raios X do cobalto. Nele foram identificados somente os picos que estão associados à fase cobalto. Além disso, foi observada a presença de ruído, que pode ser atribuído a vários fatores, dentre eles a fluorescência emitida pelo cobalto, tendo em vista que a energia do mesmo é de 6,9 KeV e que a energia do cobre é 8,0 KeV, ou seja, o cobre possui energia suficiente para excitar o cobalto e fazer com que haja a emissão da fluorescência do cobalto.

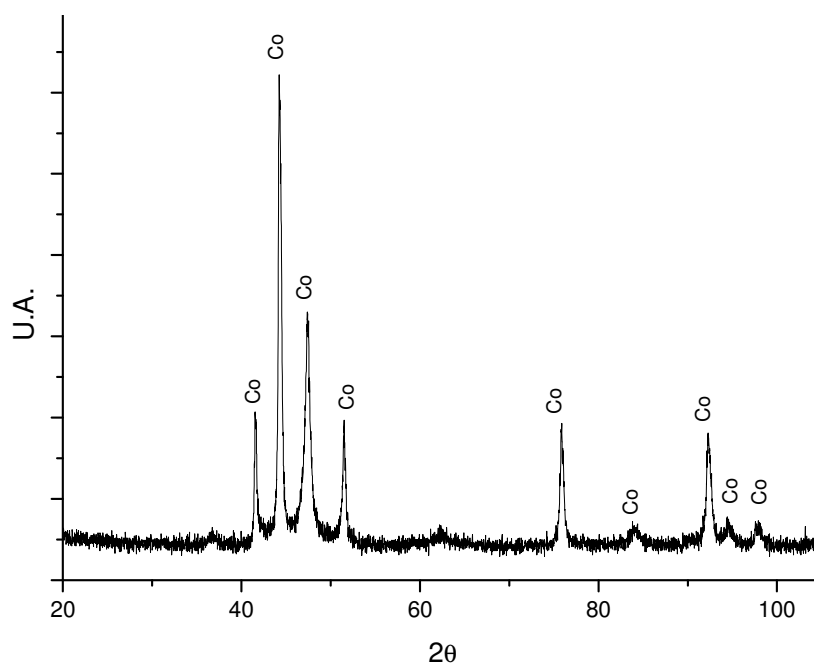


Figura 16: Padrão de Difração de Raios X do pó de Co inicial realizado na UFRN

4.1.2 – Medidas de tamanho de cristalito de microdeformação da rede cristalina

A partir dos resultados de difração de raios X do pó de WC foi realizado o refinamento pelo método de Rietveld. Por outro lado, com o pó de Co, não foi possível realizar o refinamento, pois o mesmo não apresentou valores aceitáveis para os critérios de ajuste. Este fato dá o indicativo de que deve ser realizado um estudo mais detalhado, para identificar o motivo que não deu condição para a realização da análise.

Na tabela 2 são apresentados os resultados do refinamento para o WC, quando o tamanho de cristalito do WC de partida foi de, aproximadamente, 47 nm e a microdeformação é de 0,075%, este último é consideravelmente baixo, pois o pó de partida, que até então, não havia sido submetido ao processo de deformação (MAE). De acordo com a literatura (FANCIO, 1999), os valores de Sigma e Rwp são aceitáveis e tornam os resultados de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, confiáveis.

Tabela 2: Refinamento do pó de WC realizado pelo Método de Rietveld

Material	Tempo (h)	Cristalito (nm)	Microdeformação (%)	Sigma	Rwp
WC	0	47,1175	0,075	2,68	16,83

Além dos valores de Sigma e Rwp, faz-se necessário observar o gráfico do perfil do padrão versus o calculado. Com isso, procura-se observar a linha de base do ajuste, onde se espera que a mesma apresente-se regular e com pequeno ruído. Com base nisto, a figura 17, apresenta o gráfico do perfil observado versus o calculado e pode-se dizer que a linha de base apresenta-se de forma satisfatória, mostrando, que o refinamento do WC, de forma geral foi adequado.

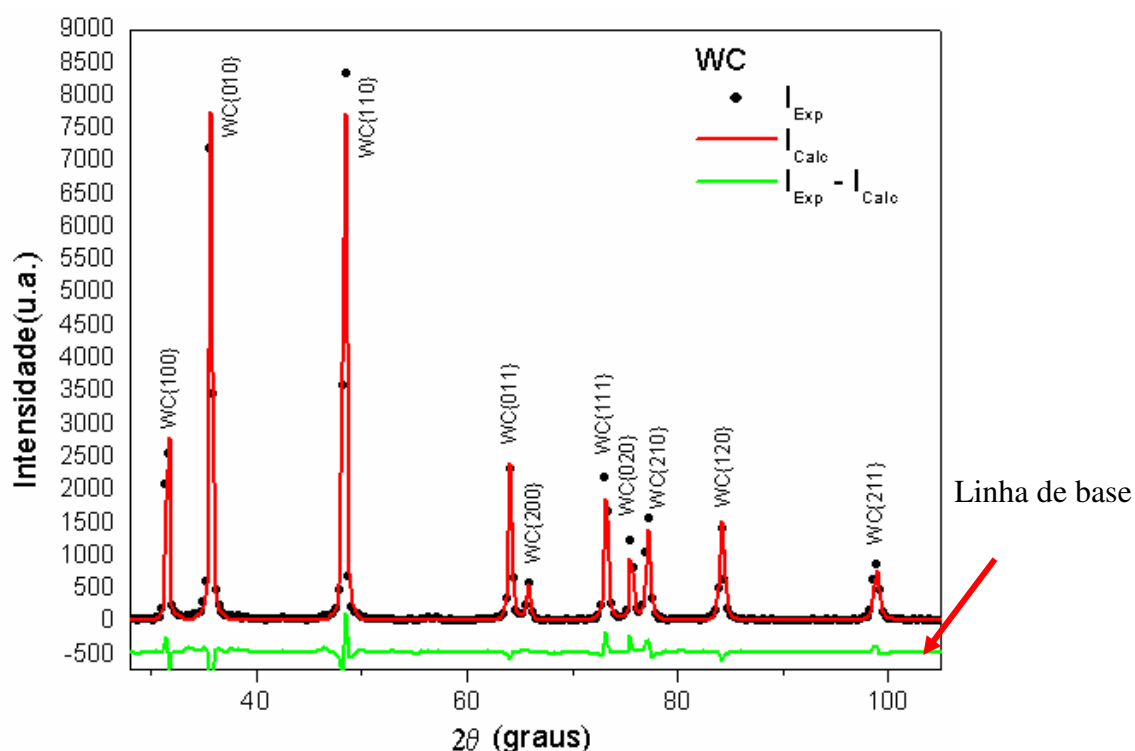


Figura 17: Padrão observado versus o calculado para o WC inicial.

4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas figuras 18 e 19 são apresentadas as micrografias eletrônicas dos pós de partida, WC e Co. Na figura 18 observa-se, para o Co, uma morfologia e tamanhos bastante heterogêneos. Quando pode ser observada a presença de partículas com tamanho de, aproximadamente,

5 μ m, além disso, nota-se também partículas aglomeradas com tamanho menor, de aproximadamente, 1 μ m.

Na figura 19 nota-se, para o WC, partículas com morfologia arredondada, bem como tamanho uniforme. Estas partículas apresentam-se, tanto formando aglomerados, como também dispersas.

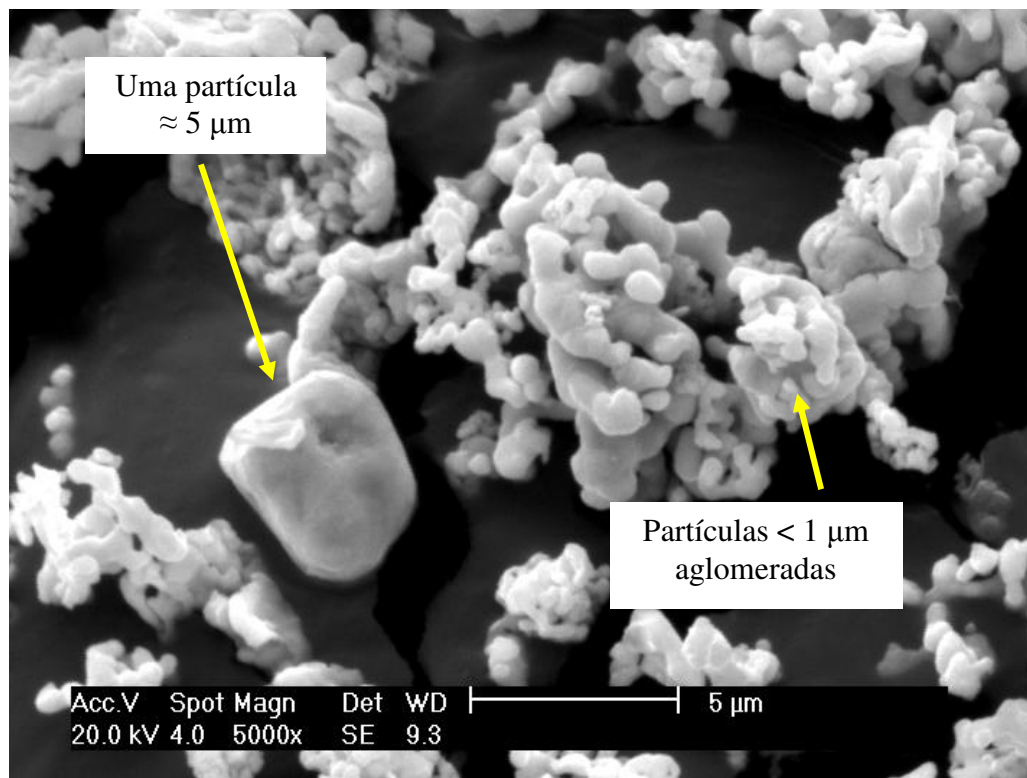


Figura 18: Micrografia Eletrônica de Varredura do pó Co inicial.

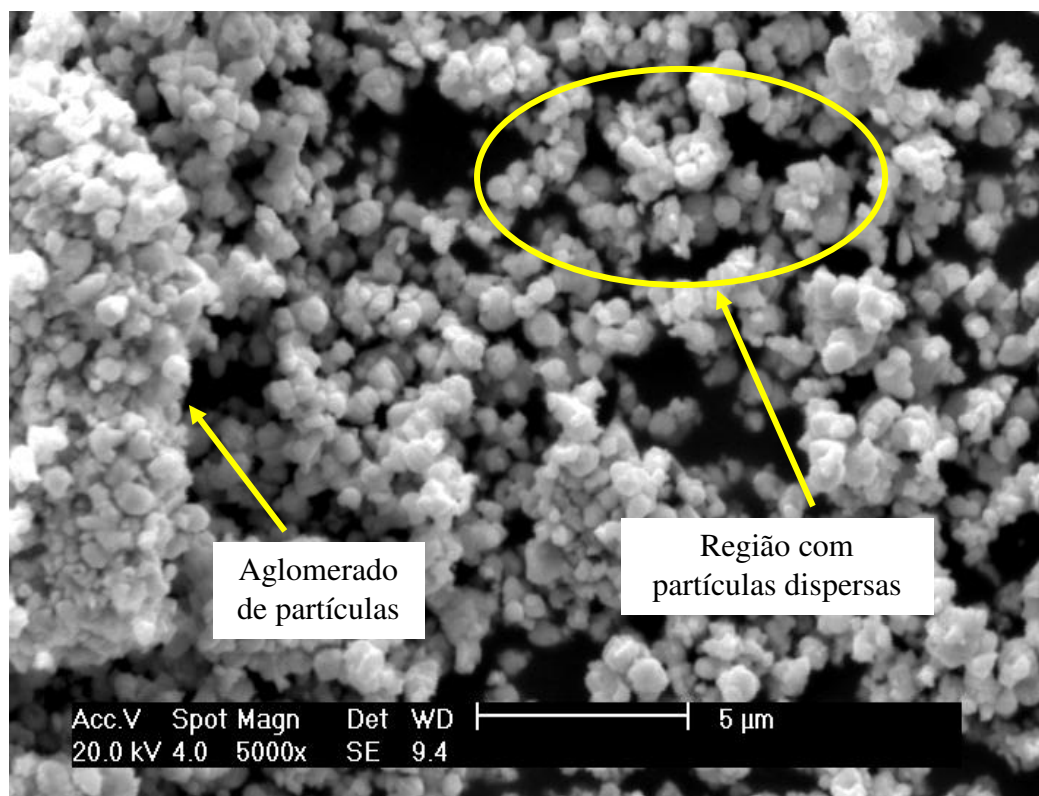


Figura 19: Micrografia Eletrônica de Varredura do pó WC inicial.

4.2. Caracterização dos pós após a moagem de alta energia

4.2.1. Difração de Raios X

Na figura 20, são apresentados os padrões de Difração de Raios X dos pós antes e após a moagem de alta energia nos diferentes tempos que foram submetidos. Como pode ser visto, os tempos de moagem usados não geraram a formação de novas fases indesejáveis. Ou seja, os picos observados são aqueles característicos somente das fases WC e Co.

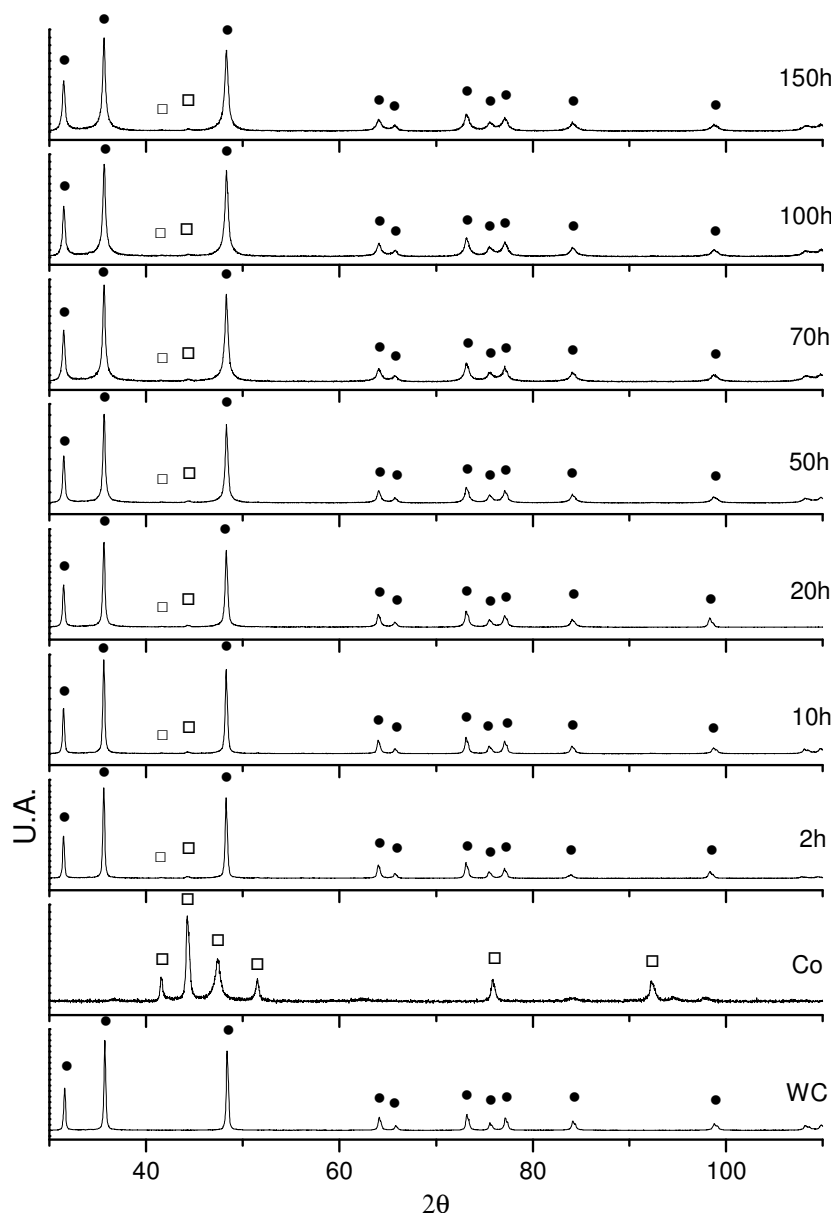


Figura 20 - Padrões de Difração de Raios x dos pós submetidos a moagem de alta energia

(•) WC e (□) Co.

Na figura 21 é apresentada uma ampliação do pico mais intenso do WC. Pode-se observar que o aumento do tempo de moagem influenciou, principalmente, no alargamento dos picos de WC a partir de 10 horas de moagem. O alargamento dos picos tem duas parcelas influentes, o refinamento das partículas e/ou a microdeformação da rede cristalina. Para quantificar cada uma dessas parcelas foi aplicado o método de Rietveld.

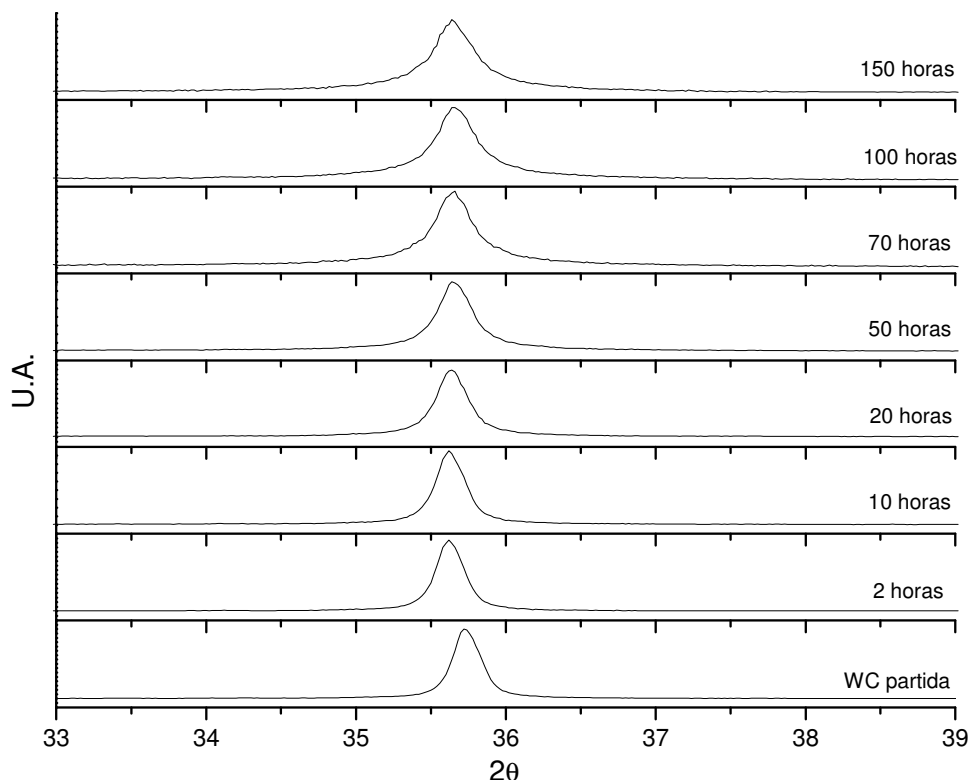


Figura 21: Ampliação do pico mais intenso do WC.

4.2.2 – Medidas do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina

A partir dos resultados gerados pela difração de raios X dos pós submetidos a moagem de alta energia, foram realizadas as medidas de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC para todos os tempos de moagem, aplicando o Método de Rietveld.

Na tabela 3 são apresentados os valores de tamanho de cristalito e de microdeformação da rede cristalina. Além disso, são apresentados também os valores dos critérios de ajuste, onde os valores de sigma são menores que 3 e os de Rwp menores que 20, de acordo com esses resultados e associando-os com a regularidade da linha de base apresentadas nas figuras 24 a 28, podemos dizer que as medidas são confiáveis.

Os parâmetros de difração de raios X usados para aplicação do Método de Rietveld nas condições de 2 horas e 20 horas não geraram critérios de ajuste aceitáveis, em vista deste fato não foi dada continuidade ao refinamento para estas condições.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 3, pode-se observar que o aumento do tempo de moagem levou a uma significativa diminuição no tamanho de cristalito do WC. Houve uma redução de 47,1175 nm (WC de partida) para 18,2557 nm (no tempo de

150 horas), aproximadamente 62% de diminuição do tamanho de cristalito. Estes valores estão próximos aos resultados encontrados na literatura (BAN, SHAW, 2002; XUEMING et al, 1998; ZHANG, WANG, ZHU, 2003), que apresentam valores de 11 a 30 nm.

Por outro lado, os valores de microdeformação da rede cristalina aumentaram de 0,075% no WC de partida para 0,1986% em 150 horas de moagem, uma vez que os pós foram deformados, devido aos repetidos impactos provocados pelo processo de moagem de alta energia.

Tabela 3: Resultados de tamanho de cristalito e microdeformação, obtidos pelo Método de Rietveld.

Material	Tempo (h)	Cristalito (nm)	Microdeformação (%)	Sigma	Rwp
WC	2	-	-	-	-
WC	10	29,1402	0,1439	2,32	18,06
WC	20	-	-	-	-
WC	50	24,1916	0,1537	2,32	15,64
WC	70	21,6150	0,1661	1,79	16,08
WC	100	19,7037	0,1832	1,71	15,41
WC	150	18,2557	0,1986	1,71	15,94

O Método Rietveld realiza o refinamento para cada pico do padrão, obtendo um valor de tamanho de cristalito e de microdeformação para cada posição do pico, em seguida é realizada uma média de todos os valores encontrados.

Nas figuras 22 e 23 são apresentados os gráficos do tamanho de cristalito do WC e da microdeformação da rede cristalina em função do tempo de moagem, respectivamente.

Na figura 22, para as primeiras horas de moagem, nota-se uma diminuição acentuada do tamanho de partícula. Esta diminuição está associada ao alto grau de cominuição das partículas grosseiras. Em seguida observa-se que esta variação do tamanho de cristalito diminui com o tempo de moagem. Pois as partículas apresentam-se com tamanho reduzido, o que dificulta a nucleação e propagação das trincas na cominuição.

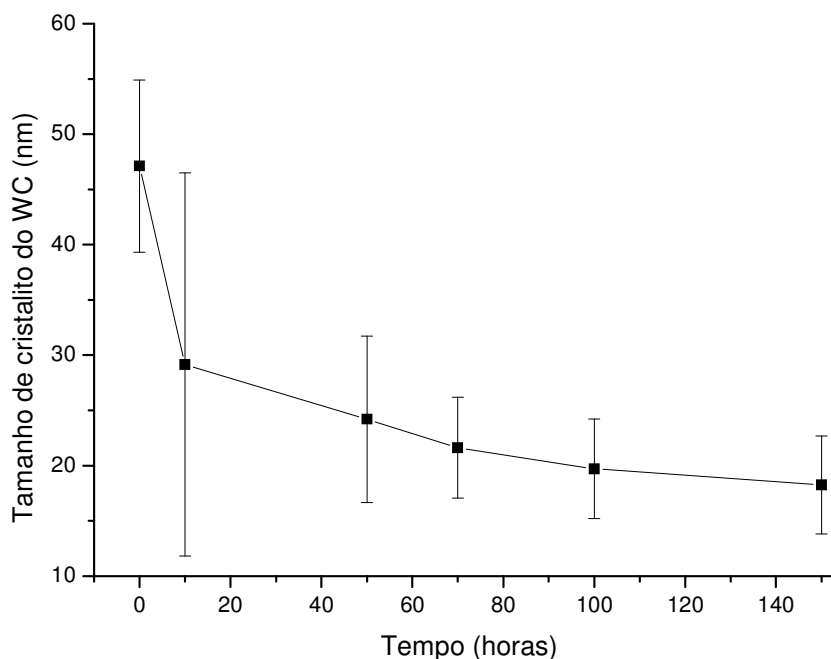


Figura 22: Gráfico do tamanho de cristalito em função do tempo de moagem

Na figura 23 é apresentado o gráfico da microdeformação da rede cristalina em função do tempo. Nesta figura, para as primeiras horas de moagem, nota-se um aumento acentuado na microdeformação da rede cristalina. Este fato deve-se as partículas inicialmente possuírem um baixo grau de encruamento, facilitando o movimento de discordâncias na estrutura cristalina. Com o aumento do tempo de moagem há um maior grau de encruamento nas partículas devido existir um maior número de discordâncias gerados no processo de moagem, assim, a variação da microdeformação da rede cristalina diminui com o aumento do tempo de moagem.

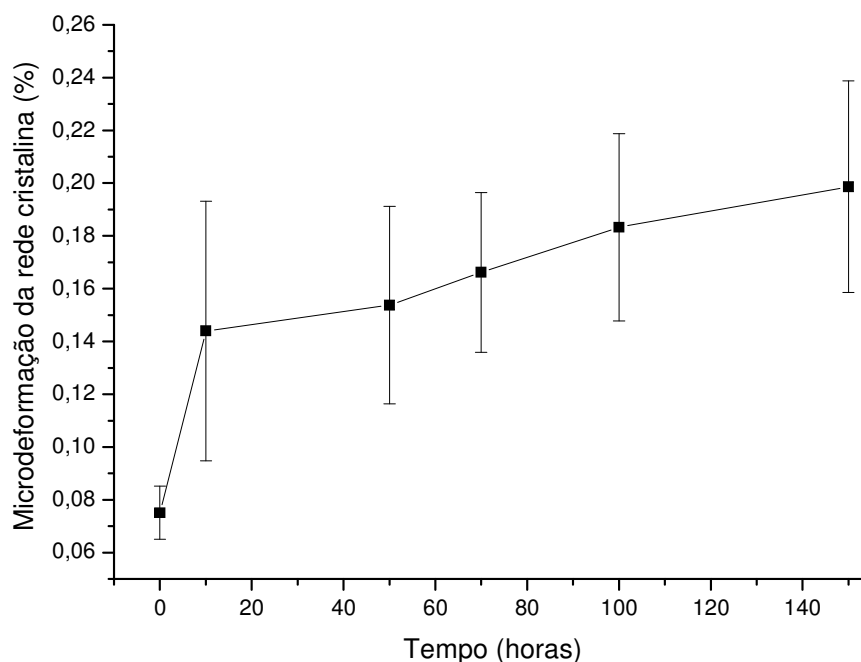


Figura 23: Gráfico da microdeformação da rede cristalina em função do tempo de moagem

A partir da associação dos resultados da tabela 3 e dos gráficos das figuras 22 e 23, pode-se observar que o alargamento dos picos é influenciado pelas duas parcelas, ou seja, tanto a diminuição do tamanho de partícula como o aumento da microdeformação da rede cristalina.

Nas figuras 24 a 28, são apresentados os padrões dos perfis observados versus os calculados para os pós sintetizados nos tempos de 10, 50, 70, 100 e 150 horas de moagem. A partir da associação do bom ajuste da linha de base com os valores de Sigma e Rwp apresentados na tabela 3, pode-se dizer que o refinamento, de uma forma geral, foi adequado.

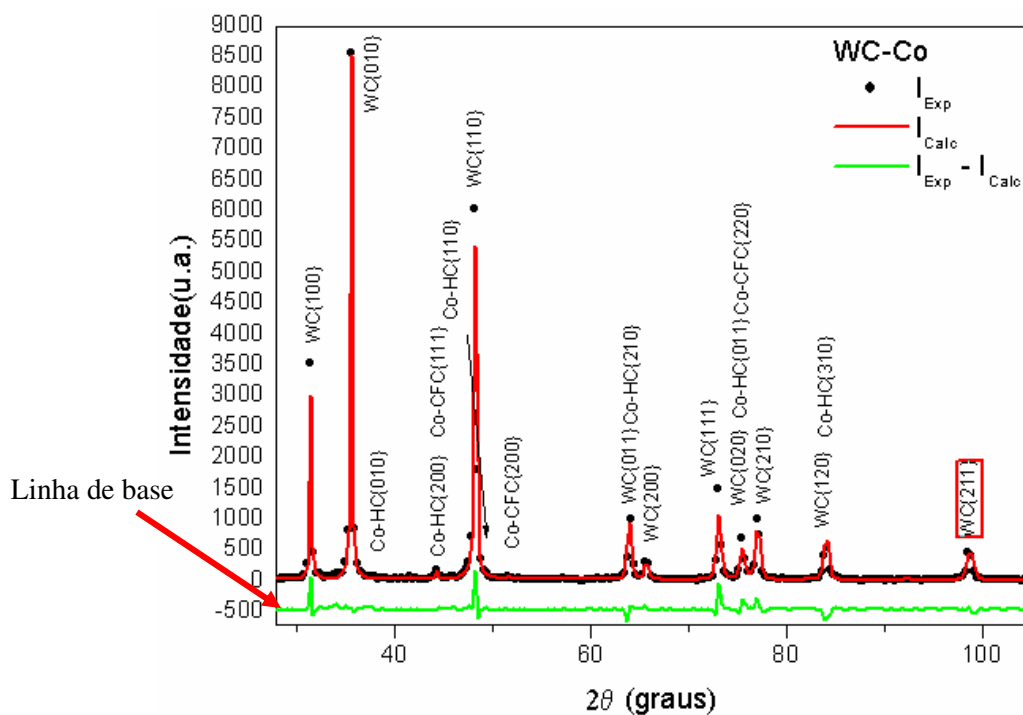


Figura 24: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 10 horas de moagem.

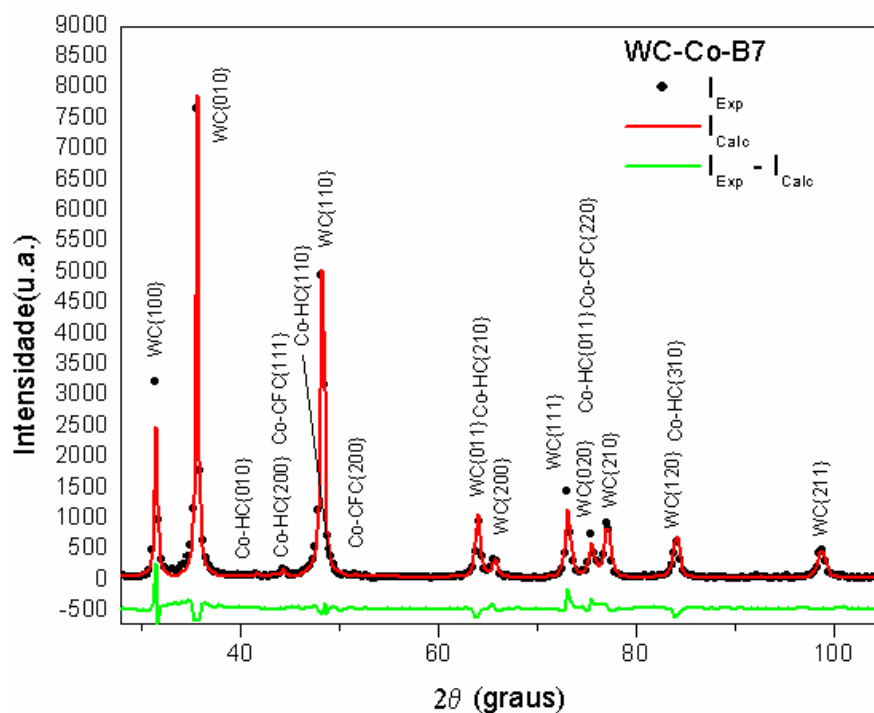


Figura 25: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 50 horas de moagem.

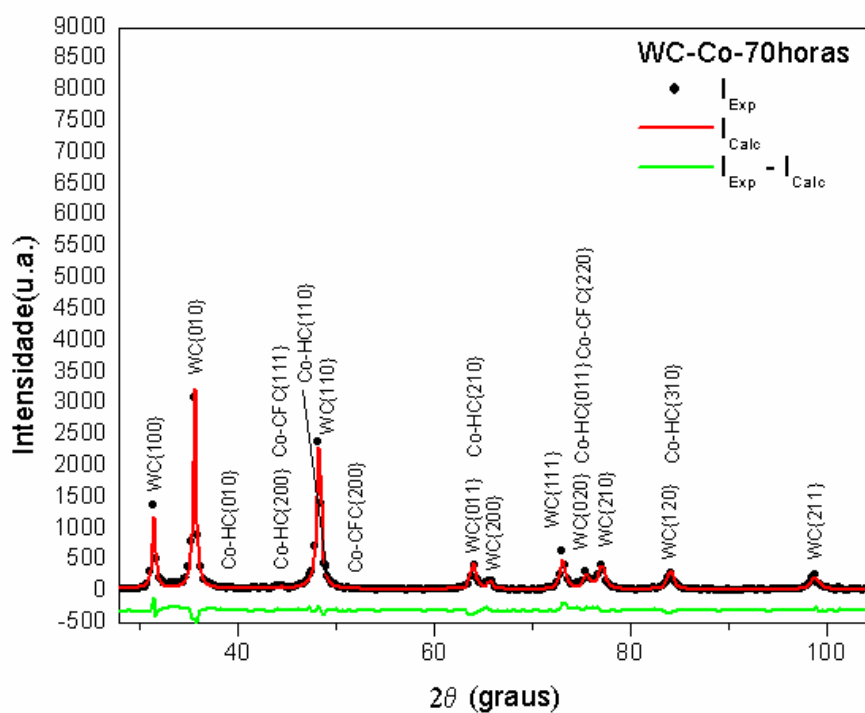


Figura 26: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 70 horas de moagem.

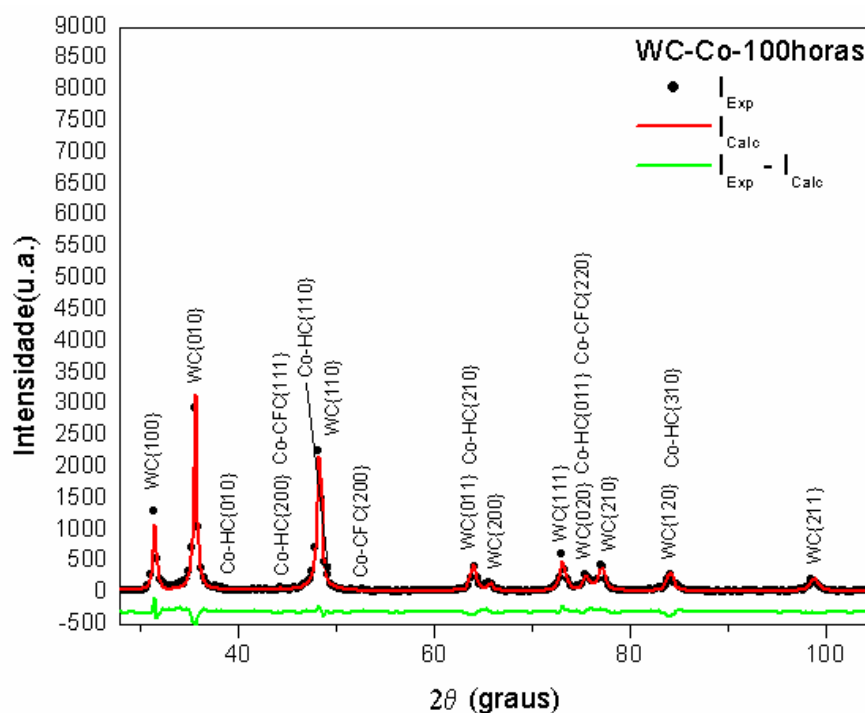


Figura 27: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 100 horas de moagem.

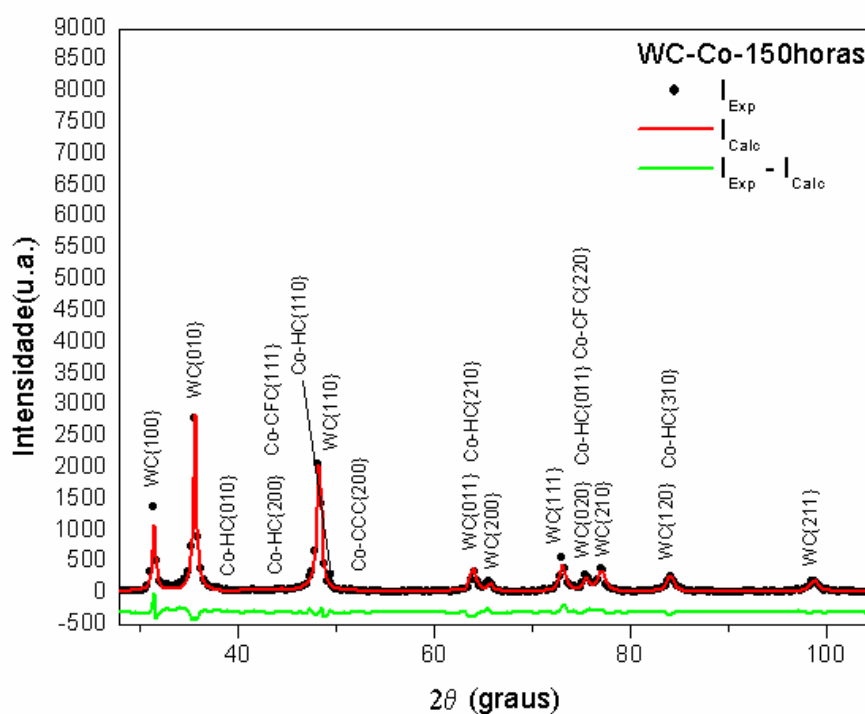


Figura 28: Padrão observado versus o calculado para os pós compósitos WC-Co em 150 horas de moagem.

4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para analisar a morfologia dos pós e a evolução dos estágios de moagem. A intenção foi identificar não somente o refinamento do WC, como também ter uma visão completa do efeito do tempo na evolução dos estágios de moagem.

Nas figuras 29 e 30 são apresentadas as micrografia dos pós submetidos a moagem de alta energia. Na figura 29a é apresentada a micrografia do pó com 2 horas de moagem. Nota-se que a moagem foi efetiva na desaglomeração das partículas de WC de partida e na formação de placas de Co. Neste ponto, já pode ser observado o início da impregnação dessas placas de Co com o WC.

Nas figuras 29b e 29c, são apresentadas as micrografias eletrônicas dos pós moídos em 10 e 20 horas, observa-se a presença de placas de Co e o refinamento das partículas de WC. As placas apresentam-se menores que em 2 horas (figura 29a), isso dá o indicativo de que está ocorrendo fratura frágil das mesmas.

Nas figuras 29d e 30a, são apresentadas as micrografias dos pós moídos em 50 e 70 horas. Nota-se que, nesses tempos de moagem, as placas são maiores de nos tempos de 10 e

20 horas. Nesse ponto, as placas de Co impregnadas com partículas de WC estão sendo soldadas novamente, devido os repetidos impactos das esferas de moagem.

Na figura 30b, é apresentada a micrografia do pó moído por 100 horas. Neste ponto, observa-se que não há a presença de placas, além disso, nota-se que as partículas de WC estão muito refinadas e formando aglomerados.

Na figura 30c, é apresentada a micrografia do pó moído por 150 horas. Nela nota-se que as placas de Co reaparecem. Isto indica que ainda não foi atingido o equilíbrio entre a soldagem das placas a fratura frágil. Este fato sugere o aumento do tempo de moagem e a observação através do MEV, do momento em que não se observe mais a presença de placas. Quando isso ocorrer poderemos dizer que existe a presença de apenas partículas compósitas de WC-Co. Por outro lado as partículas de WC continuam sendo refinadas.

De forma geral, os estágios de moagem foram identificados, ou seja, foram observadas a soldagem da fase dúctil, formação de placas, encruamento das placas, refinamento das partículas de WC e a fratura frágil das placas de Co.

Em todas as imagens nota-se a presença de WC particulado (região clara) e placas de cobalto (região escura), impregnadas com carbeto de tungstênio. As placas estão indicadas por setas.

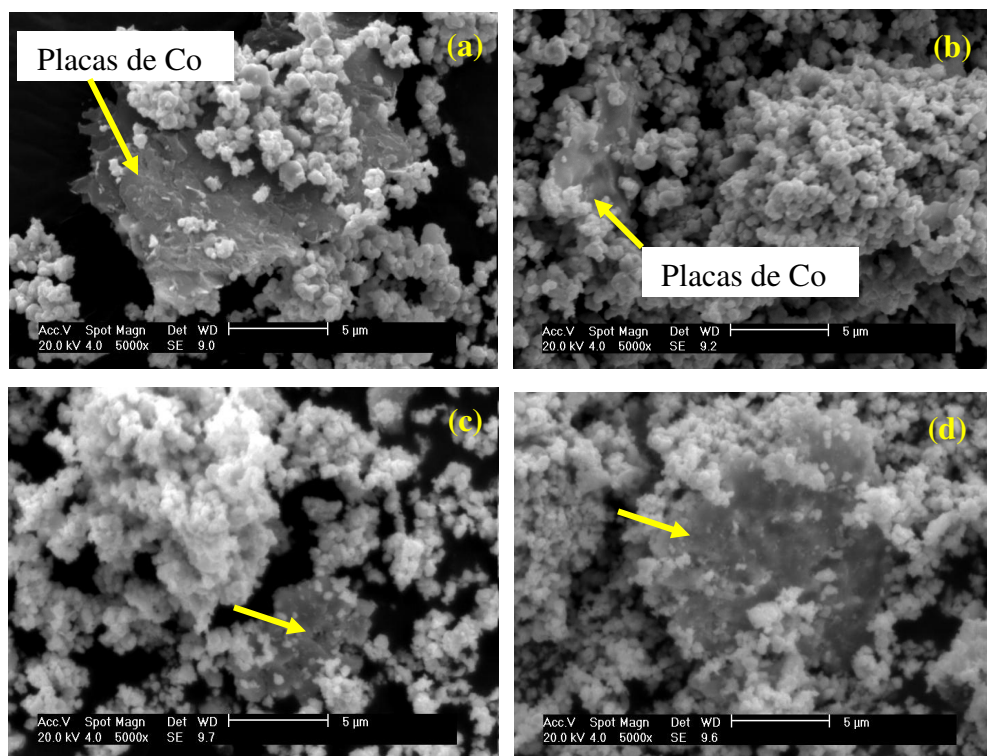


Figura 29: Micrografia dos pós WC-Co submetidos a moagem de alta energia (a) 2 horas, (b) 10 horas, (c) 20 horas e (d) 50 horas.

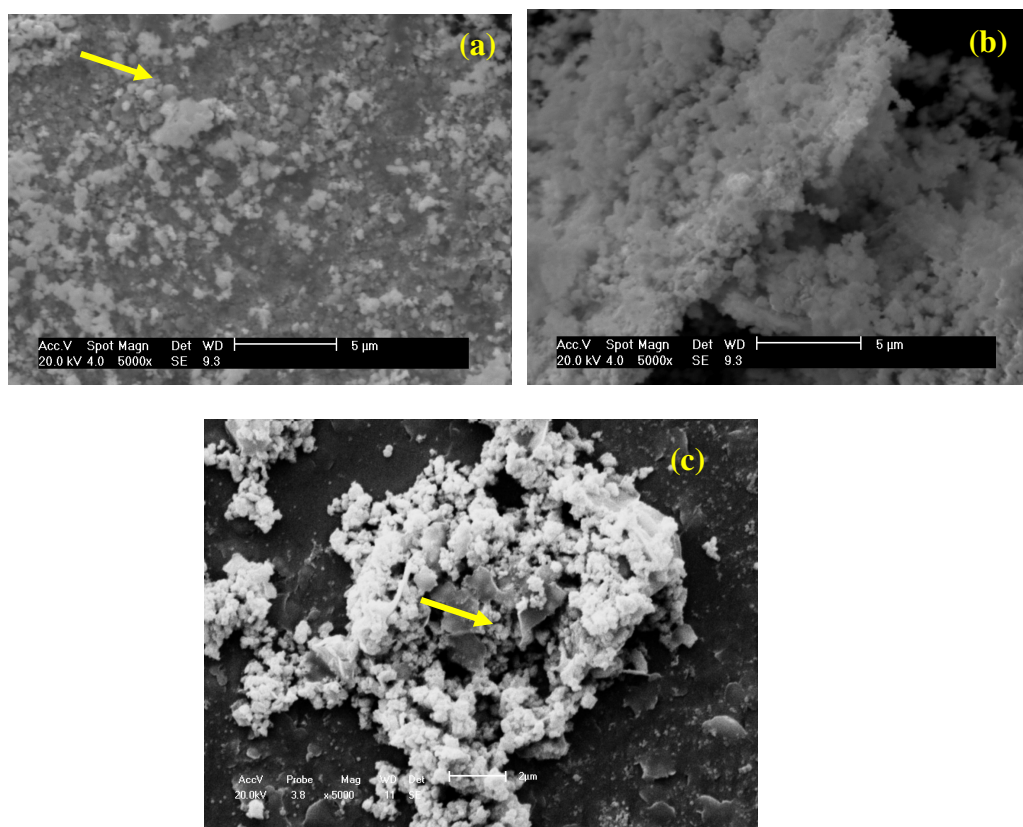


Figura 30: Micrografia dos pós WC-Co submetidos a moagem de alta energia: (a) 70 horas, (b) 100 horas, (c) 150 horas.

Neste ponto faz-se necessário realizar uma comparação das micrografias do pó de WC inicial (fig. 19) e do WC-Co com 2 horas de moagem (fig. 29a), ficou claro que, esse tempo de moagem, foi mais efetivo na desaglomeração do pó de WC do que na sua cominuição.

Da mesma forma, quando comparamos as micrografias de 10 a 150 horas de moagem, com os resultados da tabela 3 nos mesmos tempos, observa-se que as partículas de WC são refinadas com o aumento do tempo de moagem, ou seja, a associação dos resultados da micrografia com as medidas de tamanho de cristalito, reforça o fato de que o aumento do tempo de moagem é efetivo no refinamento das partículas de WC até a escala nanométrica, além disso, à medida que o tempo de moagem aumenta a microdeformação da rede cristalina aumenta, ou seja, o pó composto encontra-se encruado.

Capítulo 5

Conclusões

5.0 - Conclusões

Diante dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho podemos relacionar as seguintes conclusões:

O aumento do tempo de moagem não produziu alteração na composição de fases identificadas nos materiais de partida, nem a presença de fases indesejáveis.

A moagem de alta energia é um eficiente método para refinar o tamanho de cristalito do carbeto de tungstênio, além de introduzir microdeformação na rede do compósito de WC-Co.

Para sintetizar metal duro nanoparticulado será necessário aumentar gradativamente o tempo de moagem e observar através de microscopia eletrônica de varredura qual o tamanho das placas menores geradas a partir da fratura de uma placa maior. Se forem menores, do que aquelas apresentadas nas condições de moagem de 150 horas, o aumento do tempo de moagem está abrindo caminho para obtenção de somente WC-Co nanoparticulado encruado.

Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar a compactação dos pós compósitos de WC-Co submetidos as diferentes condições de moagem de alta energia;
- Sinterizar os pós compósitos de WC-Co em forno convencional e em forno a vácuo;
- Analisar o comportamento dos sinterizados nestes diferentes tipos de fornos, a vácuo e a plasma;
- Analisar o potencial do plasma na sinterização;
- Analisar o comportamento do sinterizado quanto as suas medidas de densidade, microdureza, resistência ao desgaste e tenacidade e fratura nos sinterizados;
- Comparar os resultados das análises citadas acima com os da literatura;
- Confeccionar uma ferramenta de corte com o material em questão e comparar o seu desempenho com os já existentes no mercado.

Referências

- ARAÚJO, J. C., ASSIS, J. T., MONINE, V. I., BERTOLINO, L. C.; Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, pp. 361 – 371, 2006.
- BAN, Z.-G.; SHAW, L. L., Synthesis and processing of nanostructured WC-Co materials. *Journal of Materials Science*. V. 37. 3397 – 3403. 2002.
- CAHN, R. W., HAANSEN, P., KRAMER, E J.; *Materials science and technology*, New York: VCH Publishers, Inc., 13, Structure and Properties of Composites, (1993).
- FANCIO, E. Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X. Dissertação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN. São Paulo. 1999.
- GOMES, U. U., Tecnologia dos Pós – Fundamentos e Aplicações. Natal. UFRN Editora Universitária. 1995.
- GUTIÉRREZ, J. A. E., Extração de ligantes e Sinterização por Plasma de Metal Duro. Florianópolis-SC. 2002.
- HE, J. Review Nanostructured coatings. *Materials Science & Engineering A*, A336, p. 274-319, 2002.
- KAEFER, L. F. Análise do comportamento eletroquímico de revestimentos de carbetos de tungstênio cimentados obtidos por aspersão térmica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.
- KIM, B. K.; HA, G. H.; LEE, D. W., Sintering and Microstructure of Nanophase WC/Co Hardmetals. *Journal of Materials Technology*. v. 63. 317-321. 1997.

KIM, H. -C.; SHON, I. -J.; YOON, J. -K.; DOH, J. -M., Consolidation of ultra fine WC and WC-Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. v. 25, 46-52. 2007.

KOCH, C. C.; Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. *Nanostructured Materials*. Vol. 9. 13-22. 1997.

MAIA, A. O. G., Sinterização de Nanopartículas de Ni por Gelatina Comestível. Dissertação. Universidade Federal do Ceará. Pós- Graduação em Física. Fortaleza. 2005.

ROCHA, H. H. B. Estudo das propriedades estruturais e de transporte do compósito Magneto-dielétrico. Dissertação. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2006.

SANTOS, C. O. P., Aplicações do Método de Rietveld. Instituto de Química. UNESP.

SANTOS, C. O. P., Métodos de Caracterização I: Difração de Raios-X em Pó. Simpósio Latino Americano de Polimorfismo e Cristalização em Fármacos e Medicamentos, 2007.

SCHUBERT, W. D.; BOCK, A.; LUX, B., General Aspects and Limits of Conventional Ultrafine WC Powder Manufacture and Hard Metal Production. *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*. V. 13. 281-296. 1995.

SHI, X.L.; SHAO, G.Q.; DUAN, X.L.; XIONG, Z.; YANG, H. Characterizations of WC-10Co nanocomposite powders and subsequently sinterhip sintered cemented carbide. *Materials Characterization*, v. 57. pag 358-370. 2006.

SIVAPRAHASAM, D., CHANDRASEKAR, S.B., SUNDARESAN, R., Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* v.25. pag 144-152. 2007.

SUN L.; JIA, C.-C.; XIAN, M. A research on the grain growth of WC-Co cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* v. 25. pag 121-124. 2007.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v.46, p. 1-184, 2001.

The Theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process;

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. An Introduction Powder Metallurgy. The Institute of Materials, 1993.

XUEMING, M.A., GANG, J.I., LING, Z., YUANDA, D.; Structure and properties of bulk nano-structured WC–CO alloy by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 264. 267–270. 1998.

YAO, Z.; STIGLICH, J. J.; SUDARSHAN, T. S. Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co). Materials Modification, Inc. 2929 Eskridge Road, P-1. Fairfax, VA 22031

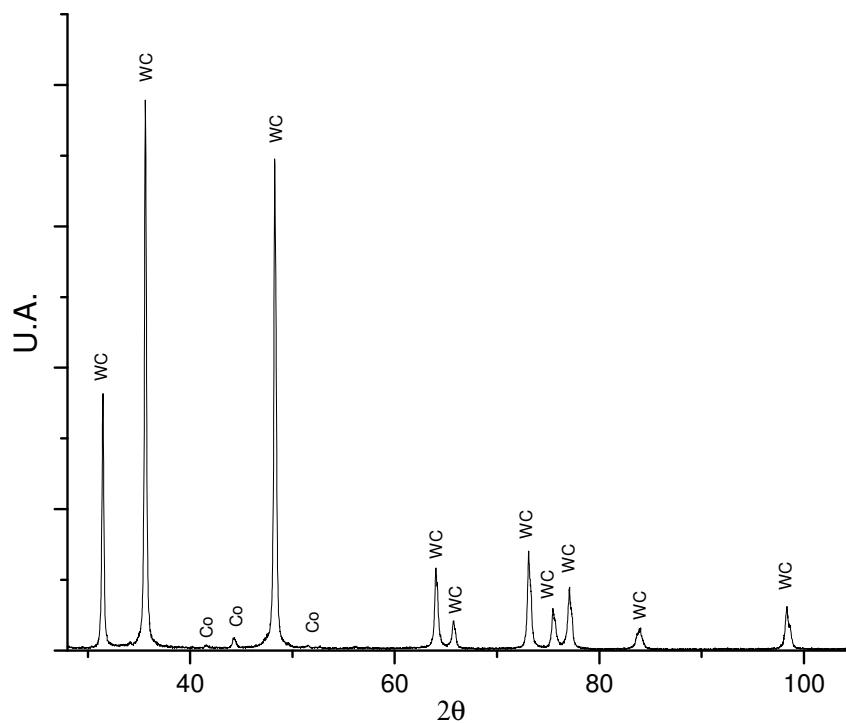
ZAWRAH, M. F., Synthesis and characterization of WC–Co nanocomposites by novel chemical method. *Ceramics International*. v. 33. 155–161. 2007.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, *Progress in Materials Science*, 49, 537–560, 2004.

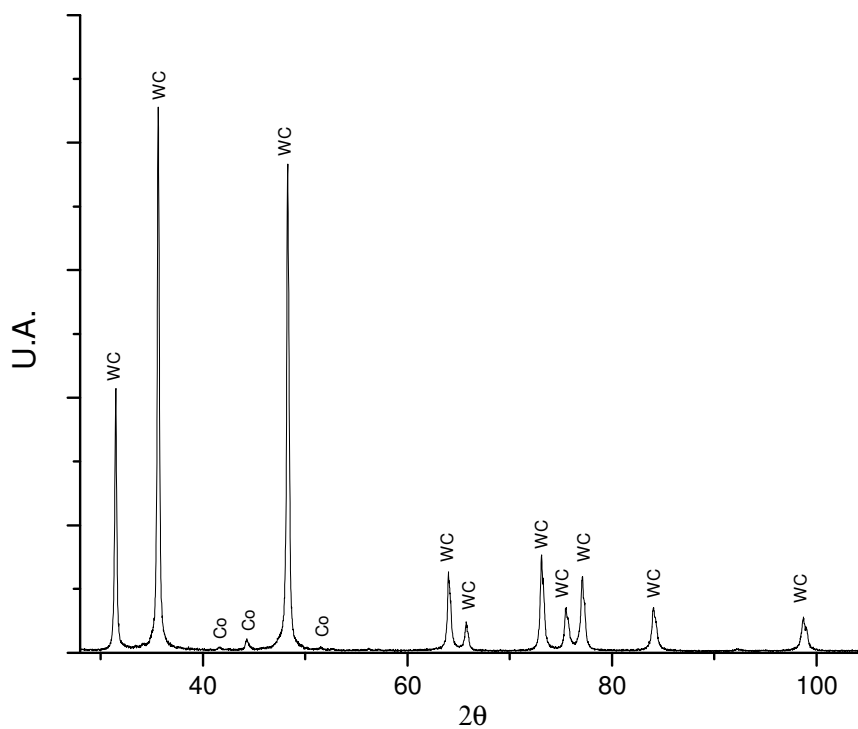
ZHANG, F L.; WANG, C. Y.; ZHU, M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling.

Apêndice 1

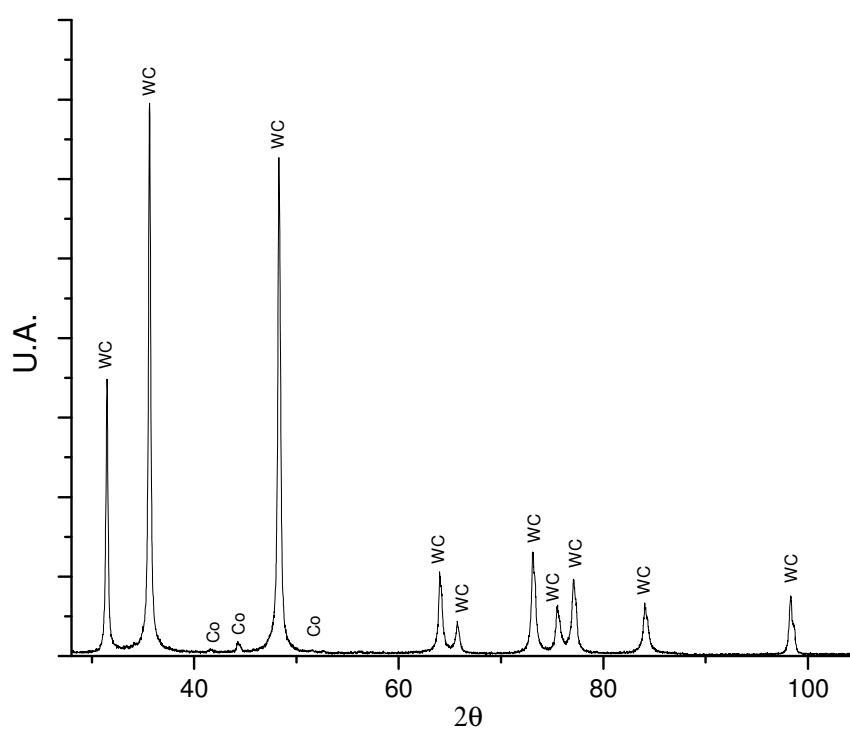
Padrões de Difração de Raios X



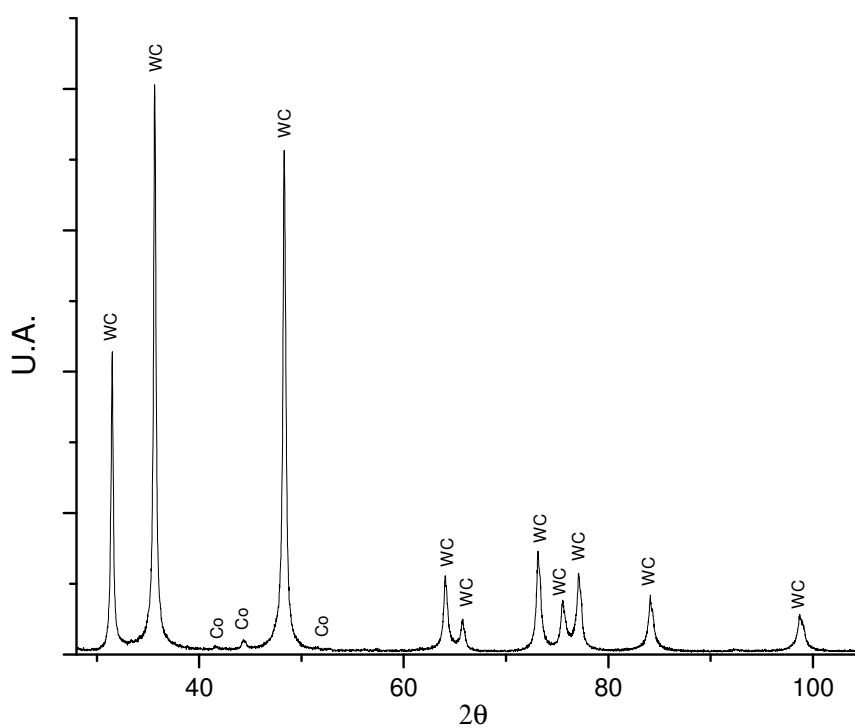
Padrão de difração de raios X do compósito WC-Co com 2 horas de moagem



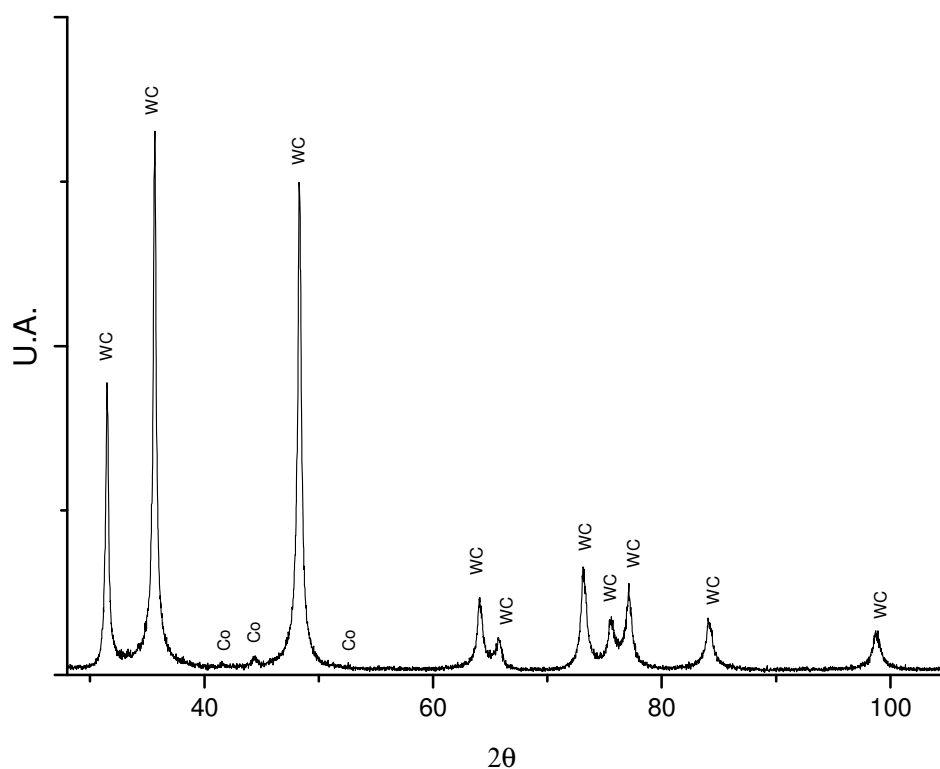
Padrão de difração de raios X do compósito WC-Co com 10 horas de moagem



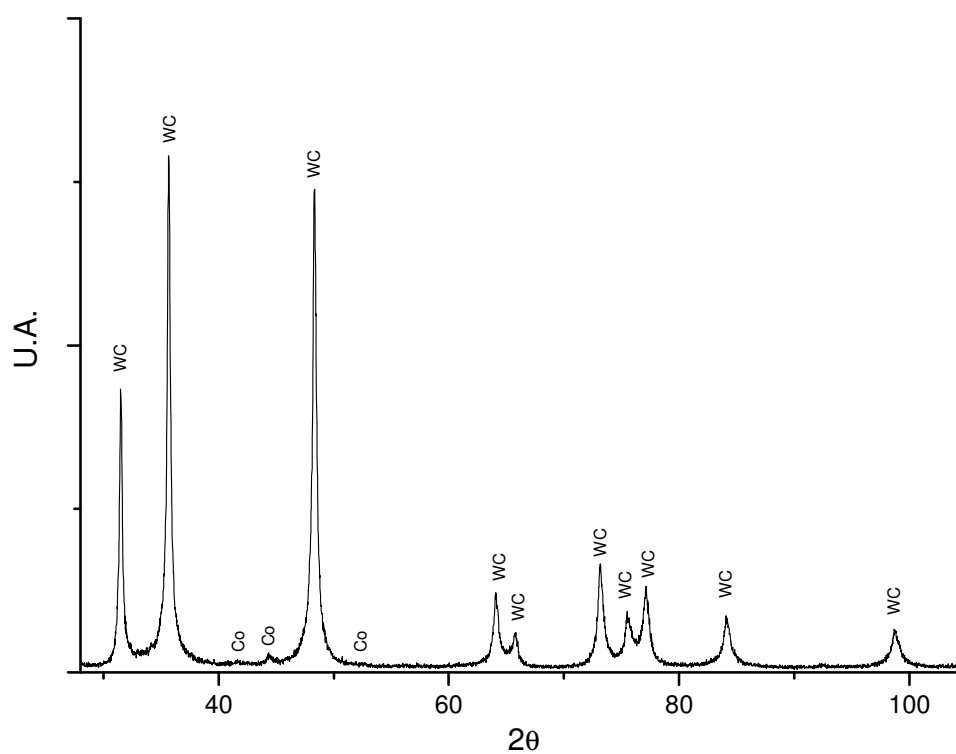
Padrão de difração de raios X do compósito WC-Co com 20 horas de moagem



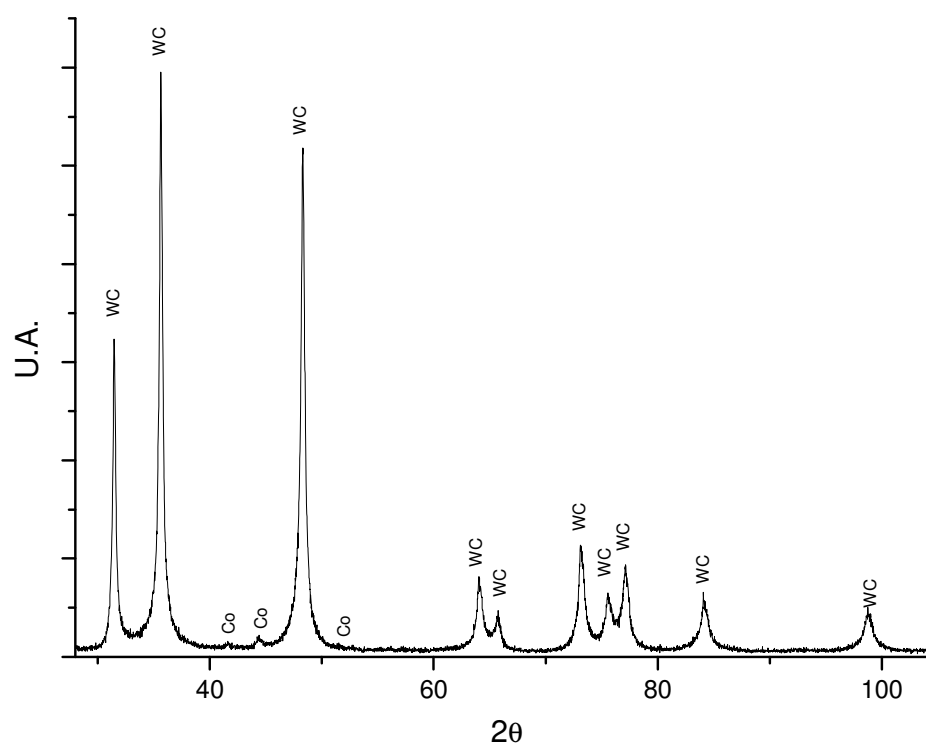
Padrão de difração de raios X do compósito WC-Co com 50 horas de moagem



Padrão de difração de raios X do compósito WC-Co com 70 horas de moagem



Padrão de difração de raios X do compósito WC-Co com 100 horas de moagem



Padrão de difração de raios X do compósito WC-Co com 150 horas de moagem

Apêndice 2:

Medidas de tamanho de cristalito e microdeformação para cada pico do WC nos diferentes tempos de moagem

Nas tabelas abaixo são apresentados os valores do tamanho de cristalito e da microdeformação para todos os picos das amostras.

<i>Posição do Pico (2θ)</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
31,58	65,5480	0,052
35,71	61,4091	0,056
48,36	51,9436	0,066
64,08	46,0939	0,075
65,84	45,5387	0,076
73,16	43,9344	0,078
75,53	43,6224	0,079
77,17	43,3412	0,079
84,12	42,5569	0,081
98,77	42,0142	0,082
108,2	42,1347	0,082
109,1	42,1722	0,082
109,9	42,2180	0,082
Média	47,1175	0,075
Desvio Padrão	7,7862	0,010

Aplicação do Método de Rietveld para o WC de partida

<i>Posição do Pico (2θ)</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
31,58	75,5452	0,0458
35,71	55,7123	0,0622
48,36	35,0582	0,0988
64,08	26,1144	0,1327
65,84	25,4849	0,1360
73,16	23,2845	0,1488
75,53	22,6735	0,1528
77,17	22,2667	0,1556
84,12	20,85887	0,1661
98,77	18,7255	0,1851
108,2	17,7812	0,1949
109,1	17,6911	0,1959
109,9	17,6259	0,1966
Média	29,1402	0,1439
Desvio Padrão	17,3448	0,0491

Aplicação do Método de Rietveld para o WC com 10 horas de moagem

<i>Posição do Pico (2θ)</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
31,58	41,1714	0,0841
35,71	37,3769	0,0927
48,36	29,7914	0,1163
64,08	24,3609	0,1422
65,84	23,8931	0,1450
73,16	22,3177	0,1553
75,53	21,8195	0,1588
77,17	21,5455	0,1608
84,12	20,4158	0,1697
98,77	18,6419	0,1859
108,2	17,7852	0,1948
109,1	17,7184	0,195
109,9	17,6527	0,1963
Média	24,1916	0,1537
Desvio Padrão	7,5307	0,0374

Aplicação do Método de Rietveld para o WC com 50 horas de moagem

<i>Posição do Pico (2θ)</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
31,58	31,1439	0,1112
35,71	29,5658	0,1172
48,36	25,6351	0,1352
64,08	22,2180	0,1560
65,84	21,9014	0,1582
73,16	20,7363	0,1671
75,53	20,4136	0,1698
77,17	20,1889	0,1716
84,12	19,3603	0,1790
98,77	17,9976	0,1925
108,2	17,3439	0,1998
109,1	17,2632	0,2007
109,9	17,2264	0,2012
Média	21,6150	0,1661
Desvio Padrão	4,5596	0,0302

Aplicação do Método de Rietveld para o WC com 70 horas de moagem

<i>Posição do Pico (2θ)</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
31,58	29,3476	0,1181
35,71	27,5818	0,1256
48,36	23,5419	0,1472
64,08	20,1617	0,1719
65,84	19,8352	0,1747
73,16	18,7716	0,1846
75,53	18,4316	0,1880
77,17	18,2354	0,1900
84,12	17,4668	0,1984
98,77	16,1834	0,2141
108,2	15,5844	0,2224
109,1	15,5196	0,2233
109,9	15,4865	0,2238
Média	19,7037	0,1832
Desvio Padrão	4,5122	0,0354

Aplicação do Método de Rietveld para o WC com 100 horas de moagem

<i>Posição do Pico (2θ)</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
31,58	27,8581	0,1244
35,71	26,0293	0,1331
48,36	21,8856	0,1583
64,08	18,6071	0,1862
65,84	18,3075	0,1893
73,16	17,2710	0,2006
75,53	16,9753	0,2041
77,17	16,7679	0,2067
84,12	16,0329	0,2161
98,77	14,8469	0,2334
108,2	14,2855	0,2426
109,1	14,2447	0,2433
109,9	14,2124	0,2438
Média	18,2557	0,1986
Desvio Padrão	4,4302	0,0400

Aplicação do Método de Rietveld para o WC com 150 horas de moagem

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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