



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGCEM

EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO COMPÓSITO WC-10%p.Co

João Baptista Manuel

Natal-RN
Maio de 2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGCEM

**EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA
MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DO COMPÓSITO WC-10%p.Co**

Tese de Doutorado Apresentada por:
João Baptista Manuel

Orientador:

Prof: Dr. Uilame Umbelino Gomes

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção de título de doutor em Ciência e Engenharia de Matérias.

Natal-RN
Maio de 2008

DEDICATÓRIA

A Deus, por ter feito de mim pessoa digna de enfrentar o mar de dificuldades que se chama vida.
Aos meus Pais, Manuel Capitango (in memorian) e Luzia Calongole (in memorian), fonte incessante de amor, compreensão e empenho dedicado a mim.

AGRADECIMENTOS

Ao governo do Brasil, a CAPES e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade dada para a realização do curso.

Ao Professor Dr. Uilame Umbelino Gomes pela orientação deste trabalho e pela dedicação em todas as fases do seu desenvolvimento.

Ao Professor Dr. Harim Revoredo de Macedo pelo apoio constante que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. José Humberto de Araújo pelo apoio dado na disponibilidade da utilização dos equipamentos do laboratório de materiais magnéticos do DFTE-UFRN, que permitiram caracterizar as propriedades magnéticas dos compósitos.

Ao Professor Dr. Ângelus G. P. da Silva pelas contribuições importantes dadas durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Pesquisador Dr. Franciné Alves da Costa pelo apoio dado em todas as etapas que muito contribuiu para a realização deste trabalho.

Ao funcionário Murillo Menna Barreto M. J. pela recuperação do desempenho e manutenção dos equipamentos do laboratório de materiais cerâmicos e metais especiais (LMCME-UFRN).

Ao aluno de doutorado Eduardo Galvão Ramalho pela dedicação na realização dos procedimentos de sinterização e análise granulométrica.

Ao aluno de doutorado Werson Magno de Carvalho pela dedicação na análise microestrutural dos compósitos pelo método de Rietveld.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	18
2.1	Estado da arte.....	18
2.2	Sistemas termodinâmicos do metal duro	20
2.2.1	Diagrama ternário Co-C-W	21
2.3	Molhabilidade.....	24
2.4	Comportamento da contração	28
2.4.1.1	Formação da fase líquida.....	29
2.4.1.2	Balanço de carbono	30
2.5	Sinterização	33
2.5.1	Sinterização por fase sólida do metal duro.....	35
2.5.2	Modelo de Milner	36
2.5.3	Mecanismo de transporte de material.....	37
2.6	Sinterização por fase líquida do metal duro	39
2.6.1	Estágios de sinterização por fase líquida.....	40
2.6.1.1	Modelos teóricos dos estágios de sinterização por fase líquida	42
2.6.2	Rearranjo de partículas	43
2.6.2.1	Solução-reprecipitação	45
2.7	Sinterização no estado sólido na presença do líquido	46
2.8	Cinética de sinterização	47
2.9	Algumas propriedades do metal duro.....	48
2.9.1	Densidade	48
2.9.2	Dureza.....	49
2.9.3	Magnetismo	49
2.9.3.1	Magnetização de saturação	49
2.9.3.2	Campo coercitivo.....	52
2.10	Moagem de alta energia.....	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1	Materiais iniciais	58
3.2	Caracterização dos materiais iniciais.....	58
3.3	Procedimento experimental	60
3.4	Preparação dos pós compósitos	61

3.4.1	Dispersão por mistura e por moinho planetário dos pós compósitos	61
3.5	Secagem e granulação dos pós compósitos	62
3.6	Caracterização dos pós compósitos	62
3.7	Compactação	62
3.8	Sinterização no forno acoplado ao dilatômetro	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	Características dos pós usados.....	64
4.1.1	Pó de carbetto de tungstênio	64
4.2	Pó de cobalto	66
4.3	Moagem de alta energia.....	68
4.4	Distribuição do tamanho de partícula dos pós compósitos.....	68
4.5	Variação do diâmetro médio das partículas dos pós compósitos moídos por diferentes tempos.....	72
4.6	Difratogramas de raios-X dos pós compósitos	73
4.7	Difratogramas de raios-X dos compósitos sinterizados	75
4.8	Microscopia eletrônica de varredura dos pós compósitos.....	80
4.9	Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos sinterizados	83
4.10	Microscopia ótica dos compósitos sinterizados	86
4.11	Efeito do tempo de moagem na microestrutura dos pós compósitos	90
4.12	Efeito do tempo de moagem na microestrutura dos compósitos sinterizados...	92
4.13	Efeito do tempo de moagem na temperatura do início da sinterização	95
4.14	Relação entre tempo de moagem e dureza	97
4.15	Efeito do tempo de moagem nas propriedades magnéticas dos pós compósitos.	98
4.16	Efeito do tempo de moagem nas propriedades magnéticas dos compósitos sinterizados	100
4.17	Relação entre campo coercitivo e tamanho de grão com o tempo de moagem	102
5	CONCLUSÕES.....	103
5.1	Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem nos compósitos.....	103
5.2	Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem na distribuição do tamanho de partícula	103
5.3	Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem na microestrutura dos compósitos.....	103

5.4	Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem na temperatura do início da sinterização	104
5.5	Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem na dureza	104
5.6	Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem nas propriedades magnéticas	104
5.7	Recomendações para trabalhos futuros	105
REFERÊNCIAS		106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dureza e resistência à fratura para alguns metais duros, (Clark, et al (1998)). ...	20
Figura 2. Diagrama de fase binário de WC-Co, (Norton e Rautala (1992))	21
Figura 3. Secção isométrica a 1400 °C do diagrama de fase de WC-Co, (Norton e Rautala (1992)).	22
Figura 4. Corte isopletrico do diagrama de fase do sistema Co-C-W para 6%pCo, o ponto preto sobre o eixo horizontal indica a quantidade estequiométrica do carbono, (Akesson (1978)).	24
Figura 5. Esquema da molhabilidade e do balanço de energia numa gota de líquido sobre a superfície de um sólido (ângulo de contato).....	25
Figura 6. Esquema da molhabilidade de um líquido envolvendo duas partículas sólidas, (ângulo diedral).....	26
Figura 7. Curvas de contração em sinterização de ligas de metal duro, (Exner (1979))....	28
Figura 8. Contração e velocidade de contração para WC-6%pCo, (Exner (1992)).....	29
Figura 9. Comportamento da densificação e formação da fase líquida em liga de WC-6%pCo, (Leitner (1992)).	30
Figura 10. Espectrometria de massa de WC-6%pCo com PEG para monóxido de carbono, dióxido de carbono e carbono, taxa de aquecimento 10 °C / min com atmosfera de argônio, (Leitner (1992)).	31
Figura 11. Espectrometria de massa para materiais do tipo carbono e hidrogênio devido a quebra térmica do PEG em WC-6%pCo, taxa de aquecimento 10 °C / min com atmosfera de argônio, (Leitner (1992))	32
Figura 12. Análises espectroscópicas de intensidades relativas dos produtos de quebra do polietileno glicol em WC-6%pCo, (Leitner (1992)).	33
Figura 13. Representação dos estágios do estado sólido de sinterização de acordo com Milner e colaboradores: a) corpo prensado, b) formação de contatos, c) espalhamento do cobalto (estágio intermediário), d) formação de aglomerados de WC-Co (estágio intermediário), e) rede de aglomerados (estágio avançado), (Milner et al (1968)).	38
Figura 14. Estágios correspondentes a sinterização por fase líquida, (Okuyama (1997))...	41
Figura 15. Esquematização dos estágios de sinterização envolvendo mistura de pós por fase líquida, (German (1997)).	43

Figura 16. Densidade versus percentagem em peso de cobalto para o metal duro WC-Co comercial, (Brookes, (1998)).	48
Figura 17. Dureza versus percentagem em peso de cobalto para o metal duro WC-Co comercial, (Brookes (1998)).	49
Figura 18. Magnetização de saturação versus percentagem em peso de cobalto para WC-Co comercial, (Brookes, (1998)).	50
Figura 19. Campo coercitivo versus percentagem em peso de cobalto para WC-Co comercial, (Brookes, (1998)).	52
Figura 20. Distribuição Gaussiana do tamanho da partícula, (Jianhong (2001)).	55
Figura 21. Relação entre tamanho de partícula e tempo de moagem, (Jianhong (2001)).	56
Figura 22. Fluxograma do procedimento experimental.	60
Figura 23. Distribuição do tamanho de partícula do pó inicial de WC.	64
Figura 24. Difractograma de raios-X refinado pelo método de Rietveld do pó inicial de carbetto de tungstênio.	65
Figura 25. Micrografia (MEV 4000x) do pó inicial de WC.	65
Figura 26. Distribuição do tamanho de partícula do pó inicial de Co.	66
Figura 27. Difractograma de raios-X refinado pelo método de Rietveld do pó inicial de cobalto.	67
Figura 28. Micrografia (MEV 4000x) do pó inicial de Co.	67
Figura 29. Distribuição do tamanho de partícula do pó compósito misturado mecanicamente.	68
Figura 30. Distribuição do tamanho de partícula do pó compósito moído por 2 horas.	69
Figura 31. Distribuição do tamanho de partícula do pó compósito, moído por 100 horas.	70
Figura 32. Distribuição do tamanho de partícula do pó compósito moído por 200 horas.	71
Figura 33. Distribuição do tamanho de partícula do pó compósito moído por 300 horas.	71
Figura 34. Variação do diâmetro médio das partículas dos pós compósitos moídos por diferentes tempos.	72
Figura 35. Difractograma de raios-X dos pós compósitos, a) mistura mecânica, b) 2 horas de moagem, c) 100 horas de moagem, d) 200 horas de moagem e e) 300 horas de moagem.	73

Figura 36. Difratoogramas de raios-X refinados pelo método de Rietveld do pico de WC dos pós compósitos onde se observa o decréscimo, o alargamento e o deslocamento do pico com o tempo de moagem, a) mistura mecânica, b) 2 horas de moagem, c) 100 horas de moagem, d) 200 horas de moagem e e) 300 horas de moagem.	74
Figura 37. Difratoograma de raios-X dos compósitos sinterizados a 1400 °C / 5 min., a) mistura mecânica, b) 2 horas de moagem, c) 100 horas de moagem, d) 200 horas de moagem e e) 300 horas de moagem.	75
Figura 38. Difratoogramas de raios-X das amostras de cobalto, a) cobalto puro, b) cobalto oxidado após sinterização.	76
Figura 39. Difratoograma de raios-X do compósito sinterizado e misturado mecanicamente, refinado pelo método de Rietveld.	77
Figura 40. Difratoograma de raios-X do compósito sinterizado, moído por 2 horas e refinado pelo método de Rietveld.	78
Figura 41. Difratoograma de raios-X do compósito sinterizado, moído por 100 horas e refinado pelo método de Rietveld.	79
Figura 42. Difratoograma de raios-X do compósito sinterizado, moído por 200 horas e refinado pelo método de Rietveld.	79
Figura 43. Difratoograma de raios-X do compósito sinterizado, moído por 300 horas e refinado pelo método de Rietveld.	80
Figura 44. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, misturado mecanicamente.	81
Figura 45. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, moído por 2 horas.	82
Figura 46. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, moído por 100 horas.	82
Figura 47. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, moído por 200 horas.	83
Figura 48. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, moído por 300 horas.	83
Figura 49. Micrografia (MEV 2000x) do compósito sinterizado misturado e mecanicamente	84
Figura 50. Micrografia (MEV 2000x) do compósito sinterizado e moído por 100 horas.	85
Figura 51. Micrografia (MEV 2000x) do compósito sinterizado e moído por 200 horas.	85
Figura 52. Micrografia (MEV 2000x) do compósito sinterizado e moído por 300 horas.	86
Figura 53. Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e misturado mecanicamente.	87
Figura 54. Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e moído por 2 horas.	88
Figura 55. Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e moído por 100 horas.	88

Figura 56. Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e moído por 200 horas.....	89
Figura 57. Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e moído por 300 horas.....	89
Figura 58. Tamanho do cristalito versus tempo de moagem das fases: WC, Co-hc e Co-cfc dos pós compósitos.....	91
Figura 59. Microdeformação da estrutura cristalina versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc dos pós compósitos.....	91
Figura 60. Parâmetro de rede versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos pós compósitos.	92
Figura 61. Tamanho do cristalito versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos compósitos sinterizados.	93
Figura 62. Microdeformação da estrutura cristalina versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos compósitos sinterizados.	94
Figura 63. Parâmetro de rede versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos compósitos sinterizados.....	95
Figura 64. Curvas de contração dos compósitos sinterizados a 1400 °C / 5 minutos, processados por mistura mecânica e moídas por 2 horas, 100 horas, 200 horas e 300 horas.	96
Figura 65. Curvas da velocidade de contração dos compósitos de sinterizados a 1400 °C / 5 min, processados por mistura mecânica e moídos por 2 horas, 100 horas, 200 horas e 300 horas.	97
Figura 66. Relação entre o tempo de moagem e dureza.....	98
Figura 67 Gráfico de histerese dos pós compósitos de mistura mecânica e moída por 2 horas, 100 horas, 200 horas e 300 horas.....	99
Figura 68. Gráfico de histerese dos compósitos sinterizados de mistura mecânica e moídos por, 2 horas, 100 horas, 200 horas.....	101
Figura 69. Relação entre o tempo de moagem, campo coercitivo e tamanho de grão para os compósitos moídos por 2 h, 100h e 200h.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características físicas e químicas do pó de carbeto de tungstênio, conforme ficha técnica fornecida pelo fabricante.....	59
Tabela 2. Principais características físicas e químicas do pó de cobalto, conforme ficha técnica fornecida pelo fabricante.....	59
Tabela 3. Principais características químicas do pó de carbono (negro de fumo), conforme ficha técnica fornecida pelo fabricante.....	59
Tabela 4. Composição do compósito.....	61
Tabela 5. Variação do diâmetro das partículas dos pós compósitos com o tempo de moagem.	72
Tabela 6. Tamanho do cristalito, deformação e parâmetro de rede das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos pós compósitos.....	90
Tabela 7. Tamanho do cristalito, deformação e parâmetro de rede das fases WC, Co-hc e Co-cfc dos compósitos sinterizados.	93
Tabela 8. Medidas de densidade e dureza dos compósitos sinterizados.	98
Tabela 9. Medidas magnéticas dos pós compósitos.	100
Tabela 10. Medidas magnéticas dos compósitos sinterizados.....	101

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

LMCME	Laboratório de materiais cerâmicos e metais especiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
WC	Carbeto de tungstênio
CO ₂	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
PEG	Polietileno Glicol
PC	Contração linear
SIALON	Silício – alumínio e oxigênio
DRX	Difração de raios-X
Co-cfc	Cobalto com estrutura cristalina cúbico de face centrada
Co-hc	Cobalto com estrutura cristalina hexagonal compacta
NEPGN	Núcleo de estudos em petróleo e gás natural
HRA	Dureza Rockwel
G	Energia livre do sistema
ΔG	Variação da energia livre do sistema
Ni	Níquel
Fé	Ferro
Al ₂ O ₃	Alumina
Co	Cobalto
CBN	Nitreto de boro cúbico
TiC	Carbeto de titânio
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Mis. mec.	Mistura mecânica
Mat. In.	Materiais iniciais

RESUMO

O presente trabalho estudou o efeito da moagem de alta energia nos parâmetros microestruturais e nas propriedades magnéticas do compósito WC-10%pCo. Os pós compósitos foram processados em moinho planetário por mistura mecânica e moídos por 2 h, 100 h, 200 h e 300 h. Os compósitos em pó foram compactados numa matriz de 10 mm de diâmetro a uma pressão de 200 Mpa e sinterizadas a 1400 °C/ 5 min no forno acoplado ao dilatômetro com atmosfera de argônio. Os compósitos foram submetidos a um processamento metalográfico de corte, embutimento, lixamento e polimento. A caracterização dos compósitos consistiu em difração de raios-X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, dureza, propriedades magnéticas e análise dos parâmetros microestruturais pelo método de Rietveld. Os resultados mostram que o tempo de moagem promove uma redução do tamanho de partícula. Os compósitos com maior tempo de moagem sinterizam a menor temperatura. O tempo de moagem promove ainda a soldagem a frio das partículas originando a formação de partículas compósitas e transformações alotrópicas na fase cobalto. O difratograma de raios-X para os pós compósitos mostra uma queda da intensidade dos picos de WC com o tempo de moagem. O difratograma de raios-X para os compósitos sinterizados mostra a presença de outras fases. As medidas magnéticas detectaram um decréscimo na magnetização de saturação e um crescimento no campo coercitivo com o aumento do tempo de moagem. Com o tempo de moagem foi verificado um decréscimo do tamanho de grão. Para os pós compósitos o aumento do campo coercitivo está relacionado com a redução do tamanho de partícula e a variação da magnetização de saturação está relacionada com a variação do cobalto livre. O método de Rietveld mostrou que a variação do tamanho médio do cristalito com o tempo de moagem das fases WC e Co-cfc foi menor nos compósitos sinterizados do que nos pós compósitos. Já na fase Co-cfc esta variação foi maior nos pós. A deformação média do cristalito das fases WC, Co-hc e Co-cfc é maior nos pós compósitos do que nos compósitos sinterizados. Nos pós compósitos os parâmetros de rede para as fases WC, Co-hc e Co-cfc decrescem com o tempo de moagem. Este decréscimo está diretamente influenciado pela redução do tamanho das partículas. Para os compósitos sinterizados os parâmetros de rede para as fases WC, Co-hc e Co-cfc são praticamente constantes.

Palavras chave: Moagem de alta energia, propriedades magnéticas, parâmetros microestruturais e difratograma de raios-X.

ABSTRACT

This work studied the high energy milling effect in microstructure and magnetic properties of the WC-10wt.%Co composite. The composite powders were prepared by mechanical mixed and milled at 2 hours, 100 hours, 200 hours and 300 hours in planetary milling. After this process the composite were compacted in stainless steel die with cylindrical county of 10 mm of diameter, at pressure 200 Mpa and sintered in a resistive furnace in argon atmosphere at 1400 °C for 5 min. The sintered composite were cutted, inlaid, sandpapered, and polished. The microestrutural parameters of the composite was analyzed by X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, optical microscopy, hardness, magnetic propriety and Rietveld method analyze. The results shows, with milling time increase the particle size decrease, it possibility minor temperature of sintering. The increase of milling time caused allotropic transformation in cobalt phase and cold welding between particles. The cold welding caused the formation of the particle composite. The X-ray diffraction pattern of composite powders shows the WC peaks intensity decrease with the milling time increase. The X-ray diffraction pattern of the composite sintered samples shows the other phases. The magnetic measurements detected a significant increase in the coercitive field and a decrease in the saturation magnetization with milling time increase. The increase coercitive field it was also verified with decrease grain size with milling time increase. For the composite powders the increase coercitive field it was verified with particle size reduction and saturation magnetization variation is relate with the variation of free cobalt. The Rietveld method analyze shows at milling time increase the mean crystalline size of WC, and Co-cfc phases in composite sintered sample are higher than in composite powders. The mean crystallite size of Co-hc phase in composite powders is higher than in composite sintered sample. The mean lattice strains of WC, Co-hc and Co-cfc phases in composite powders are higher than in composite sintered samples. The cells parameters of the composite powder decrease at milling time increase this effect came from the particle size reduction at milling time increase. In sintered composite the cells parameters is constant with milling time increase.

Keywords: High energy milling, magnetic properties, microstructure parameters and X-ray diffraction.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia do pó data de tempos remotos da civilização, no entanto ultimamente tem alcançado um considerável desenvolvimento com fundamentação científica seguindo áreas correlacionadas como: Física do estado sólido, Química, Engenharia Mecânica, Engenharia Química e própria Metalurgia. Segundo Gomes (1995) as primeiras ferramentas com aglomerados de ferro foram fabricados aproximadamente a 6000 a.C. Noções sobre a fabricação de aço e técnicas de cerâmica metálica datam aproximadamente 1200 a.C. A fabricação de peças pela técnica da metalurgia do pó é recomendada por vários cientistas, sendo a partir de 1935 o início da fabricação de peças estruturais por esta técnica, com pós de ferro e aço sinterizados, mancais porosos, discos de fricção, ímas permanentes, núcleos para indústria eletrônica de peças de metais refratários e superligas. Com o desenvolvimento de processos com materiais cerâmicos, pós esféricos passaram a ser usados. Sendo estes decisivos ao emprego da metalurgia do pó frente a outras técnicas de processamento, onde se destacam as seguintes vantagens: a) eliminação ou redução de operações de usinagem, b) redução de perdas de matéria prima, c) possibilidade de controle mais preciso da composição química de certas ligas, principalmente quando os componentes têm diferentes pontos de fusão e densidade, d) única técnica de fabricação de peças com densidade e porosidade controladas, e) permite maior controle de certas propriedades tais como, a estrutura de grãos. A redução do tamanho de partícula através da moagem de alta energia tem sido na metalurgia do pó, um dos métodos importantes para produção do metal duro, proporcionando uma melhoria na sinterabilidade e possibilitando o controle e refino da estrutura de grãos.

A produção do metal duro registra um crescimento mundial devido a sua ampla utilização, principalmente, como material para ferramenta de corte. O metal duro obtido através de carbeto de metais refratários como: Tungstênio, Molibdênio, Titânio, Vanádio, Nióbio, Tântalo e Cromo, oferecem alta tenacidade, dureza e resistência ao desgaste. Basicamente as composições mais usadas são o carvão de tungstênio (WC) e metais ligantes que podem ser cobalto (Co), ferro (Fe) e níquel (Ni). Na metalurgia do pó o metal duro é produzido através do processo de sinterização. A sinterização é um processo termodinâmico de não equilíbrio, no qual o agregado de pós ou compactado adquire uma estrutura sólida e coerente. A sinterização por fase sólida e líquida são os dois tipos de sinterização mais usados.

Os materiais para ferramenta de corte podem ser classificados em quatro grupos: aços (aço-carbono, aço-ferramenta, aços rápidos e aços revestidos); metal duro (WC-base, TiC e revestidos); cerâmicos (Al_2O_3 -base, Si_3N_4 -base e SIALON); materiais super-duros (Nitreto de Boro Cúbico-CBN e diamante). As ferramentas de corte de metal duro possuem tenacidade e resistência superior em relação aos materiais de aço ferramenta de dureza similar.

Segundo Brookes (1998), a performance da caracterização microestrutural de WC-Co é possível ser obtida usando-se propriedades magnéticas como: magnetização de saturação e campo coercitivo. Com o campo coercitivo é possível estimar o tamanho de grão no compósito e com a magnetização de saturação a quantidade de cobalto inserida no contorno de grão de WC bem como a presença de outras fases.

O presente trabalho visa estudar: (1) o processo de obtenção de compósitos, a partir de pós WC-10%p.Co preparados por moagem de alta energia; (2) Estudar o efeito da moagem de alta energia na microestrutura dos compósitos: (tamanho do cristalito, microdeformação da estrutura cristalina e parâmetro de rede); (3) Estudar a correlação entre as propriedades magnéticas e os parâmetros microestruturais dos compósitos obtidos pela moagem de alta energia.

Em função desses objetivos, este trabalho apresenta aspectos da moagem de pós compósitos de WC-10%p.Co e sua sinterização visando interesses acadêmicos e de ciência aplicada. Do ponto de vista acadêmico pode-se dizer que o estudo esclareceu o efeito da moagem de alta energia na microestrutura, como: tamanho do cristalito, microdeformação na estrutura cristalina e parâmetro de rede nos compósitos. Além de esclarecer a correlação entre as propriedades magnéticas e os parâmetros microestruturais dos compósitos obtidos pela moagem de alta energia.

O presente trabalho divide-se em cinco capítulos: o capítulo 1 apresenta a introdução que permite identificar o tema, sua problematização, objetivos e estrutura dos capítulos; o capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica com informações básicas encontradas na literatura sobre aspectos diretamente relacionados ao tema; o capítulo 3 apresenta materiais e métodos, descreve os materiais iniciais que foram utilizados para a preparação do compósito e o procedimento experimental utilizado para a realização deste trabalho, neste procedimento são detalhados todos os experimentos realizados seus objetivos bem como a metodologia para caracterização das amostras; o capítulo 4 são apresentados os resultados e discussão relacionados ao capítulo anterior e o capítulo 5 apresenta as conclusões e recomendações para futuros trabalhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Estado da arte

Segundo os autores Marcondes (1990), Exner (1979) e Yih (1979), em 1920 ocorreu o marco para o desenvolvimento do metal duro sinterizado quando K. Schröeter e F. Skaupy preparam uma mistura de WC-6%pCo, compactaram e sinterizaram acima da temperatura eutética, e em 1923 esta liga foi patenteada por uma empresa alemã de nome Osram. Posteriormente a Krrupp comprou a patente e desenvolveu o material para ferramenta de corte para substituir com vantagem os aços rápidos. Segundo Sprigss (1995), em 1929 foi observado que o refinamento de grão de WC influenciava nas propriedades do metal duro aumentando a sua dureza e mantendo a tenacidade.

Segundo Shubert et al. (1994) e Zhu et al. (1994) a tecnologia dos pós tem buscado o desenvolvimento da produção de pós de metais refratários e metal duro com estrutura nano cristalina como meio de desenvolver produtos sinterizados com estrutura de micro-grão. Esta tecnologia tem na etapa de sinterização sua fase mais importante, uma vez que os parâmetros deste processo são os principais responsáveis pela microestrutura final do material. A sinterização pode ser descrita como um processo pelo o qual partículas intimamente ligadas em contacto (compactado de pós), unem-se quando aquecidos a uma temperatura na ordem de 70% da temperatura de fusão. A força motriz responsável pelo processo tem origem na energia livre superficial do compactado poroso, que decresce com o decorrer da densificação, através da eliminação da interface sólido-vapor e o surgimento de interfaces sólido-sólido. Durante o processo o compactado experimenta mudanças na geometria da porosidade, retração volumétrica, formação de contornos de grão e crescimento de pescoços de união inter-partículas no sentido de fechar a porosidade.

Segundo Shorokhold et al. (1972) os objetivos do estudo da sinterização é tentar entender o processo e descrever as propriedades do material em função dos parâmetros do processo. Pontos importantes do estudo da sinterização são: levantamento da evolução da microestrutura, modelos cálculos teóricos densificação e contração do material durante o processo. Especificamente no caso do metal duro (WC-Co) o crescimento de grão começa a ocorrer no início do ciclo de sinterização, mesmo a temperatura inferior aquela da formação da fase líquida. Esse crescimento de grão pode ser significativamente contido através de adição de inibidores de tipo TaC, VC, NbC, etc.

Entretanto a inibição efetiva deste crescimento deve também começar a ocorrer já durante o ciclo inicial da sinterização sólida, daí a importância de estudos desta natureza no sentido de controlar a microestrutura final do material.

Segundo Mccandlish, et al. (1996), os pós finos de Co e WC com tamanho de partícula na ordem de 30 μm podem ser produzidos através dos respectivos saias por tratamento de “spray drying” e aquecimento em atmosfera rica em carbono. Segundo Santhanam (1996), a principal classe de metal duro é constituída por WC-Co, consiste de duas fases, o carbetto de tungstênio de componente cerâmico e cobalto como metal aglomerante. Para aplicação em ferramenta de corte o conteúdo do cobalto varia de 3 a 13% em peso e para construção pode ir até 30%. O tamanho médio de grão varia de submicron até aproximadamente 30 μm . Em termos de dureza existem outros materiais que concorrem com o metal duro como as cerâmicas óxidas e nitrídicas, diamantes policristalinos e nitreto cúbico de boro policristalinos, porém devido a sua baixa tenacidade são usados apenas para trabalhos específicos. Como regra geral os materiais de maior dureza são mais frágeis. O metal duro (WC-Co) é o que mais se ajusta combinando dureza e tenacidade. A outra vantagem do metal duro em relação a outros materiais, é que suas propriedades podem ser facilmente ajustáveis variando a sua composição. A solubilidade do WC no cobalto é o principal responsável pela sua versatilidade e propriedades. A figura 1 mostra diversas classes de metais duros, classificados, quanto a dureza e resistência a fratura, segundo Clark, et al. (1998). O material de corte ideal é aquele que possui simultaneamente alta dureza e tenacidade.

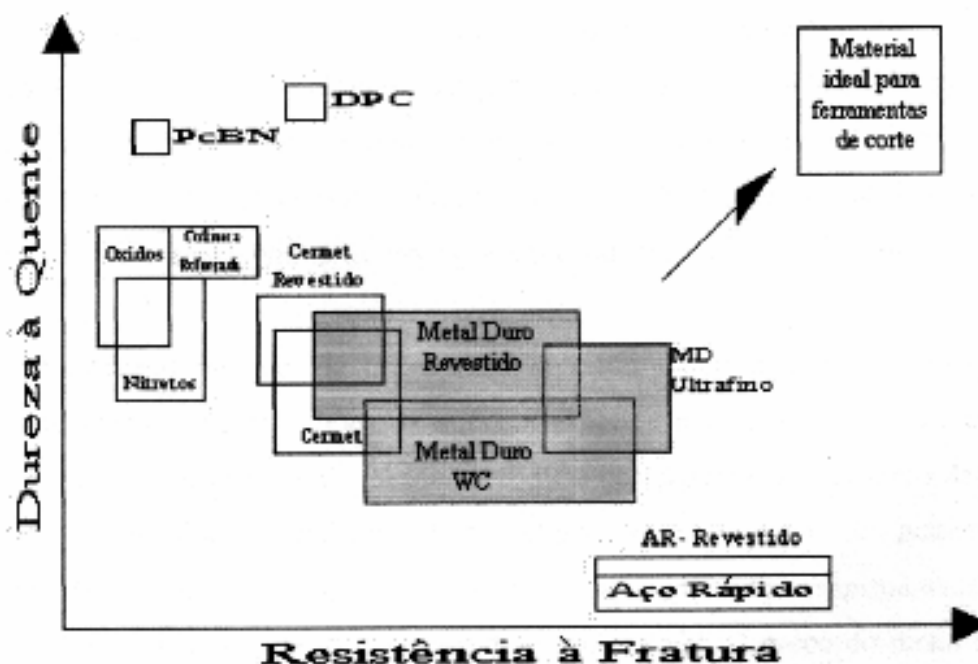


Figura 1. Dureza e resistência à fratura para alguns metais duros, (Clark, et al (1998)).

Em 1995, o mercado mundial de metal duro, aplicado em ferramentas de corte, foi de US\$ 9 bilhões de dólares o que corresponde a uma produção de 23.000 toneladas, segundo Klocke, et al. (1997). Dessa produção 59% corresponde ao consumo destinado à usinagem de materiais metálicos, 15,6% para a mineração, a mesma percentagem para fabricação de peças de maquinas e 9,5% para a usinagem de materiais não metálicos (polímeros e madeira). O preço do metal duro é em media igual ao da prata. Para ferramentas especiais o preço dobra. O consumo brasileiro de metal duro é cerca de 3 g per capita, muito baixo em relação à dos Estados Unidos que é de 40 g. Segundo Kolaska, et al. (1991), O consumo do metal duro no mundo esta relacionado com o nível de industrialização de cada país.

2.2 Sistemas termodinâmicos do metal duro

As propriedades das ligas de metal duro dependem fortemente de sua microestrutura. Esta microestrutura consiste basicamente de uma matriz do metal aglomerante (Co) circunvizinha aos grãos da fase dura (WC). Qualquer outra fase além de WC e Co, tais como poros, impureza precipitação de carbono livre e fase-eta são indesejáveis, pois

deterioram as propriedades mecânicas do material. Uma vez que durante o processo de densificação deste material seus componentes interagem, devem-se conhecer quais são estas interações e seus resultados para dominar o método de fabricação do metal duro.

2.2.1 Diagrama ternário Co-C-W

Segundo Norton e Rautala (1952), a figura 2 mostra a isopletrica WC-xCo do diagrama de equilíbrio Co-C-W. Neste caso, 1320 °C é a temperatura de formação da fase líquida. O diagrama ternário dos componentes do metal duro é, contudo mais complexo do que o apresentado pela sua isopletrica. O carbeto de tungstênio usado é normalmente não estequiométrico, sendo comum à presença de carbono livre no pó original ou quando em adição para compensar a perda de carbono durante a sinterização. Portanto a análise do diagrama ternário Co-C-WC é mais recomendada.

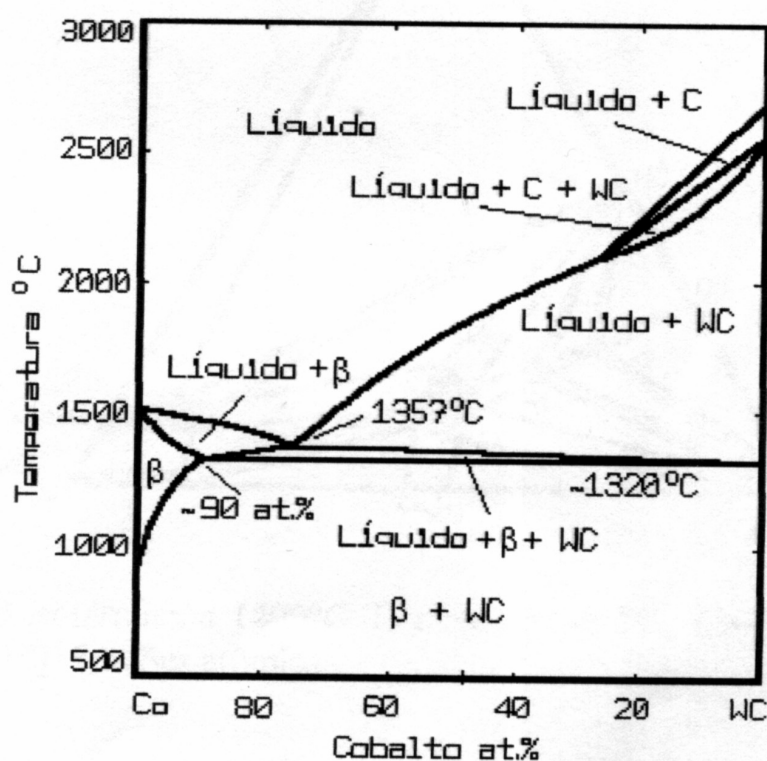


Figura 2. Diagrama de fase binário de WC-Co, (Norton e Rautala (1992))

A figura 3 mostra um corte isotérmico a 1400 °C do diagrama de fase de Co-W-C, é visto que o intervalo de duas fases em equilíbrio de WC-Co é bastante estreito e se torna mais estreito para composições mais pobres em Co. Isto significa que o controle do conteúdo de carbono na liga se torna mais crítico para ligas pobres em cobalto.

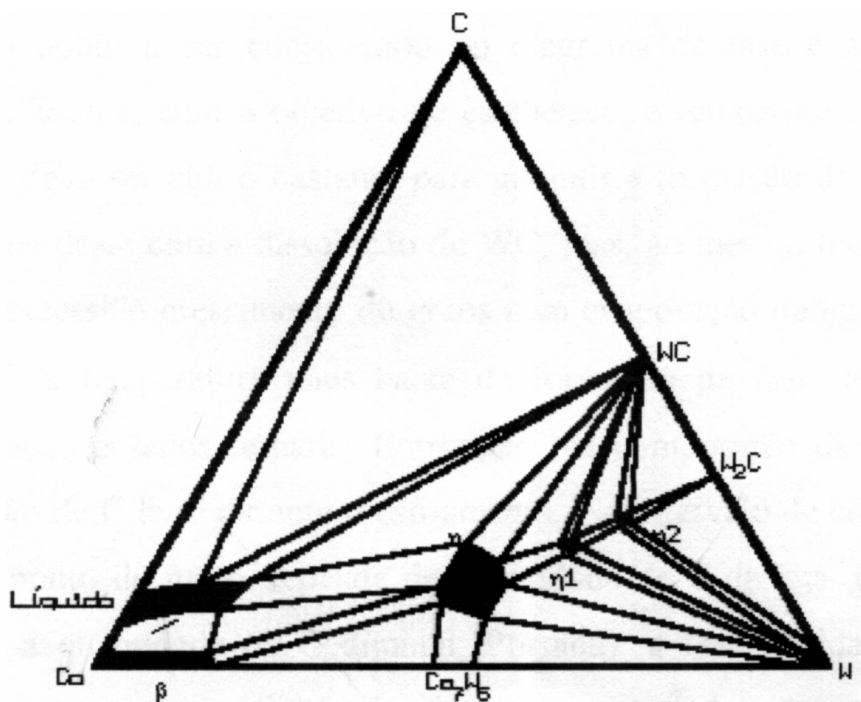


Figura 3. Secção isométrica a 1400 °C do diagrama de fase de WC-Co, (Norton e Rautala (1992)).

Conteúdos de carbono acima ou abaixo dos limites do intervalo de equilíbrio de duas fases conduzem à precipitação de carbono livre ou de carbetos-eta respectivamente. Segundo Rautala et al. (1952) e Akesson (1978), três carbetos complexos estão presentes neste sistema ternário: η -(WCo)₆C, η_1 -(WCo)₁₂C e η_2 -(WCo)₂C. Upadhyaya, et al. (1998) e Prakash (1993), afirmam que a solubilidade de carbeto de tungstênio no ligante é apontada como um dos fatores responsáveis pela boa sinterabilidade do sistema carbeto de tungstênio-metal ligante. Quanto maior for a solubilidade do tungstênio e carbono no metal ligante, melhor será a sinterabilidade do sistema. Estes autores encontraram resultados diferentes para a solubilidade do carbeto de tungstênio nos vários metais ligantes. A solubilidade de carbeto de tungstênio no cobalto é apontada como sendo 22p% a 1250 °C, Prakash (1993) e entre 10 a 22p% na temperatura eutética, ou seja, 1320 °C, Upadhyaya et al. (1998). Entretanto a solubilidade de carbeto de tungstênio depende da

quantidade de carbono na liga. Quanto maior é a quantidade de carbono dissolvido no ligante menor será a quantidade de tungstênio dissolvido, e vice versa. Tracey (1992), afirma que a quantidade de tungstênio dissolvido no cobalto em 1250⁰C varia de 0 a 15p%, dependendo do nível de carbono.

Para o carbono, a quantidade dissolvida varia de 0 a 0,2p%, onde o máximo corresponde ao mínimo valor de tungstênio dissolvido. Para os autores Upadhyaya et al (1998), Prakash (1993) e Tracey (1992) a quantidade de tungstênio e carbono retidos em solução no ligante depois do resfriamento é considerada importante para as propriedades mecânicas da fase ligante e depende da taxa de resfriamento. É relatado que 22p% de carbeto de tungstênio podem estar presentes em temperatura ambiente depois que o cobalto a 1600⁰C é resfriado com água. Para uma liga sinterizada a 1280⁰C e lentamente esfriada, apenas 3p%WC foi encontrado. Em ambos os casos, nenhuma informação com relação ao nível de carbono foi citado.

Outro ponto a ser considerado no diagrama de fase é a temperatura de formação da fase líquida, para se estabelecer a temperatura de sinterização. Esta temperatura deve ser alta o suficiente para garantir que toda a fase Co se transforme em líquido aumentando o seu volume com a dissolução de carbeto de tungstênio, mas ao mesmo tempo, não tão alta para não causar excessivo crescimento de grão nem evaporação de ligante. No sistema ternário Co-C-W, a temperatura mais baixa de formação da fase líquida é 1275⁰C devido a uma reação eutética ternária. Entretanto na composição da eutética ternária ocorre precipitação de carbono livre durante o esfriamento. No intervalo de equilíbrio das duas fases WC-Co o ponto de fusão depende da quantidade de carbono da liga. Esta temperatura aumenta quando a quantidade de carbono diminui. Portanto, a fase líquida não é formada de uma vez só, mas num intervalo de temperatura. A temperatura em que a formação da fase líquida se completa também aumenta com a diminuição da quantidade de carbono. A figura 4 mostra um corte isopletrico em WC-6%pCo.

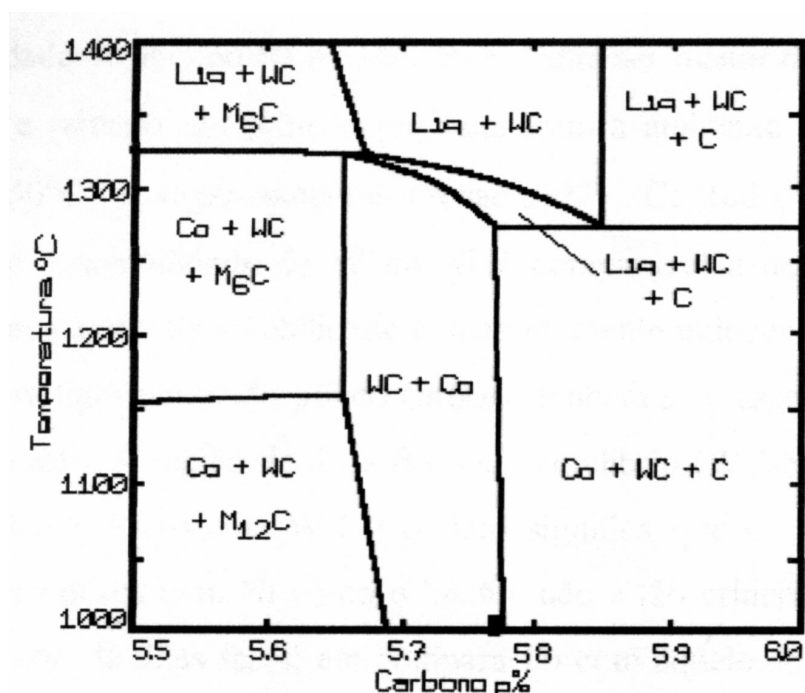


Figura 4. Corte isopleético do diagrama de fase do sistema Co-C-W para 6%pCo, o ponto preto sobre o eixo horizontal indica a quantidade estequiométrica do carbono, (Akesson (1978)).

2.3 Molhabilidade

As propriedades da interface sólido-líquido influenciam significativamente a sinterização de sistemas de vários componentes. A mais importante dessas propriedades é a molhabilidade, que está intimamente relacionada com a energia livre interfacial (γ) das interfaces entre as fases sólidas e vapor.

A molhabilidade de um líquido, em um determinado substrato sólido, pode ser expressa em termos de ângulo de contacto das linhas do substrato e da linha de contorno a cota do líquido, como esquematizado na figura 5. A equação de Young (1805) e Dupré (1869) é usada geralmente, quando se trata com experimentos de molhamento de um substrato sólido, por um líquido, em condições de equilíbrio termodinâmico.

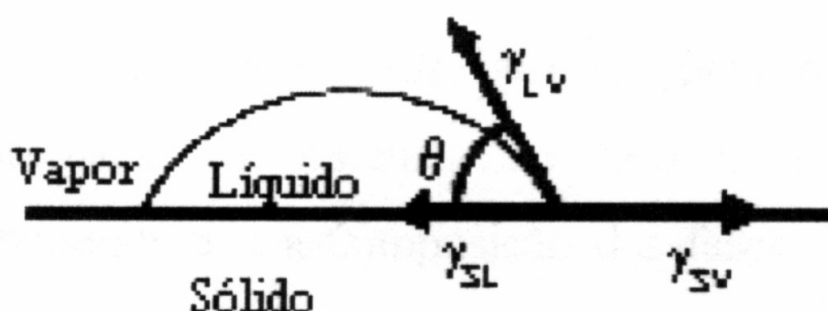


Figura 5. Esquema da molhabilidade e do balanço de energia numa gota de líquido sobre a superfície de um sólido (ângulo de contato).

A equação I relaciona o ângulo de contacto com as energias das interfaces sólido/líquido, sólido/vapor e líquido/vapor.

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos(\Theta) = 0 \quad (1)$$

Onde: γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são as energias livres interfaciais das superfícies sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor e Θ é o ângulo de contato. Quanto menor for o ângulo de contato melhor será a molhabilidade do sistema líquido-sólido.

No caso específico em que duas partículas estão em contacto na presença de uma fase líquida, que é o caso mais semelhante de sinterização em fase líquida o uso do ângulo diedral, como definido na figura 6, é mais adequada como indicador da molhabilidade. Quanto menor o ângulo diedral, melhor a sinterabilidade e maior também será a presença do líquido entre as partículas. A equação 2 relaciona as energias interfaciais e o ângulo diedral.

$$2 \gamma_{SL} \cos(\Phi/2) = \gamma_{SS} \quad (2)$$

Onde: γ_{SL} e γ_{SS} são as energias das interfaces sólido-líquido e sólido-sólido e Φ é o ângulo diedral. As equações dos ângulos de contato e diedral são válidas somente nas condições de equilíbrio termodinâmico.

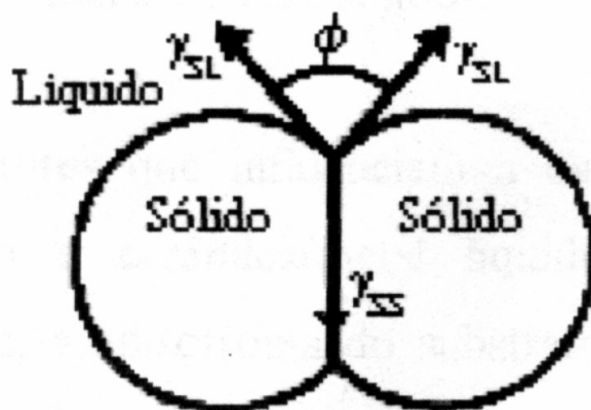


Figura 6. Esquema da molhabilidade de um líquido envolvendo duas partículas sólidas, (ângulo diedral).

Gurland, et al (1952) e Ramqvist (1965) mediram o ângulo de contacto do cobalto líquido sobre WC a 1420 °C em atmosfera de hidrogênio e concluíram que o cobalto se espalha livremente sobre a superfície de WC. Relataram então que o ângulo de contato é igual a zero. Segundo Bailey, et al (1966) e Wray (1976), medidas de ângulo diedral são usadas para determinar valores de energias interfaciais. Entretanto essas medidas podem ser usadas somente em sistemas isotrópicos.

Segundo Humenik, et al. (1956), Parikh, et al (1957), Stikels, et al. (1964), Whalen, et al. (1967), Wray (1976) e Exner, et al. (1979), a molhabilidade pode ser um dos fatores determinantes para a sinterabilidade de um sistema na sinterização por fase líquida. Para se atingir densidade total é necessário que se elimine a interface sólido-vapor. Isto pode ser conseguido através do espalhamento da fase líquida e do rearranjo das partículas, movidas pela força de capilaridade. O processo de espalhamento e rearranjo de partículas pode ocorrer sem a presença de líquido. Neste caso, a fase sólida desempenharia o papel do líquido.

A equação de Young-Dupre mostra que a molhabilidade depende das energias livres interfaciais (entalpia e entropia) não somente da interface substrato-líquido, mas também das interfaces do líquido e do sólido com a fase vapor. A equação de Young-Dupre sugere que, quanto maior a energia interfacial substrato-vapor, ou seja, quando mais estável for o substrato, melhor será a molhabilidade (menor ângulo de contato), desde que o líquido seja

o mesmo. Esta conclusão não é necessariamente verdadeira, pois a energia da interface sólido-líquido deve ser também analisada. Várias pesquisas têm sido feitas para explicar a molhabilidade de metais principalmente os do grupo do ferro, sobre os carbeto dos grupos IV, V e VI. Ramqvist (1965) determinou o ângulo de contato da fase líquida de diferentes metais e ligas metálicas sobre carbeto simples, mistos e não estequiométricos. Ele relacionou a molhabilidade com a estabilidade dos carbeto através dos seus calores de formação e encontrou que, quanto mais estável o carbeto pior é a molhabilidade. Concluiu então que a energia livre interfacial líquido-sólido mais estável é o de menor molhabilidade. Concluiu, assim, que a energia livre interfacial da fase sólido-líquido é o principal fator determinante da molhabilidade.

Eustathopoulos (1983) fez uma revisão dos fatores que influenciam a energia interfacial de sistemas do tipo metal-metal-líquido e cerâmica-metal-líquido. A temperatura e a composição das fases sólido e líquido, a anisotropia do substrato e a adsorção preferencial de alguns componentes na interface são exemplos de fatores determinantes da molhabilidade. A solubilidade é outro fator apontado por Eustathopoulos. Ele observa que sistemas com alta solubilidade mútua exibem também baixo ângulo de contato. A solubilidade é uma medida da afinidade entre os componentes, o que implica em baixa energia interfacial.

Deste modo, é natural esperar que sistemas com solubilidade de apenas um dos componentes, tais como WC-Co, WC-Ni e WC-Fe também possuam baixo ângulo de contato. Humenik et al. (1956), e Whalen et al. (1967), também concordaram a respeito da relação entre solubilidade e molhabilidade da forma relatada por Eustathopoulos. Segundo Newmann (1978), a medição do ângulo de contacto deve ser feita tomando-se extremo cuidado com as irregularidades superficiais do substrato, pois estas podem alterar significativamente o valor dos ângulos para mais ou para menos.

Os ângulos de contato nos sistemas WC-Co, WC-Ni e WC-Fe são reportados como zero por Ramqvist (1965) e Goretzki et al. (1971). Segundo Gurland (1977), para um sistema do tipo WC-Co o ângulo diedral pode não ter um único valor, no entanto há controvérsia. Na verdade para materiais anisotrópicos como o WC, o ângulo diedral dependeria das faces das partículas que estão em contato. Encontram-se na literatura referências a respeito da existência ou não de uma camada de cobalto entre as partículas de carbeto. Isto pode ser consequência desta anisotropia.

Quando existir uma película de cobalto entre as partículas, o ângulo diedral é zero, caso contrário, o ângulo diedral é diferente de zero.

2.4 Comportamento da contração

Segundo Leitner (1992), o início do processo de contração está diretamente relacionado com a existência de uma superfície de WC limpa sem a existência de camada óxida sobre a superfície das partículas de WC. A figura 7 mostra curvas de contração de diversos tipos de metal duro (WC-Co com 6, 9,5, e 20%pCo) e (WC-TiC-Co) com 7%pCo). Para ligas de WC-Co, a contração começa aproximadamente em 900 °C, com diferenças dependendo da quantidade ligante, porém a contração do WC-TiC começa somente a partir de 1100 °C. A figura 8 apresenta a derivada temporal das curvas de contração mostradas na figura 7 que representam a velocidade de contração. A ocorrência de vários picos de máximo da velocidade de contração indica a sobreposição de diversos mecanismos de sinterização. Em temperaturas baixas os processos difusivos controlam a sinterização. Entretanto, em temperaturas mais elevadas onde a velocidade de contração atinge os mais altos valores, o transporte de material ocorre por mecanismos de transporte coletivo.

Provavelmente um destes mecanismos, o deslizamento de partículas umas sobre as outras é facilitado pela existência de filmes superficiais viscosos. O deslocamento ocorre até que as partículas assumem posições energeticamente mais favoráveis.

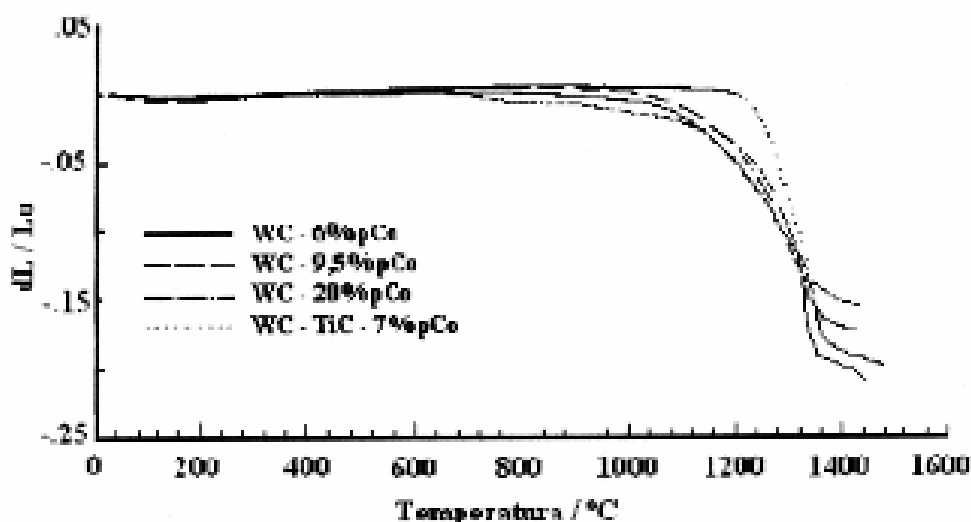


Figura 7. Curvas de contração em sinterização de ligas de metal duro, (Exner (1979)).

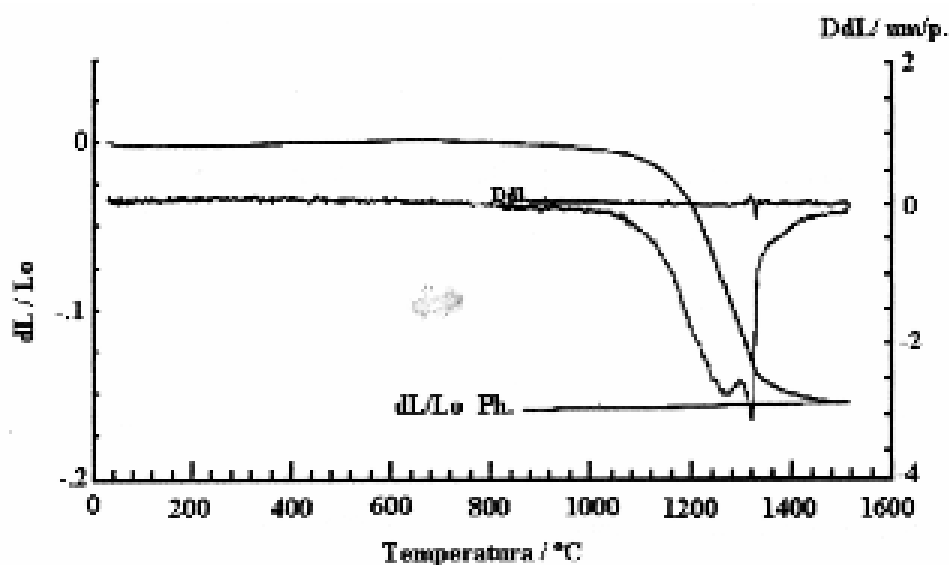


Figura 8. Contração e velocidade de contração para WC-6%pCo, (Exner (1992)).

2.4.1.1 Formação da fase líquida

Segundo Price et al. (1938), a densificação, via fase líquida, é caracterizada pela presença de um líquido durante o processo. A quantidade de sólido dissolvido no líquido e o volume da fase líquida são importantes parâmetros da sinterização. A sinterização é um processo usado para densificar materiais como ligas de metal duro.

Leitner (1992) apresenta curvas de DSC e dilatometria onde se verifica que a provável temperatura de formação da fase líquida eutética na liga WC-6%pCo é em torno de 1350 °C. A curva de dilatometria da figura 9 mostra que, antes da formação da fase líquida, ocorre à maior parte da densificação da estrutura. Isto é surpreendente para um sistema considerado tipicamente sinterizado por fase líquida.

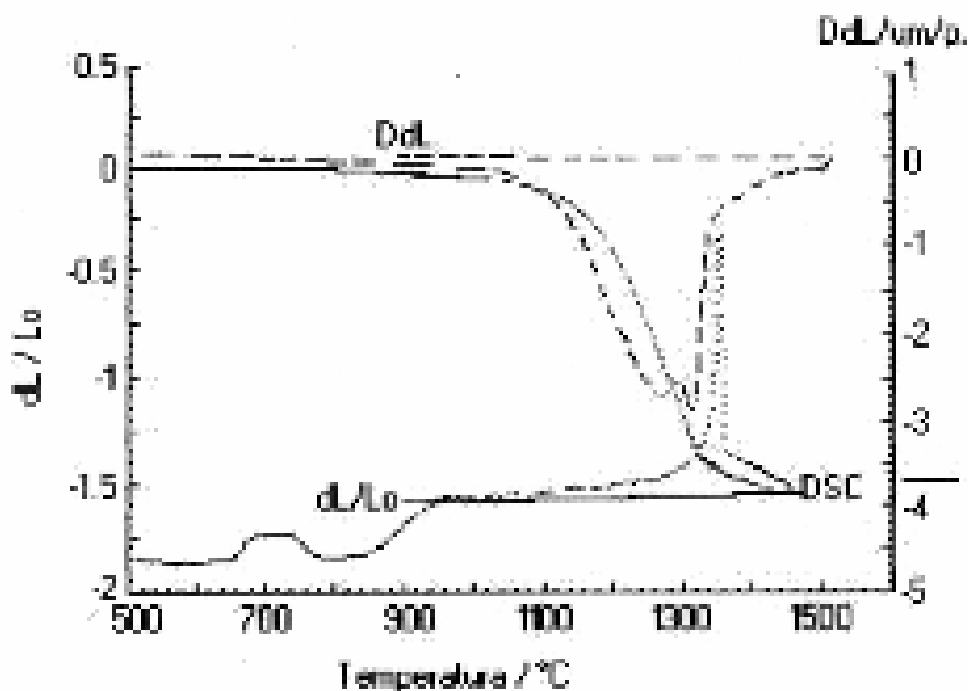


Figura 9. Comportamento da densificação e formação da fase líquida em liga de WC-6%pCo, (Leitner (1992)).

2.4.1.2 Balanço de carbono

A evolução da saída de gases, oriundos da decomposição dos agentes lubrificantes orgânicos e da redução dos óxidos superficiais, leva a um distúrbio do balanço de carbono no metal duro. Estudos de Leitner (1992) e Shuler (1993) sobre espectrometria de massa dos gases produzidos nas reações identificam os gases evoluídos na temperatura em que são formados. A figura 10 mostra a distribuição da intensidade em função da temperatura para espécies químicas com número m12 (carbono), m28 (monóxido de carbono) e m44 (dióxido de carbono). Por exemplo, uma liberação de CO₂ acontece em 400 °C devido a quebra do agente orgânico polietileno glicol e outra em 700 °C, através da redução de impurezas óxidas que estão depositadas na superfície dos carbetos.

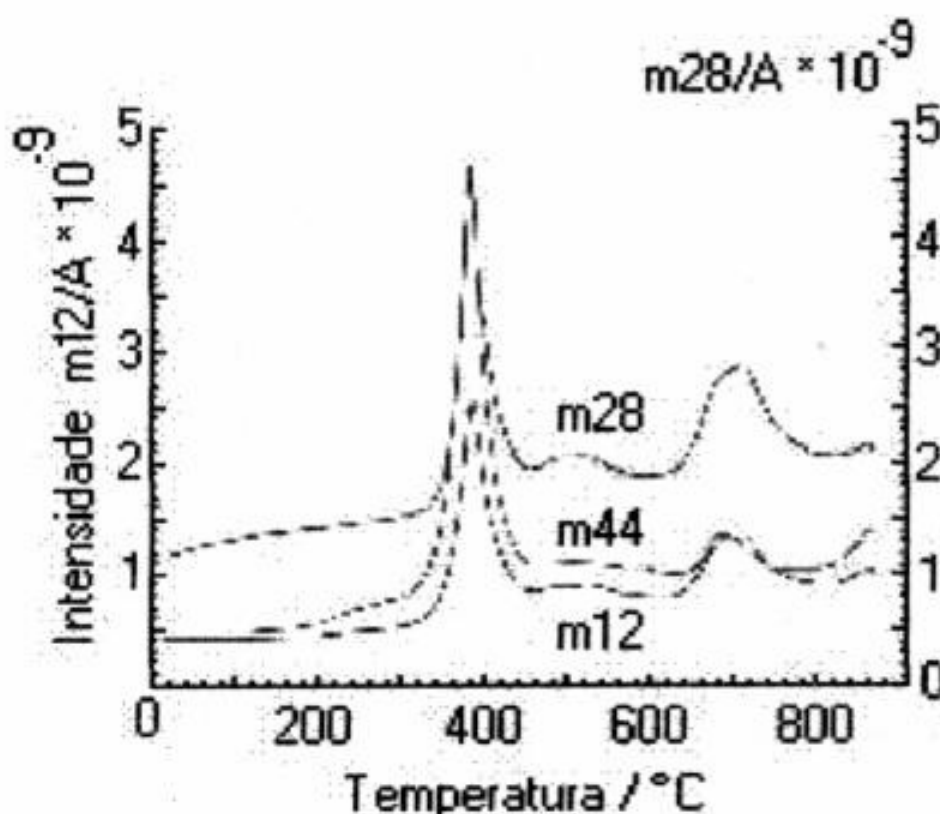


Figura 10. Espectrometria de massa de WC-6%pCo com PEG para monóxido de carbono, dióxido de carbono e carbono, taxa de aquecimento 10 °C / min com atmosfera de argônio, (Leitner (1992)).

A distribuição de intensidades para espécies químicas carbono-hidrogênio, com número de massa maior são mostrados na figura 11. Os diversos produtos de reação analisados apresentam diferentes concentrações de CO e CO₂, metano, etilenos e dioxanos, além de outros compostos contendo hidrogênio e carbono. Outras informações adicionais são dadas através da espectroscopia-IV com acompanhamento aberto da liga WC-6%pCo como mostrado na figura 12. Jaenicke-Röbler et al. (1997) e Leitner (1992), relatam que neste ponto se deve observar o significado destes resultados com relação a questões ambientais, uma vez que mudando-se as condições tecnológicas, por exemplo, no regime de temperatura-tempo no processo de sinterização, ou modificando o tipo de agente orgânico utilizado, pode-se melhorar a qualidade dos produtos de degaseificação no tocante aos problemas que eles causam ao meio ambiente.

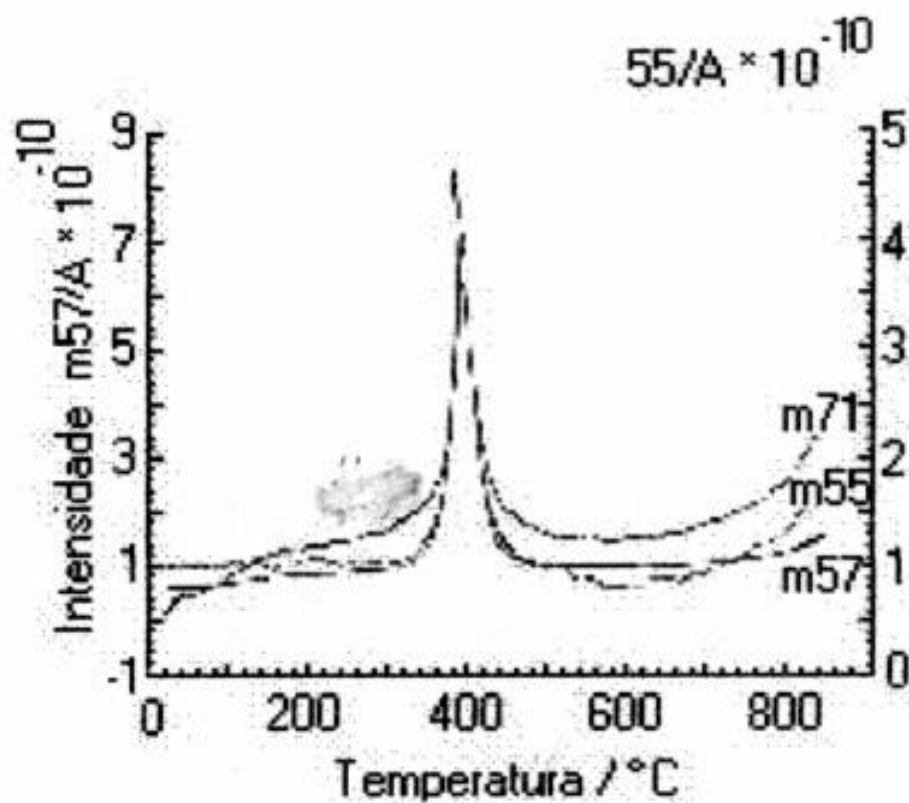


Figura 11. Espectrometria de massa para materiais do tipo carbono e hidrogênio devido a quebra térmica do PEG em WC-6%pCo, taxa de aquecimento 10 °C / min com atmosfera de argônio, (Leitner (1992))

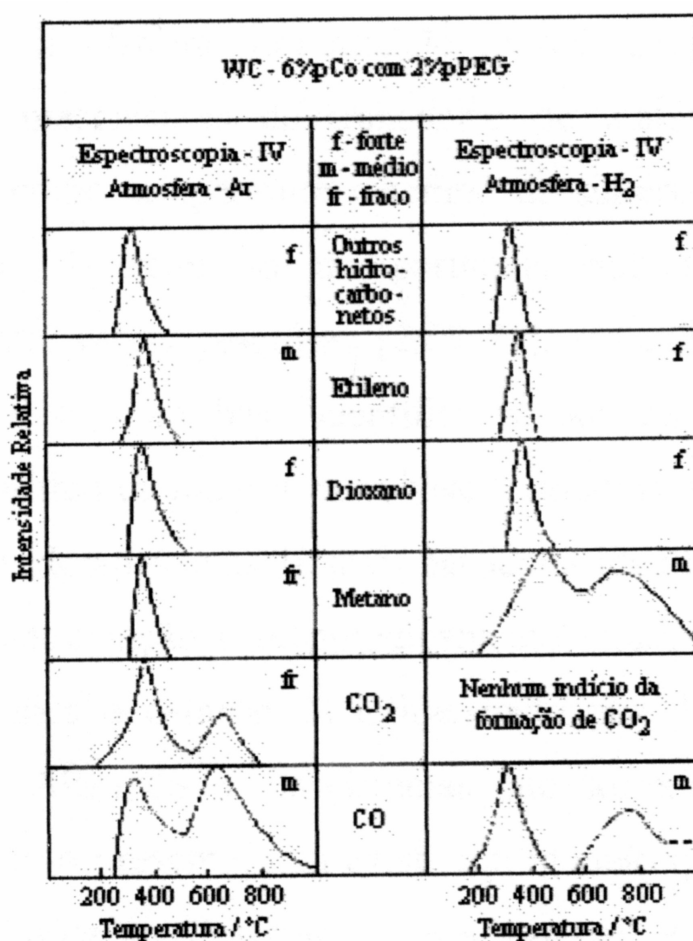


Figura 12. Análises espectroscópicas de intensidades relativas dos produtos de quebra do polietileno glicol em WC-6%pCo, (Leitner (1992)).

2.5 Sinterização

Segundo German (1994), uma das etapas da metalurgia do pó é a sinterização. Trata-se de um processo termodinâmico de não equilíbrio e irreversível onde o compactado adquire uma estrutura sólida. A força motriz deste processo é a diminuição da energia livre superficial específica das partículas. Isto ocorre através da formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços interpartículas na sinterização por fase sólida, ou através do espalhamento de uma fase líquida na estrutura, sinterização por fase líquida. Ambos os casos levam a densificação do sistema.

A formação dos contornos de grãos e o crescimento dos pescoços interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de material, onde normalmente processos difusivos

atômicos estão ativados termicamente. German (1994), Coble (1961) e Kuczynski (1950) relataram que apesar do conhecimento tecnológico desse processo datar de tempos remotos da civilização, a sua complexidade ainda não permitiu a elaboração de uma teoria definitiva desse fenômeno. Com o objetivo de elaborar um modelo teórico, que descrevesse as relações fundamentais entre os mecanismos de transporte de material, durante o processo envolvendo parâmetros como: temperatura e tempo de sinterização, forma, geométrica, tamanho, distribuição de tamanho de partícula, superfície específica, energia superficial e densidade, várias pesquisas realizadas permitiram desenvolver, com base científica, a elaboração de um modelo que considere o estudo atomístico da matéria com base na termodinâmica. No desenvolvimento deste modelo, duas ou mais partículas são consideradas idênticas e de forma esférica. O processo de sinterização é tecnologicamente muito importante nas áreas de metalurgia do pó, cerâmica e catálise. É influenciado por diversos mecanismos que atuam simultaneamente. Além disso, os sistemas que sofrem sinterização são muito diversos. Dessa forma, até o presente, não existe um modelo qualitativo universalmente aceito que descreva o fenômeno. Portanto, o mais razoável é elaborar um modelo, para cada sistema a ser estudado. Dependendo do tipo de interação entre os componentes e as condições do processo, a sinterização de misturas de pó pode ser classificada em sinterização por fase sólida e líquida.

Segundo Lenel (1980) e German (1996) a sinterização por fase sólida é a sinterização que ocorre em temperatura abaixo do ponto de fusão dos materiais envolvidos, através do desenvolvimento dos contactos interfaciais, causados por forças capilares, enquanto que a sinterização por fase líquida é caracterizada pela presença de um líquido e a densificação ocorre através do espalhamento da fase líquida, seguida do rearranjo de partículas causado por forças capilares. A forma como estes mecanismos agem depende da natureza do sistema e das interações das fases presentes.

Segundo Upadhyaya (2000), é possível sinterizar metal duro a temperaturas mais baixas e obter maior densidade em relação a temperaturas atualmente usadas. O tempo de sinterização pode ser reduzido em 70%, sem nenhum detrimento das propriedades mecânicas para a classe de metal duro WC-8%pCo e WC-10%pCo, usando uma combinação entre taxa de aquecimento e retirada rápida da cera.

2.5.1 Sinterização por fase sólida do metal duro

Segundo Savitskil (1993) e Dawill (1950) as propriedades deste material compósito constituído por carbetos de tungstênio (WC) e cobalto (Co), dependem das forças constituintes, do estado de agregação das partículas de carbetos e das energias interfaciais. Os materiais constituintes do metal duro são relativamente pouco reativos. As reações que ocorrem durante a sinterização são a dissolução de tungstênio na fase ligante e a reação eutética ternária, carbetos de tungstênio mais metal igual a líquido. Ambas desenvolvem pequenas quantidades de energia. É possível que outras reações ocorram, levando a formação de outras fases como precipitado de carbono e carbetos complexos, porém elas são indesejáveis. Por isso não são consideradas na descrição do processo de sinterização. Entretanto, o processo de sinterização deve ser controlado para evitar que se formem tais fases.

Grande parte da literatura registra que os metais duros são sinterizados no estado líquido, entretanto, a contribuição da sinterização por fase sólida no processo global de densificação do metal duro é significativa, mas com pouca menção na literatura.

Porém a em 1250⁰C e no intervalo de 80 horas a densificação total pode ser atingida, segundo alguns autores. Na tentativa de explicar o precoce enrijecimento da estrutura no primeiro estágio da sinterização, estes pesquisadores recorrem à formação de um esqueleto rígido de carbetos de tungstênio. Este esqueleto seria formado devido à alta solubilidade do carbetos na camada de cobalto formada entre os grãos de WC é o início do processo de sinterização que ocorre entre 700 e 800⁰C através do espalhamento do cobalto sobre as partículas de carbetos. O carbetos é dissolvido parcialmente e átomos de tungstênio e de cobalto se difundem para regiões entre diferentes grãos de carbetos, onde se precipitam na superfície, dando origem a pontes de carbetos entre as partículas.

Segundo os mesmos autores neste estágio a estrutura ainda não sofre contração, de modo que a dilatométrica não pode ser usada para identificar este estágio inicial. A contração só vem ocorrer a 1150⁰C. A partir desta temperatura até a temperatura de formação da fase líquida do sistema, ocorre uma rápida mudança na curva dilatométrica, decorrente do aumento da velocidade de sinterização.

Segundo Milner et al. (1968) a obtenção de amostras sinterizadas em estado sólido com densidade, dureza e resistência à ruptura transversal comparáveis aquelas amostras sinterizadas em fase líquida, o tempo de sinterização é dez vezes maior do que aquele na

sinterização em fase líquida isto mostra a importância de se estudar a sinterização de metal duro nos estágios iniciais alcançados com este regime de sinterização. Meredith et al. (1976), Milner et al. (1972), Nelson et al (1972) e Bengtsson et al. (1973) e (1978), relataram que ocorre densificação antes da formação da fase líquida. Portanto, a sinterização por fase líquida não é o único mecanismo de densificação para as ligas de metal duro. Observa-se um aumento considerável na densificação de carbeto de tungstênio com pequena adição de cobalto, na temperatura abaixo da temperatura eutética.

Segundo Milner et al (1968), Nelson (1972) e Meredith (1976) no processo inicial de sinterização no estado sólido do metal duro com metal ligante como cobalto, processos difusivos de estado sólido são ativados, isto leva a uma quantidade considerável de densificação na presença de menos de 1% em volume de metal ligante. A presença de qualquer um destes metais ligantes induz o crescimento de faces de baixa energia nos grãos de carbeto de tungstênio que assumem a forma prismática. Ao mesmo tempo, os grãos de carbeto empacotam-se localmente em configurações mais compactas, fazendo que as faces menos energéticas dos grãos estejam em contacto. Pesquisas posteriores realizadas por Milner (1968), e Nelson (1972) indicaram a presença destes contornos de partículas de carbeto de tungstênio após dois minutos em regime de sinterização por fase líquida. Vários trabalhos realizados por Milner e colaboradores como: Meredith et al. (1976) e Nelson et al. (1971), (1972) trataram à sinterização do metal duro na fase sólida e líquida, variando a composição e o tamanho de grão. A partir destas pesquisas, os pesquisadores propuseram um modelo que descreve mais detalhadamente o processo de sinterização proposto por Dawill et al. (1950) e seguido posteriormente por Exner (1978) e Bock (1995).

2.5.2 Modelo de Milner

Baseando-se em experimentos dos autores Milner et al. (1968) e Meredith et al. (1976), o processo de sinterização, por fase sólida, dividi-se em três etapas, mencionadas a seguir: a) partido do compactado, as partículas de cobalto e de carbeto de tungstênio estão dispersas e em contacto uma com as outras, as partículas de cobalto estão rodeadas por partículas de carbeto de tungstênio, o cobalto começa a se espalhar sobre a superfície das partículas de carbeto de tungstênio conduzindo a formação e crescimento de pescoços interpartículas. Este estágio, de acordo com Exner (1978), pode ser observado a uma temperatura de 700 °C e a estrutura pode sofrer uma pequena contração; b) na etapa

seguinte, o cobalto continua se espalhando, formando uma camada fina, cobrindo as partículas de carbeto de tungstênio, que se movem no sentido de ocupar os vazios deixados pelas partículas de cobalto.

Um aglomerado de carbeto de tungstênio e cobalto é formado. Isto se repete em todo local onde existe uma partícula de cobalto. O movimento de partículas de carbeto de tungstênio, para a formação de aglomerados, causa também a formação de grandes poros. Este processo transforma a estrutura inicial em uma rede de aglomerados interconectados, formando o esqueleto contínuo por toda a parte da estrutura. Os aglomerados são densos, constituídos por partículas de carbeto de tungstênio, bem empacotadas, e separadas por camadas finas de cobalto.

Com o aumento da temperatura, a solubilidade de carbeto de tungstênio aumenta. Esta solução ativa o mecanismo de transporte de material por difusão através da fase ligante, o que transfere átomos de tungstênio e cobalto de planos cristalográficos de alta energia para superfícies com planos cristalográficos de baixa energia. Nesta etapa a estrutura sofre grande contração. A partir do momento em que a estrutura de aglomerados descrita na etapa anterior for formada, o processo de densificação se torna mais lento, devido á sinterização destes aglomerados, como se estes fossem grandes partículas. Geralmente, para a densificação total, longos períodos de sinterização são necessários. Esta etapa finaliza com a formação da fase líquida, que pode eliminar a porosidade residual, se a estrutura não estiver completamente densa. A figura 13 representa os estágios do processo de sinterização por fase sólida propostos por Milner et al (1968). Na sinterização por fase sólida, a formação e alargamento do contacto entre cobalto e carbeto é o resultado do transporte de material através de determinados caminhos cuja descrição é considerada a seguir.

2.5.3 Mecanismo de transporte de material

Segundo Milner et al. (1968) e Meredith (1976), o processo de densificação na fase sólida é decorrente do espalhamento do cobalto sobre as superfícies das partículas de carbeto de tungstênio, do rearranjo de partículas de carbeto de tungstênio, propiciando o encontro de superfícies de baixa energia destas partículas, e do transporte de material através da fase ligante. A solubilidade do carbeto de tungstênio no ligante é um dos responsáveis pela sinterabilidade deste sistema.

A força motora da sinterização é a minimização da energia livre superficial do conjunto de partículas. Isto se dá através da substituição das interfaces carbeto de tungstênio vapor pela razão carbeto de tungstênio cobalto e a redução da interface cobalto vapor pelo espalhamento sobre o carbeto de tungstênio e a eliminação da porosidade.

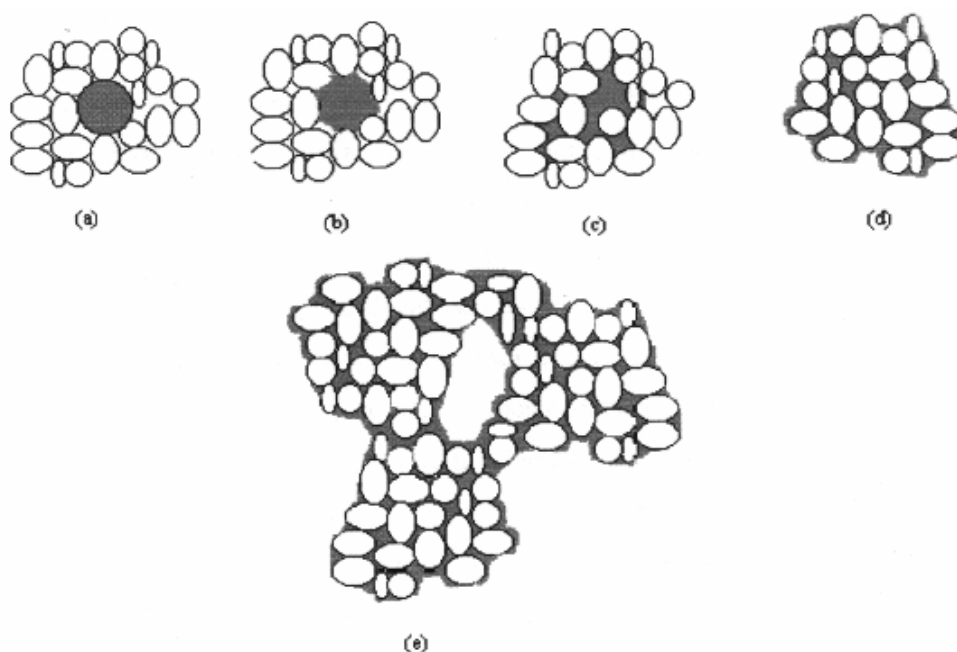


Figura 13. Representação dos estágios do estado sólido de sinterização de acordo com Milner e colaboradores: a) corpo prensado, b) formação de contatos, c) espalhamento do cobalto (estágio intermediário), d) formação de aglomerados de WC-Co (estágio intermediário), e) rede de aglomerados (estágio avançado), (Milner et al (1968)).

Ainda segundo Milner et al. (1968) a fase ligante desempenha um papel importante no processo de sinterização de metal duro, pois esta fase ligante se espalha sobre as partículas de carbeto de tungstênio devido à baixa energia interfacial do sistema carbeto de tungstênio e cobalto, ajudando na densificação dos aglomerados de carbeto de tungstênio e cobalto. Outra função do cobalto é dissolver o carbeto de tungstênio e servir de caminho de difusão para os átomos de tungstênio e carbono.

Segundo Schatt (1998), as forças capilares, que agem na área de contacto entre as partículas, geram uma alta concentração de discordâncias, na região próxima ao pescoço. O movimento destas discordâncias conduzidas por forças capilares transporta material com mais eficiência do que o mecanismo de difusão por vacâncias. Além disso, esta

região rica em defeitos tem viscosidade menor em relação à do interior da partícula, servindo assim como lubrificante para o rearranjo de partículas.

O carbetto de tungstênio desempenha um papel mais passivo, comparado ao do cobalto, no processo de sinterização. Em baixas temperaturas as partículas de carbetto de tungstênio são conduzidas pelo cobalto para formar aglomerados. Em altas temperaturas as mesmas se dissolvem no cobalto, muda de forma e tamanho e isto promove um melhor empacotamento da estrutura. Além disso, a formação de compactados entre partículas de carbetto de tungstênio pode acontecer. Neste caso, haverá um retardamento no processo de sinterização, devido à presença de grupos de partículas de carbetto de tungstênio ligadas, impedindo o rearranjo de partículas. Se as ligações das partículas de carbetto de tungstênio formarem um esqueleto, a contração da estrutura equivale à contração do esqueleto.

O rearranjo de partículas de carbetto de tungstênio é o mais efetivo transporte de material que resulta em densificação (em estado sólido ou líquido), a tal ponto que pode ser o único. Neste processo, as partículas de carbetto de tungstênio são conduzidas para posições mais próximas umas das outras e para os vazios deixados pelas partículas de cobalto, até serem bloqueadas por outras partículas de carbetto de tungstênio. O rearranjo tem origem no espalhamento do cobalto e nas forças capilares que agem na região de contacto carbetto de tungstênio e cobalto. Estas, por sua vez, dependem da energia livre interfacial, da quantidade de ligante e do ângulo de contacto entre carbetto de tungstênio e cobalto. A maneira como estas forças agem sobre as partículas depende não somente de sua intensidade e direção, mas também da geometria das partículas e de suas posições em relação às partículas da vizinhança. No caso de partículas não esféricas, forças de cisalhamento e torque estão presentes e promovem deslizamentos e rotação das partículas. Com isso, a estrutura adquire melhor empacotamento, atingindo assim um favorável equilíbrio termodinâmico.

2.6 Sinterização por fase líquida do metal duro

Segundo Bock (1995) e Eustathopoulos (1983) o metal duro é frequentemente mencionado na literatura como um material tipicamente sinterizado por fase líquida. No entanto, até 90% da densificação do sistema pode ocorrer antes do líquido se formar, como já mencionado por outros autores, mas a densificação depende das características dos pós e das condições de sinterização. Neste sentido, a sinterização por fase líquida deve ser

vista como um processo complementar de densificação, sendo responsável, em certas condições, pelo fechamento da porosidade residual.

Na sinterização por fase líquida, pode-se obter estruturas com densidades próximas ou iguais à densidade teórica em curtos intervalos de tempo, a partir do momento que surge o líquido, em comparação com o tempo requerido para densificar via sinterização em estado sólido. Junto com esta rápida densificação, este processo promove, também, uma homogeneização mais rápida das fases e mudanças estruturas com respeito ao crescimento de grão, distribuição de tamanho de grão e forma de partícula. Segundo Da Silva (1996), Lee (1994) e German (1985), as propriedades mecânicas também variarem com estas rápidas transformações estruturais.

2.6.1 Estágios de sinterização por fase líquida

Segundo Lenel (1948), Kingery (1959) e Norton (1952) estudos realizados sobre sinterização por fase líquida mostraram que para a densificação completa é necessária uma quantidade apreciável de líquido, uma solubilidade do sólido no líquido. Baseados nestes estudos propôs-se um modelo para sinterização por fase líquida que ocorre em três estágios distintos: a) rearranjo de partículas; b) solução-reprecipitação e c) sinterização em estado sólido.

Segundo Canon (1953) e Hirschorn (1969) cabe ressaltar que durante o processo, estes mecanismos de sinterização atuam simultaneamente, porém ocorre predomínios de alguns mecanismos sobre os demais caracterizando cada estágio.

A figura 14 mostra um diagrama esquemático para os estágios característicos, exprimindo a relação do tempo de sinterização com a densificação do compacto, de acordo com os estágios de sinterização por fase líquida.

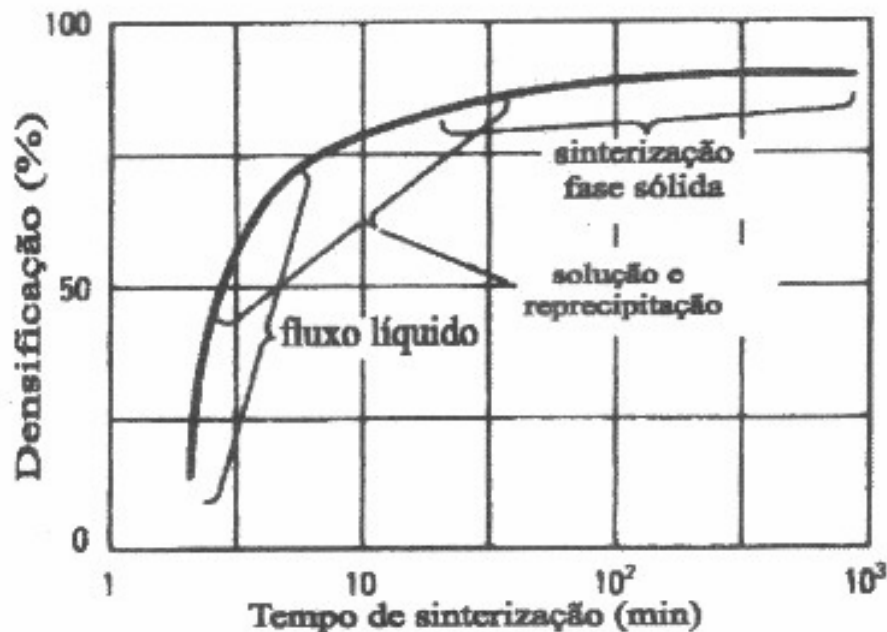


Figura 14. Estágios correspondentes a sinterização por fase líquida, (Okuyama (1997)).

Durante o primeiro estágio de sinterização (rearranjo ou fluxo líquido) o líquido é formado e a porosidade é reduzida pelo fluxo de líquido dentro dos poros e pelo rearranjo de partículas sólidas por deslizamento sobre as partículas vizinhas. Neste estágio, a quantidade de fase líquida é muito importante para o processo de densificação. Com uma quantidade suficiente de fase líquida a densidade teórica pode ser alcançada com o resultado apenas do processo de rearranjo. Segundo Canon e Lenel (1953), 25% do volume líquido é suficiente para densificar totalmente a estrutura já no primeiro estágio.

No entanto os cálculos feitos por Kingery (1959) mostram que, para uma densificação completa num sistema de partículas perfeitamente esféricas, a quantidade de líquido necessário é de 35% do volume. Quanto menor a quantidade de líquido, menor será a densificação. Neste caso, outros mecanismos de densificação são necessários para uma densificação completa.

Uma vez que o processo de rearranjo tenha sido completado, o processo de solução e reprecipitação predominará. Porém, este mecanismo só ocorre se a fase sólida for solúvel na fase líquida. Este mecanismo produz densificação através de crescimento de grão e através da mudança de forma das partículas. No segundo caso, pode ocorrer a chamada acomodação da forma da partícula. A região de contacto entre partículas vizinhas é achatada possibilitando a aproximação dos centros dessas partículas, melhorando a densificação.

Segundo Kingery (1959), o achatamento é explicado pela dissolução preferencial de material na área do contato. A ação das forças de contacto naquela região aumenta a solubilidade do sólido no líquido.

Com a continuação do processo de sinterização alcança-se o terceiro estágio em que domina o crescimento de grão e a sinterização da fase sólida na presença do líquido. As partículas sólidas em contacto podem sinterizar com a criação de pescoços. O ângulo de contacto que o líquido faz com o sólido influencia este processo. Esta sinterização das partículas resulta da formação do esqueleto sólido rígido. Nesta etapa de sinterização por fase sólida a velocidade de densificação é muito pequena, quando comparado com os processos anteriores.

2.6.1.1 Modelos teóricos dos estágios de sinterização por fase líquida

Segundo Gessinger (1973), Kingery (1959) e Cech (1963) dependendo das características de cada sistema, várias teorias têm sido propostas para explicar os três estágios de sinterização. Na figura 15 são esquematizadas as alterações sofridas por uma mistura de pós durante os estágios de sinterização por fase líquida. A maioria dos estudos de curvas de contração propõe teorias que relacionam a força entre os grãos com a densificação.

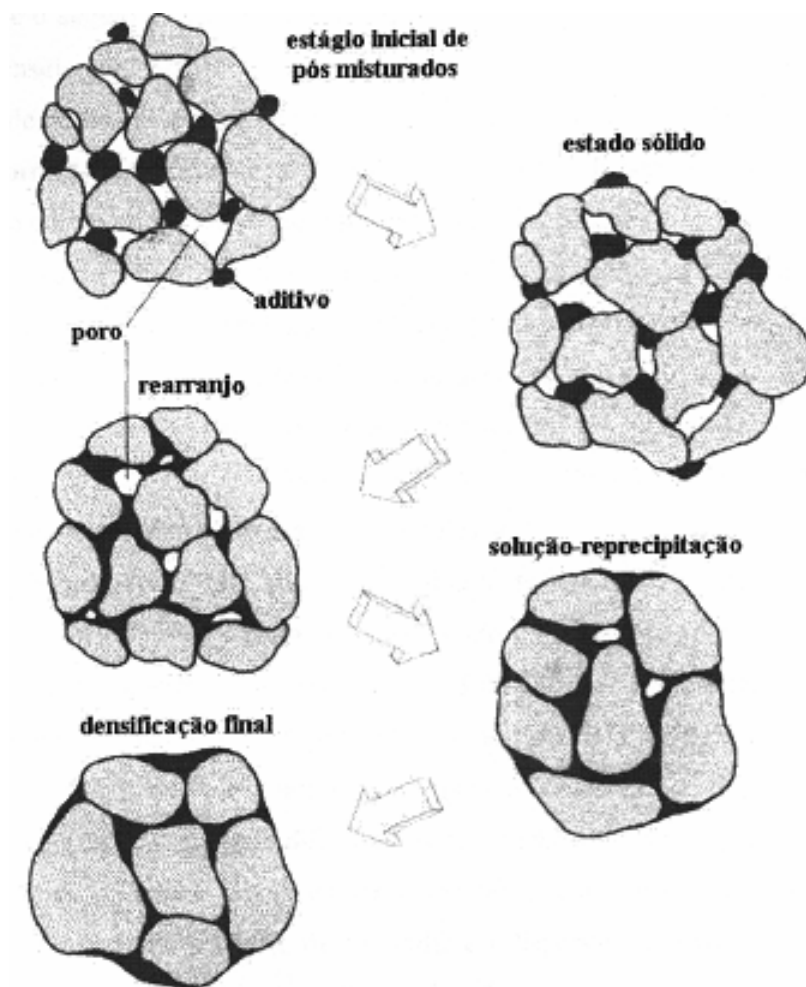


Figura 15. Esquemática dos estágios de sinterização envolvendo mistura de pós por fase líquida, (German (1997)).

2.6.2 Rearranjo de partículas

Segundo German (1985) e Lee (1994) o processo de sinterização por fase líquida começa com a formação de um líquido. O espalhamento desse líquido ao redor das partículas conduz ao rearranjo das partículas e a densificação da estrutura. Entretanto deve-se observar a molhabilidade do sistema sólido-líquido, pois ao invés de contração pode ocorrer expansão da estrutura. Se o ângulo de contacto do líquido for superior a 90° , a estrutura não sinteriza pois o líquido tende a sair da estrutura. No entanto se o ângulo de contato for inferior a 90° , ocorre à sinterização. A rapidez com que a densificação ocorre e o nível de densidade produzido pelo mecanismo de rearranjo de partículas também é dito por este ângulo, pois quanto menor o ângulo, mais rápido ocorrerá a densificação e mais

denso será. O ângulo de contacto é o fator que determina o grau de densificação ou a molhabilidade da estrutura.

Nos casos em que a molhabilidade do líquido sobre as partículas favorece a sinterização, o líquido se espalha e estabelece pontes, unindo partículas vizinhas. Esta ponte de líquido dá origem a forças de capilaridade entre as partículas. Forças estas cujas intensidades direções e sentido dependem fortemente do ângulo de contacto entre o líquido e o sólido, da energia interfacial líquido-vapor, do volume do líquido que forma as pontes e do tamanho e da forma das partículas.

O rearranjo das partículas é o resultado da ação das forças de capilaridade. Entretanto outros fatores devem ser levados em consideração, como por exemplo, a irregularidade da superfície das partículas e o movimento das partículas vizinhas. As irregularidades da superfície das partículas aumentam o número de contacto entre as partículas e cada ponto de contacto dá origem a novas pontes líquidas bem como representa pontos de atrito que dificultam o movimento. Portanto, partículas grandes e irregulares com superfícies ásperas inibem o rearranjo. Outro fator que desempenha um papel importante no rearranjo de partículas é a dispersão das partículas. Huppman et al. (1972), observaram que muitos pós moídos densificam melhor do que os mesmos pós somente misturados. Deve-se levar em conta que o próprio líquido age como lubrificante, diminuindo o atrito entre partículas e facilitando o seu movimento.

A forma das partículas em contacto determina ainda que tipo de ação a força de capilaridade imprimirá sobre as partículas. Ela pode ser uma força compressiva, cisalhante ou induzirá um torque. O efeito final é sempre o de produzir maior empacotamento das partículas, aumentando a densidade do material. Existem fatores que influenciam o rearranjo de partículas e, dependendo de seus valores podem favorecer ou dificultar o rearranjo. Eles são o volume líquido a forma da partícula, a irregularidade da superfície, o volume médio das partículas e o ângulo de contacto. Via de regra, maior o volume líquido mais difícil é o movimento das partículas.

Kingery (1959), Kaysser (1984) e German (1985) relatam que o mecanismo de rearranjo de partículas é dividido em dois estágios: o primeiro é o espalhamento do líquido pela porosidade e o molhamento das partículas, e o segundo estágio é a penetração pelo líquido das fronteiras de grão das partículas policristalinas e aglomerados duros. Isto pode provocar a desintegração destes aglomerados, que sofrem novo rearranjo, em busca de

uma configuração mais estável. Segundo Schatt et al (1987), o processo de desintegração de partículas policristalinas e aglomerados pode ser visto na sinterização de ligas de W-Ni, onde o ângulo de contacto é nulo.

Segundo Milner et al. (1968), Kaysser (1984), German (1985) e Schatt et al. (1987) relataram que o processo de rearranjo de partículas é capaz de provocar uma rápida contração da estrutura a qual é mostrada na mudança brusca da inclinação da curva dilatométrica. O tempo de espalhamento e molhamento é relatado como sendo da ordem de 1 segundo, mas o tempo total para o rearranjo completo é bem maior, podendo chegar até 10 minutos. Depois do espalhamento do líquido ocorre a contração, e os contornos de grão são infiltrados. As partículas são empurradas e a estrutura sofre uma leve expansão.

Kingery (1959) elaborou um modelo matemático para o mecanismo de rearranjo. Ele supôs que a massa de partículas e líquido se comportava como uma suspensão sob ação de uma força externa. Esta força era equivalente à força de capilaridade. O transporte de material acontece pelo fluxo de fluido, cuja dependência temporal é uma lei de potência com expoente próximo da unidade. Kingery (1959), estimou ainda que a estrutura pode atingir a densificação completa já no estágio de rearranjo de partículas, com a presença de líquido. Se a densificação total não for atingida neste estágio, outros mecanismos contribuirão para fechar completamente o resto dos poros. Em determinados casos quando a molhabilidade é favorável e existe líquido suficiente este mecanismo densifica totalmente a estrutura.

2.6.2.1 Solução-reprecipitação

O mecanismo de solução-reprecipitação ocorre simultaneamente com outros mecanismos de sinterização. A sua existência depende exclusivamente da solubilidade da fase sólida na fase líquida. Mas o seu efeito só predomina quando o mecanismo de rearranjo cessa. Este processo é o segundo que mais contribui para a densificação da estrutura. O mecanismo de solução-reprecipitação é também responsável pelo crescimento de grão. Neste processo, partículas menores são preferencialmente dissolvidas no ligante e, devido ao gradiente de concentração estabelecido no líquido, o material dissolvido difunde e precipita sobre as partículas maiores. As partículas maiores crescem e mudam de forma.

Segundo Kingery (1959) este mecanismo também contribuiria para o fechamento de poros de duas formas: a) deposição de material dissolvido nos pontos de contacto entre partículas, deslocando assim o líquido para dentro dos poros; b) fluxo viscoso do líquido e partículas para dentro dos poros. Este autor também é responsável por dar uma das primeiras explicações do efeito da acomodação da forma do grão sobre a densificação. De acordo com o mesmo autor a força de capilaridade que age nas pontes de líquido formadas nos pontos de contacto entre as partículas exerce uma pressão compressiva sobre as partículas. Esta pressão é responsável pelo surgimento de um gradiente do potencial químico na região de contacto. Isto causa a dissolução preferencial de material daquela região das partículas. O material dissolvido conduzido por um gradiente de concentração no líquido é transportado para regiões distantes do ponto de contato. O resultado desse processo é um achatamento na região de contacto e aproximação de centros de partículas devido á transferência de material, pois a forma das partículas é alterada.

Fisicamente, o mecanismo de solução-reprecipitação é constituído por dois passos: a) reação de superfície, representada pela dissolução de átomos de sólido no líquido e pela deposição dos átomos dissolvidos novamente sobre a superfície da fase sólida e b) difusão de átomos através do líquido desde os pontos de dissolução aos locais onde ocorre a precipitação. Estes processos se desenvolvem com velocidades diferentes. A taxa com que o mecanismo de solução-reprecipitação ocorre é determinada então pela etapa mais lenta.

German (1985) menciona que a medição da taxa de contração no estágio que predomina o mecanismo de solução-reprecipitação permiti identificar o passo de controle do processo de transferência de material. Basta obter a dependência temporal da contração. O expoente da lei de potência identifica a etapa mencionada. O problema prático deste tipo de processamento é isolar completamente a ação do mecanismo de solução-reprecipitação da ação dos demais mecanismos de sinterização, uma vez que são simultâneos. Isto explica os resultados conflitantes encontrados na literatura.

2.7 Sinterização no estado sólido na presença do líquido

Segundo Da Silva (1996), este mecanismo é responsável pela densificação final, quando os mecanismos anteriormente citados não conseguem densificar totalmente a estrutura. Ela envolve a formação de um esqueleto sólido contínuo por toda parte da estrutura e não mais permite o rearranjo de partículas.

A velocidade de densificação neste estágio é menor quando comparada com outros estágios porque é controlada pela contração do esqueleto. Quando o esqueleto contrai, significa que ainda existem poros para serem preenchidos. A formação do esqueleto sólido depende principalmente dos parâmetros como: ângulo diedral, densidade verde, solubilidade do sólido no líquido e quantidade de sólido na liga. Altos ângulos diedrais permitem extensivos contactos interpartículas que levam á formação do pescoço. A alta densidade verde significa também um grande número inicial de contacto entre as partículas. Isto contribui para a formação de contacto. A alta solubilidade está ligada a boa molhabilidade (baixo ângulo diedral). A alta solubilidade causa a formação dos pescoços. Portanto a alta solubilidade do sólido no líquido dificulta a ação do mecanismo de sinterização em estado sólido na presença do líquido. Caso a solubilidade seja nula, este mecanismo se torna insignificante. Este tipo de mecanismo de sinterização é similar á sinterização em estado sólido. O que muda é que agora há uma fase líquida substituindo a fase vapor. Isto implica em mudanças, pois a energia interfacial sólido-líquido deve ser levada em conta, ao invés da energia interfacial sólido-vapor.

2.8 Cinética de sinterização

Segundo Gomes (1995), a razão entre a área superficial e volume, ou peso de um sistema de partículas depende fundamentalmente da forma, do tamanho da partícula, da distribuição do tamanho de partícula e da rugosidade superficial das partículas. A energia livre superficial total do sistema de partículas é, portanto plausível considerando que a força motora do processo de sinterização tem origem na redução de área superficial específica, a qual produz a minimização de energia livre superficial total. Nos sólidos em geral a tensão superficial é anisotrópica, resultando que a condição de mínimo de energia livre superficial seria uma superfície de várias faces, com arestas e vértices. Entretanto em condições de temperatura suficientemente alta a anisotropia é diminuída tornando-se aproximadamente isotrópica. Nestas condições a configuração mais estável para a energia livre superficial é a superfície livre de poros ou rugosidades. No caso dos metais as temperaturas de sinterização são relativamente altas. Portanto é razoável considerar a isotropia tanto para a tensão superficial como para os coeficientes de difusão.

2.9 Algumas propriedades do metal duro

2.9.1 Densidade

A densidade é uma relação entre a massa por unidade de volume e tem como unidade (g/cm^3), é uma propriedade importante para o metal duro. A mesma pode ser medida através da relação da massa pelo volume (m/v) ou utilizando o método de Arquimedes por imersão em água. A figura 16 mostra a relação entre a densidade e a percentagem em peso de cobalto no compósito de WC-Co comercial.

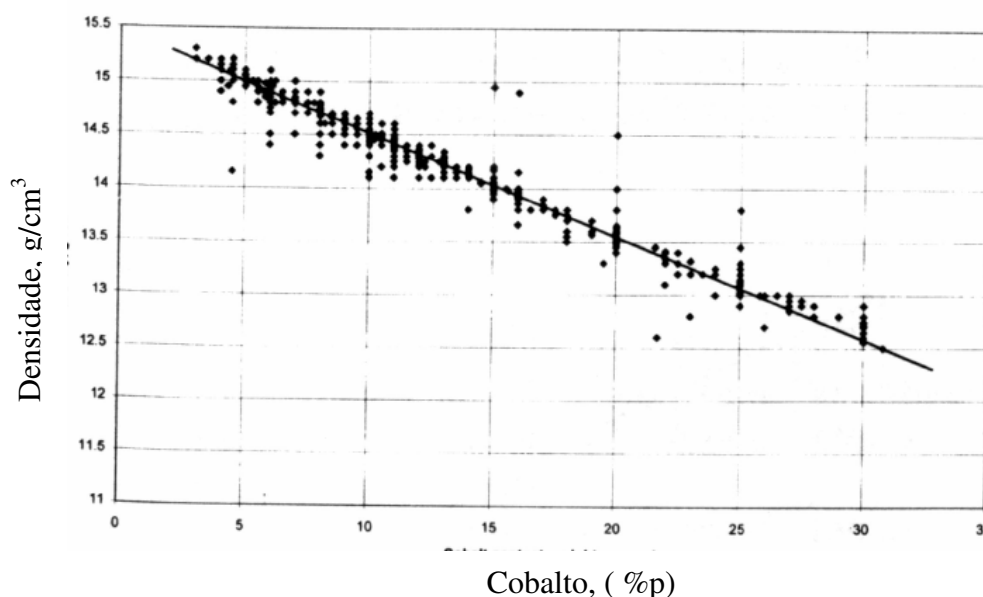


Figura 16. Densidade versus percentagem em peso de cobalto para o metal duro WC-Co comercial, (Brookes, (1998)).

Segundo Fang et al. (1993), a densidade de um compósito de WC-Co e a densidade de uma mistura mecânica de WC e Co como mostra a equação (7).

$$\rho = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{WC}} + \left(\frac{1}{\rho_{Co}} - \frac{1}{\rho_{WC}} \right) F_{Co}} \quad (7)$$

Onde: ρ = a densidade da liga, $\rho_{WC} = 15,63 \text{ g}/\text{cm}^3$ e $\rho_{Co} = 8,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ são densidades do carbeto de tungstênio e cobalto respectivamente, F_{Co} é a fração em peso do cobalto. $160F_{Co}$ ($\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$) = magnetização de saturação do compósito.

$$\sigma_{sc} = 160F_{Co} \quad (8)$$

Combinado às equações (7) e (8) e substituindo os dados temos:

$$\rho = \frac{1}{0,064 + 0,048 \left(\frac{\sigma_{sc}}{160} \right)} \quad (9)$$

2.9.2 Dureza

A dureza mede a resistência a indentação sob um penetrador de diamante que pode ser piramidal ou cônico na superfície do metal duro.

A dureza Vickers tem como unidade kilograma-força por milímetro quadrado (kgf/mm^2) e usa um indentador piramidal e a dureza Rockwell (HRA) usa um indentador cônico carga de 60 kgf. A dureza é uma das propriedades importantes dentro do processo de fabricação do metal duro. A figura 17 mostra a relação entre a dureza e a percentagem em peso de cobalto no composto de WC-Co comercial.

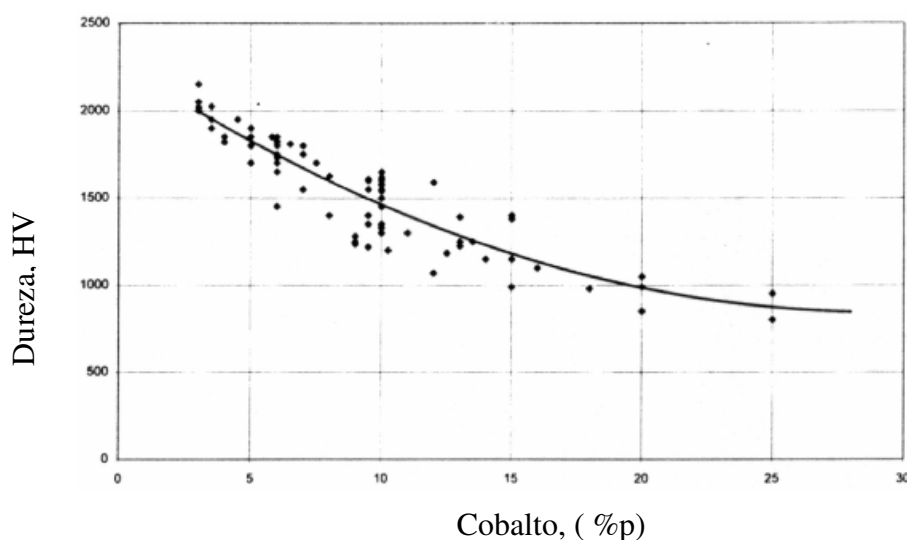


Figura 17. Dureza versus percentagem em peso de cobalto para o metal duro WC-Co comercial, (Brookes (1998)).

2.9.3 Magnetismo

2.9.3.1 Magnetização de saturação

A magnetização de saturação mede a polarização da saturação magnética específica. Para materiais ferromagnéticos é o máximo valor de indução magnética, quando colocados num campo magnético forte.

A magnetização de saturação depende largamente do elemento ferromagnético contido no metal duro (cobalto), da solubilidade do tungstênio na fase ligante o cobalto, bem como da presença da fase eta (η). A figura 18 mostra a relação entre a magnetização de saturação e a percentagem em peso de cobalto no compósito de WC-Co comercial.

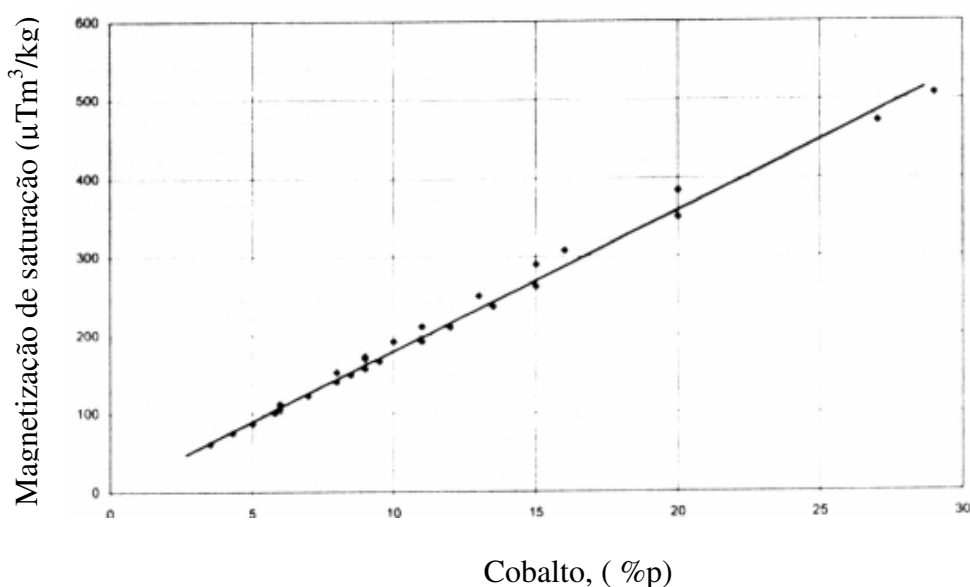


Figura 18. Magnetização de saturação versus percentagem em peso de cobalto para WC-Co comercial, (Brookes, (1998)).

Segundo Topié et al. (2006) a magnetização de saturação de um material ferromagnético como o cobalto é sensível a pureza do material e quando misturado com outros materiais não magnéticos, a magnetização de saturação decresce com o crescimento das impurezas, mas a magnetização de saturação da fase ligante é idêntica a do cobalto puro. A magnetização de saturação específica do cobalto puro é de 160 emu/g ou (gauss cm³/g) a do compósito WC-Co é de 157,7 emu/g, é o mais alto valor encontrado em WC-Co corresponde a 96% do cobalto puro.

O compósito WC-10%p.Co contém baixo nível de cobalto dissolvido no tungstênio e no carbono. Se a quantidade de carbono do WC da liga decresce, o carbono ligado a mistura torna-se rica na fase (C-Co) e conseqüentemente a magnetização de saturação da liga decresce. Será ilusório usar a magnetização de saturação para controlar o carbono nas situações em que a quantidade de cobalto no compósito não é conhecida. Quando há uma variação da quantidade de carbono na liga ocorre uma diminuição significativa da densidade e da magnetização de saturação.

A magnetização de saturação da liga WC-Co diminui com a redução do cobalto da liga como mostra a figura 20. As tensões características do metal duro WC-Co dependem significativamente da quantidade de cobalto. Isto pode ser quantitativamente determinado pela medição da magnetização de saturação. Quando o campo coercitivo excede a 100 A/cm a curva de magnetização de saturação para ligas de metal duro cresce.

Na desmagnetização do metal duro WC-Co, formas anisotrópicas orientam os vetores de magnetização ao longo do plano das placas. O campo aplicado domina o deslocamento das placas diminuindo o espaçamento entre elas na direção da magnetização. No campo de ≈ 100 A/cm o processo do domínio do deslocamento das paredes termina para uma pequena secção. Se o campo cresce, a magnetização também cresce em torno do vetor de magnetização na direção em que o campo orienta as placas, este plano é perpendicular a direção do campo. Conseqüentemente, a magnetização de saturação da liga pode ocorrer em campos de forma anisotrópica nos planos do cobalto.

A magnetização de saturação do compósito cresce linearmente com o decréscimo da percentagem em peso de cobalto. Quando a magnetização de saturação da liga é 78% ou menos do que a do cobalto puro, pode ocorrer à iniciação da fase η de transição. Um desvio na relação linear pode indicar que a amostra não está completamente magnetizada ou há presença de outras fases como a fase η ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) que é geralmente encontrado em caso de deficiência de carbono durante a sinterização. A razão é que a falta de carbono causa o excesso de átomos livres de tungstênio que se dissolvem na fase ligante do cobalto, que resulta no crescimento dos parâmetros estruturais do cobalto. Uma pequena mudança na interação dos átomos de cobalto, como o crescimento das distâncias interatômicas causam uma baixa magnetização de saturação na liga WC-Co.

Quando o conteúdo de carbono é excessivo com respeito à estequiométrica da composição da fase WC, alguns átomos de carbono dissolvem-se na fase ligante e podem influenciar nas propriedades magnéticas do cobalto.

Ainda não existem estudos conclusivos quanto à correta medição da magnetização de saturação para o compósito de WC-Co. Entretanto os estudos realizados pelos pesquisadores Brookes (1998) e Fang (1993) mostram que as propriedades magnéticas podem ser usadas com eficiência para caracterizar a microestrutura do metal duro como teste não destrutivo.

2.9.3.2 Campo coercitivo

O campo coercitivo é a força necessária para a completa desmagnetização da amostra magneticamente saturada, tendo como unidades: ampere por metro (a/m). A força do campo coercitivo é geralmente usada como teste não destrutivo para detectar a quantidade de cobalto livre no compósito WC-Co. Várias pesquisas relacionam o campo coercitivo com o caminho médio entre o grão de WC (tamanho de grão), ou área superficial por unidade de volume da fase cobalto. Também é frequentemente usado para detectar a deficiência de carbono, bem como da presença da fase-eta. Entretanto a relação entre o campo coercitivo e a microestrutura de WC-Co é complexa, sem estudos conclusivos. A figura 19 mostra a relação entre o campo coercitivo e a percentagem em peso de cobalto no compósito de WC-Co comercial.

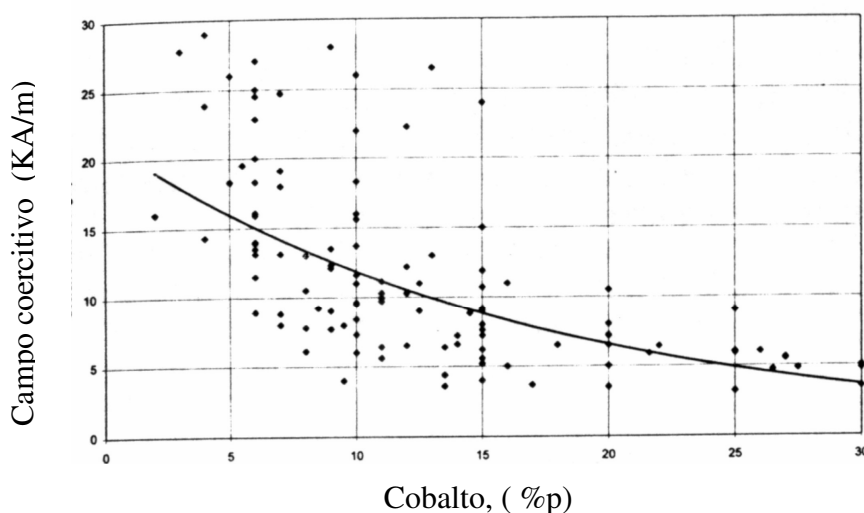


Figura 19. Campo coercitivo versus percentagem em peso de cobalto para WC-Co comercial, (Brookes, (1998)).

Segundo Topié et al (2006), o campo coercitivo é sensível a microestrutura e composição química. A dependência do campo coercitivo com a microestrutura possibilita avaliar de forma não destrutiva o tamanho de grão de WC. Em termos analíticos a medida

do tamanho de grão é determinado pelo caminho médio e pela fração de volume (f_v) da fase cobalto.

Alguns autores desenvolveram algumas equações empíricas para estabelecer uma relação entre o tamanho de grão e o campo coercitivo como mostram as equações: 10 e 11.

$$H_c = \frac{73}{\lambda} \quad (10)$$

$$L_{WC} = \lambda (1-c) \frac{(1-f_v)}{f_v} \quad (11)$$

Onde L_{WC} é a grandeza linear média de WC (tamanho de grão) e c é a contigüidade do grão de WC. Baseando-se em alguns dados experimentais, a contigüidade do compósito WC-Co pode ser empiricamente descrita conforme equação 12:

$$c = 1,03 \exp(-5f_v) \quad (12)$$

Substituindo as equações (10) e (12) na (11) temos:

$$L_{WC} = 73 [1 - \exp(-5F_v)] \frac{(1-f_v)}{H_c f_v} \quad (13)$$

O tamanho médio de grão de amostras sinterizadas depende de muitos fatores, incluindo a quantidade de carbono e cobalto na liga bem como do tamanho de grão original, e todos esses fatores influenciam no campo coercitivo. Geralmente o campo coercitivo cresce linearmente com decréscimo do tamanho de grão.

As vezes a dureza é relacionada ao campo coercitivo, mas esta depende de que fatores efetivos estão influenciando a variação do campo coercitivo. O refinamento da microestrutura causa o crescimento do campo coercitivo. A única camada fina de cobalto se acomoda no único domínio onde o valor do campo coercitivo decresce pelo efeito do supermagnetismo.

A equação empírica (14) pode ser usada de forma indireta para calcular o tamanho de grão de WC para vários tamanhos de partícula e do ponto de vista industrial tem sido menos contestada.

$$L_{wc} = 12,8 \times 10^3 \frac{1}{(H_c)^{1,04}} \quad (14)$$

A equação mencionada acima é, do ponto de vista qualitativo, suficiente para se obter o valor do tamanho de grão conhecido-se apenas o valor do campo coercitivo. Mas o valor do campo coercitivo é influenciado por transformações claras do tamanho de grão e da percentagem em peso de cobalto. Outros fatores como: composição do ligante, borda

das faces entre hexagonal compacta para WC-WC, cúbica de face centrada para Co e a tensão residual também podem influenciar o campo coercitivo. Geralmente decresce o cobalto livre no compósito cresce o campo coercitivo. O numero de interfaces atua como barreira no movimento e rotação do domínio das paredes e com o refinamento da microestrutura torna mais difícil à magnetização do material na direção do campo aplicado. Desta maneira necessita-se gerar alta força coerciva para magnetizar o WC-Co nanoparticulado (ultrafino).

Para partículas nanométricas de WC-Co há necessidade de se aplicar alta resolução técnica para resolver as finas regiões de cobalto e pequenos grãos de WC. A correta relação entre o campo coercitivo e os parâmetros microestruturais permanece sem estudos conclusivos, mas o mesmo pode ser usado com eficiência para caracterizar a microestrutura do metal duro como teste não destrutivo.

Segundo Shatt et al. (1972) relações gerais correlacionando propriedades físicas (elétricas e magnéticas) com estrutura de sinterização tem sido publicadas na literatura. A saturação magnética nos materiais magnéticos pode ser usada tanto para uma medida da proporção do constituinte magnético como da porosidade residual do material.

2.10 Moagem de alta energia

Inicialmente a diminuição do tamanho de partícula dos pós era feita a úmido em baixa velocidade no moinho rotativo de bolas durante a segunda guerra mundial na Alemanha. Posteriormente para a obtenção de micro grãos de carbeto adotou-se o moinho rotativo de alta energia, Este método permitiu obter maior volume de massa moída com maior eficiência energética, tornando-se o método de maior uso. O grau de impacto durante a moagem cria a distribuição Gaussiana do tamanho de partícula como mostra a figura 20.

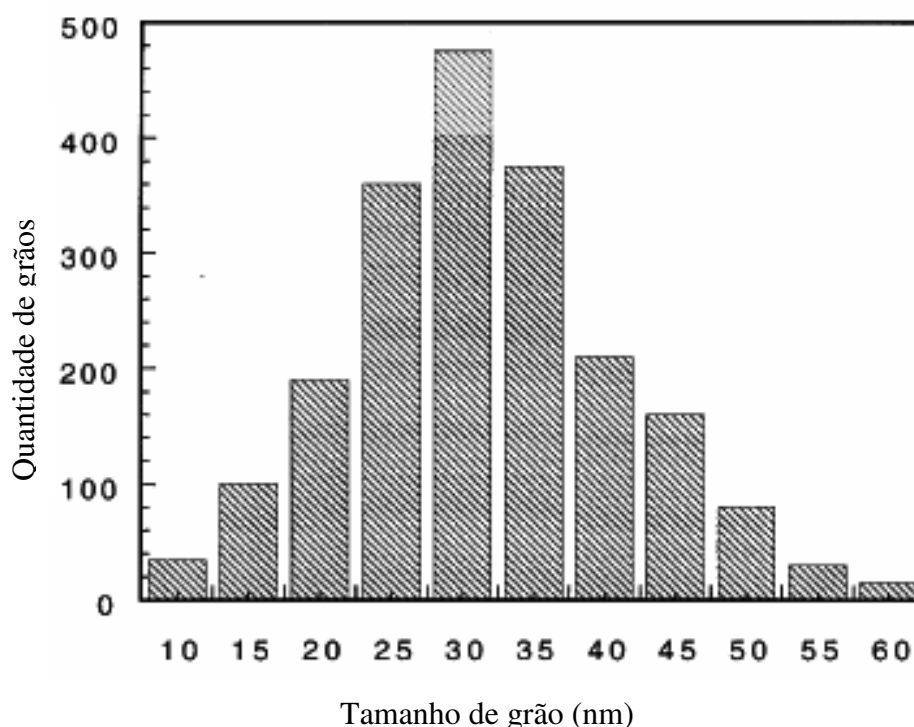


Figura 20. Distribuição Gaussiana do tamanho da partícula, (Jianhong (2001)).

A diminuição do tamanho da partícula está relacionada com o tempo de moagem. A segunda revolução para a preparação de pós granulados foi o uso da secagem por pulverização (Spray-drying). O desenvolvimento desta idéia foi da Danish Company Niro Atomizer. O equipamento de secagem por pulverização tem sido o mais usado para fabricação de metal duro. A idéia de inserir parafina nos pós finos antes da moagem para melhorar a compactação tem sido adotado ultimamente como padrão.

O principal objetivo de misturar carbeto de tungstênio e cobalto é para permitir que as partículas de carbeto de tungstênio fiquem envolvidas pelas finas partículas da matriz cobalto, os pós finos de cobalto são necessários para o início da sinterização. O cobalto metálico é obtido através da redução do óxido de cobalto, sendo o método de menor custo mais usado do que o cobalto obtido a partir de sais orgânicos (Oxalato de cobalto) porque para pós muito finos o cobalto obtido de óxidos orgânicos quebra com muita facilidade e fornece boas propriedades para fabricação do metal duro. A este estágio do processo de fabricação a mistura é separada da moagem, a mistura efetiva aparece após algumas horas de moagem que pode se estender por dias. Longas horas de moagem nem sempre proporcionam a obtenção de pós muito finos. Na maior parte dos casos o longo tempo de

moagem tem pouco efeito no tamanho de grão como mostra a figura 21. Em hipótese alguma longas horas de moagem são consideradas necessárias para promover uma redução de porosidade a níveis satisfatórios após sinterização.

Segundo Sun (2002), a moagem é um processo bastante usado para preparar materiais nanocristalinos tais como: ligas de metal duro, ligas amorfas e nitretos metálicos. A técnica de moagem de alta energia tem sido empregada para síntese de numerosos materiais nanocristalinos. Com a moagem de alta energia é possível obter em 32 minutos partículas nanométricas com tamanho em torno de 35 nm a 25 nm para o compósito WC-10%p.Co.

Segundo Zhang (2003), a moagem de alta energia é um meio simples e eficiente para produzir pós finos na escala nanométrica para o compósito WC/Co. Após dez horas de moagem o tamanho de grão pode ser reduzido em 11 nm, introduzindo severas tensões internas onde o cobalto sofre transformações alotrópicas passando de Co-hc para Co-cfc e vice versa.

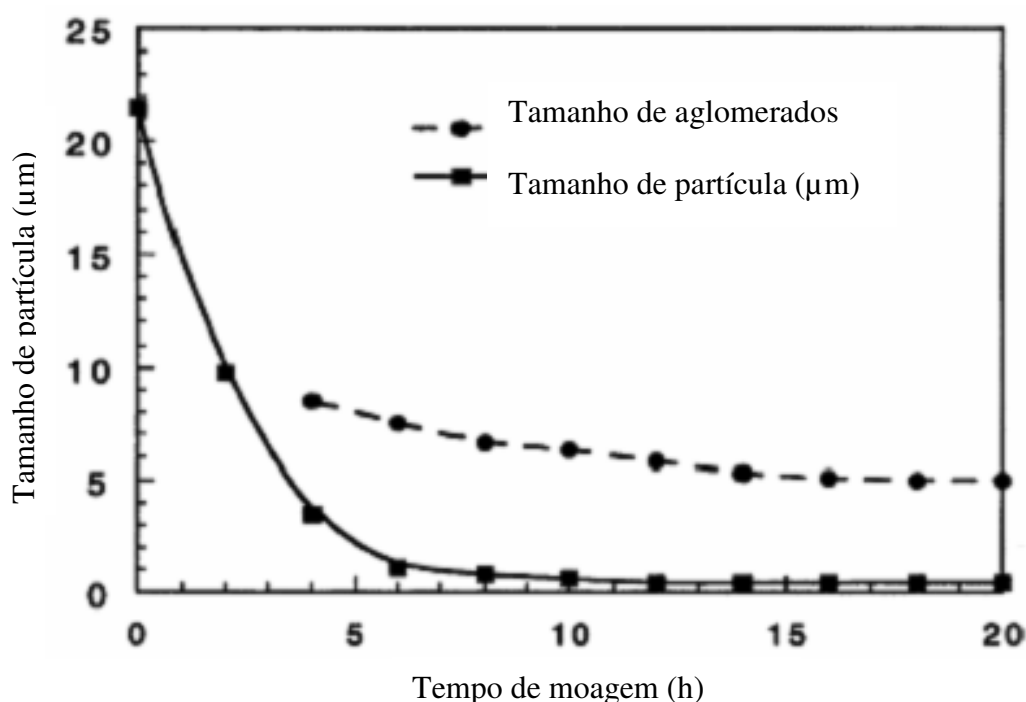


Figura 21. Relação entre tamanho de partícula e tempo de moagem, (Jianhong (2001)).

Segundo Brookes (1998), a diminuição do tamanho de partícula mensurável por instrumentos cessa rapidamente. Este efeito está de acordo com a teoria da diminuição de partícula em ligas mecânicas.

Em determinadas condições de moagem preditas para o equilíbrio à posterior redução do tamanho de partícula é balanceada pela aglomeração de partículas e o cobalto se incorpora dentro dessas agregações. Longas horas de moagem têm pouco efeito para partículas pequenas. 48 horas de moagem vibratória de alta energia podem trazer em termos de redução do tamanho de partícula mais efeito do que 144 horas de simples rotação. A energia introduzida durante a moagem é considerável por isso se usa um líquido (álcool) ou acetona como líquido de moagem para minimizar o aumento da temperatura e evitar a oxidação. O moinho de bolas convencional tem sua eficiência limitada por causa do efeito centrífugo, pois durante a moagem a velocidade rotacional cresce acima da velocidade crítica. Para minimizar a contaminação é aconselhável usar bolas e cadinho de carbetto, mas o metal duro também pode ser produzido com sucesso em cadinhos e bolas de aço inox, cadinhos e bolas de porcelana não são aconselháveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais iniciais

Os materiais iniciais foram pós de WC com tamanho de partícula de 0,57 μm fornecido pelo fabricante WBH da Áustria, e pó de Co com tamanho de partícula de 0,95 μm fornecido pelo fabricante H.S. Stark da Alemanha. O carbono (negro de fumo) foi fornecido pela Cancarb Thermax, carbono ultra puro.

3.2 Caracterização dos materiais iniciais

A Caracterização dos pós iniciais foi feita pelo fabricante W.B.H. da Áustria, sendo a distribuição do tamanho da partícula, a microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X realizados nos laboratórios da UFRN. A análise da distribuição do tamanho das partículas foi feita no granulômetro de marca Cilas, modelo 920 do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais LMCME-UFRN, enquanto que para o pó composto moído por 300 horas foi feita no granulômetro de marca Cilas 1180 do Laboratório de Materiais do PPGEQ-UFRN. A microscopia eletrônico de varredura foi feita no microscópio de marca Philips-XL30 do Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura, NEPGN-UFRN a difratograma de raios-X foi feita no difratometro de marca Shimadzu-XD600, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 \AA) com tensão de 30kV e corrente de 20mA, instalado no NEPGN-UFRN. As características físicas e químicas dos pós iniciais de WC e Co estão mencionadas nas tabelas 1, e 2 respectivamente. A tabela 3 mostra as características físicas e químicas do carbono (negro de fumo).

Tabela 1. Principais características físicas e químicas do pó de carbeto de tungstênio, conforme ficha técnica fornecida pelo fabricante.

Fornecedor	W.B.H.	Análise Química	
Designação	1635M /97	Elemento	Quantidade (ppm)
Distribuição do tamanho de partícula (laser):			
D ₃₀ (µm)	0,75	Co	11
D ₅₀ (µm)	1,04	Fe	37
D ₉₀ (µm)	2,29	Ni	<5
Tamanho de partícula Fischer	1,01	O ₂	830
Área superficial específica (m ² /g)	0,4525	Mo	27
Densidade (g/cm ³)	15,65	Si	<10

Tabela 2. Principais características físicas e químicas do pó de cobalto, conforme ficha técnica fornecida pelo fabricante.

Tipo de Pó	Cobalto (Co)
Fabricante	H.C. Starck
Tamanho médio de partícula Fischer	0,95 µm
BET	4 m ² /g
Oxigênio	9800 ppm
Carbono	---

Tabela 3. Principais características químicas do pó de carbono (negro de fumo), conforme ficha técnica fornecida pelo fabricante.

Fabricante	Elemento	Concentração
Cancarb (Thermax Carbono Ultra Puro)	Si	< 10 ppm
	As	2 ppm
	Ti	5 ppm
	Fe	10 ppm
	Ca	4 ppm
	Mg	2ppm

3.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental utilizado neste trabalho consiste em quatro etapas: moagem de alta energia; sinterização, compactação e caracterização dos compósitos. A figura 22 mostra o fluxograma do procedimento experimental.

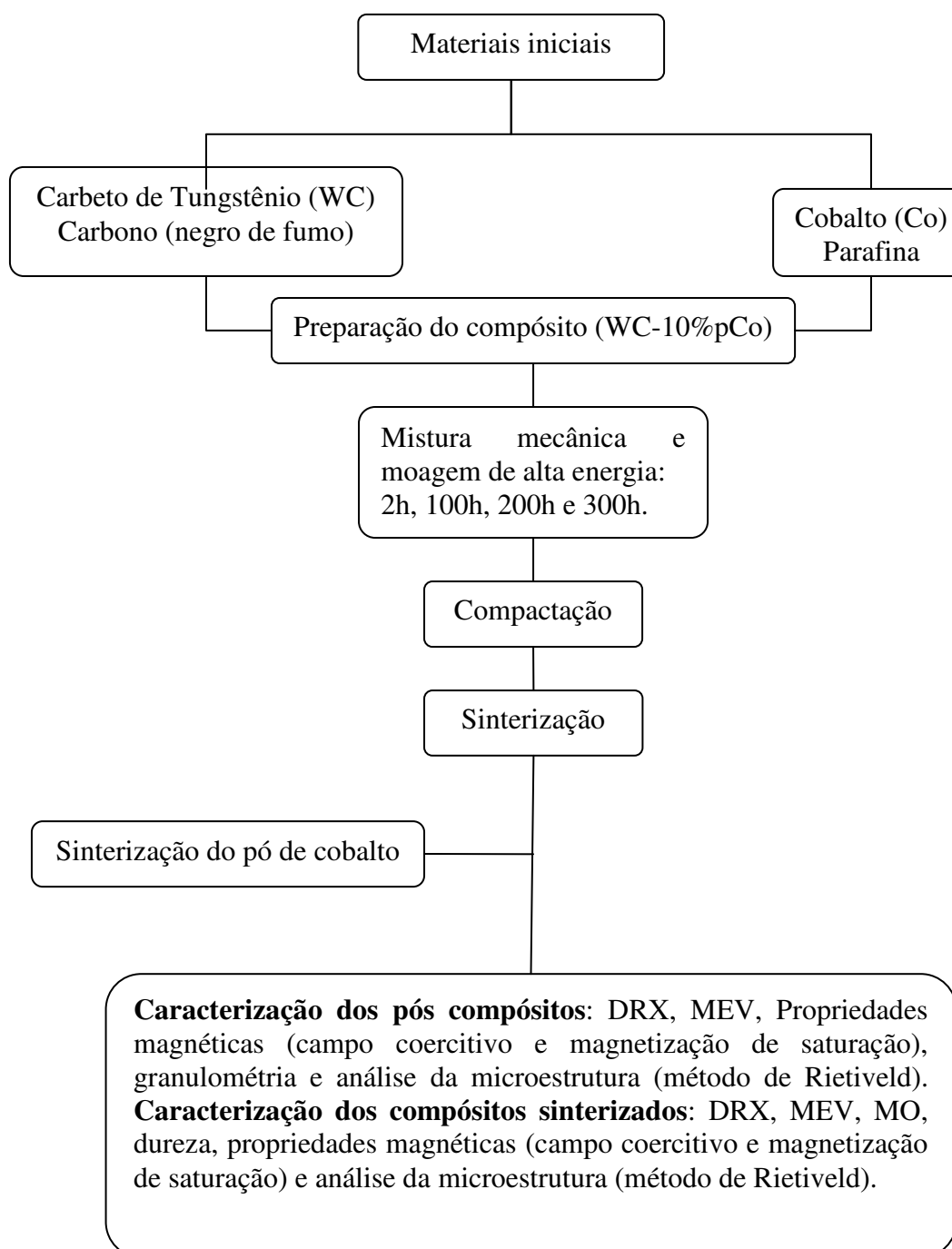


Figura 22. Fluxograma do procedimento experimental

3.4 Preparação dos pós compósitos

O procedimento experimental seguiu a rota da metalurgia do pó como já descrito no fluxograma do procedimento experimental. A parafina foi adicionada apenas para melhorar a compactação não faz parte da composição percentual do compósito. A tabela 4 mostra a composição do compósito

Tabela 4. Composição do compósito

Elementos	Peso (g)	Porcentagem (%)
WC	20	89,93
Co	2,22	10
C (livre)	0,0044	0,07
Parafina	0,44	2

3.4.1 Dispersão por mistura e por moinho planetário dos pós compósitos

Esta etapa tem a finalidade de fazer a melhor dispersão entre as partículas dos pós de carbeto de tungstênio e cobalto na composição desejada, evitando a formação de aglomerados, que afetam o processo de sinterização e as propriedades do compósito.

Os processos de dispersão por mistura mecânica e moagem foram realizadas no moinho planetário de marca *Fritsch Pulverisette 7* modelo *Idar-Oberstein* com jarra de capacidade 50 ml e as esferas com 14,8 mm de diâmetro ambos de metal duro. A velocidade de moagem foi de 50% da velocidade crítica do equipamento. A dispersão por mistura mecânica foi feita por 10 minutos sem as esferas de moagem. As esferas de moagem ocupam 13,6% do volume do recipiente. O restante do volume do recipiente foi preenchido com ciclohexano (C_6H_{12}), com objetivo de eliminar a oxidação dos pós durante o processo de moagem. O ciclohexano não foi usado quando os pós foram apenas misturados. A dispersão por moagem foi feita com as esferas de moagem por períodos de 2 horas, 100 horas, 200 horas e 300 horas.

3.5 Secagem e granulação dos pós compósitos

Esta etapa de retirada do ciclohexano dos pós foi realizada num rotavapor á uma temperatura de aproximadamente 70 °C, até a secagem completa do pó, Após a secagem foi feito o peneiramento numa peneira de 200 µm para desaglomeração. Esta desaglomeração melhora a compressibilidade do pó durante a etapa de compactação.

3.6 Caracterização dos pós compósitos

Para a caracterização dos pós moídos utilizou-se a difração de raios-X, granulometria, microscopia eletrônica de varredura e propriedades magnéticas. Na análise por DRX fez-se uso do método de Rietveld, para o refino da microestrutura e determinação do tamanho e deformação dos cristalitos e calculo do parâmetro de rede. Os equipamentos utilizados para o MEV e DRX dos pós de Co e WC foram os mesmos empregados para observar a forma, o tamanho e a composição das partículas, bem como as fases presentes nos materiais. A microscopia ótica foi usada apenas para os materiais sinterizados.

As medidas magnéticas foram realizadas no laboratório de materiais magnéticos do DFTE-UFRN com magnetômetro de amostra vibrante com campos aplicados de até 2 teslas.

3.7 Compactação

A compactação foi feita em uma matriz de cavidade cilíndrica de 10 mm de diâmetro, utilizando uma prensa hidráulica de marca Amsler com capacidade de 2500 kg. As dimensões das amostras após a compactação foram 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura. A pressão de compactação foi de 200 MPa.

3.8 Sinterização no forno acoplado ao dilatômetro

No processo de sinterização utilizou-se um forno acoplado ao dilatômetro, fabricado pela BP engenharia, modelo RB 115. A temperatura de sinterização foi de 1400 °C com 5 minutos de isoterma sob atmosfera de argônio. Esta sinterização teve como finalidade obter as curvas dilatométricas da contração e de velocidade de contração em função da temperatura dos compósitos sinterizados, com os seguintes objetivos: indicar o início do processo de sinterização, obter a densidade, dureza, propriedades magnéticas, MEV, MO, e análise microestrutural (método de Rietveld). Esta etapa também envolveu a sinterização do cobalto puro, para se verificar uma possível contaminação na atmosfera de sinterização.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características dos pós usados

4.1.1 Pó de carbetto de tungstênio

A figura 23 mostra a distribuição do tamanho de partícula do pó inicial de carbetto de tungstênio, onde se pode constatar que as partículas constituintes do pó estão abaixo de 10 μm , com um diâmetro médio de 1,46 μm .

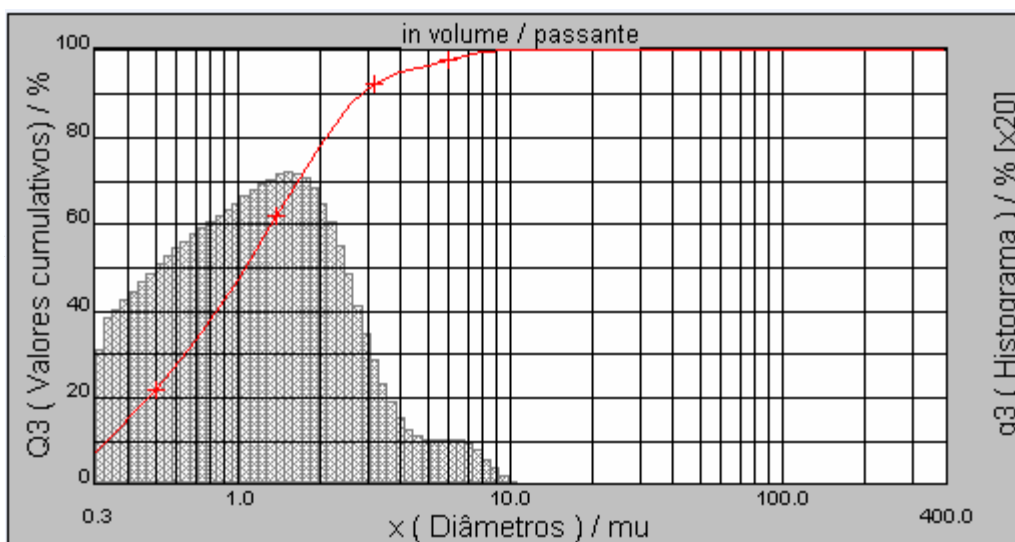


Figura 23. Distribuição do tamanho de partícula do pó inicial de WC.

A figura 24 mostra o difratograma de raios-X do pó, de carbetto de tungstênio com estrutura de hexagonal compacta (hc), onde se utilizou o método de refino de Rietveld para ajuste. A figura 25 mostra a Micrografia do MEV do pó inicial de carbetto de tungstênio exibindo o seu estado de aglomeração inicial.

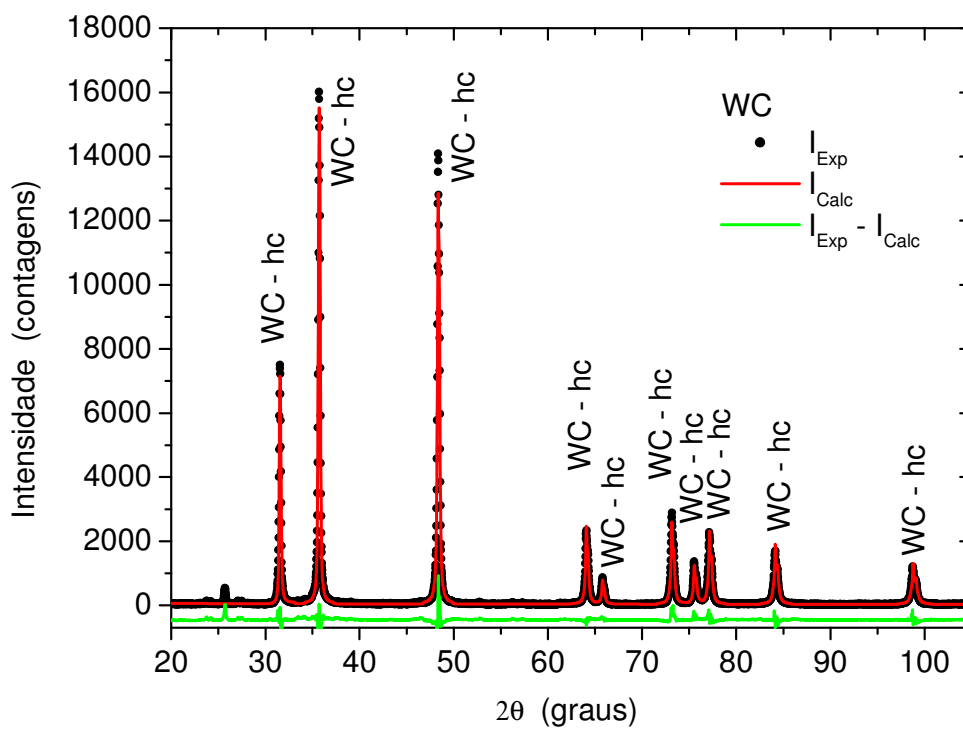


Figura 24. Difratoograma de raios-X refinado pelo método de Rietveld do pó inicial de carbeto de tungstênio.

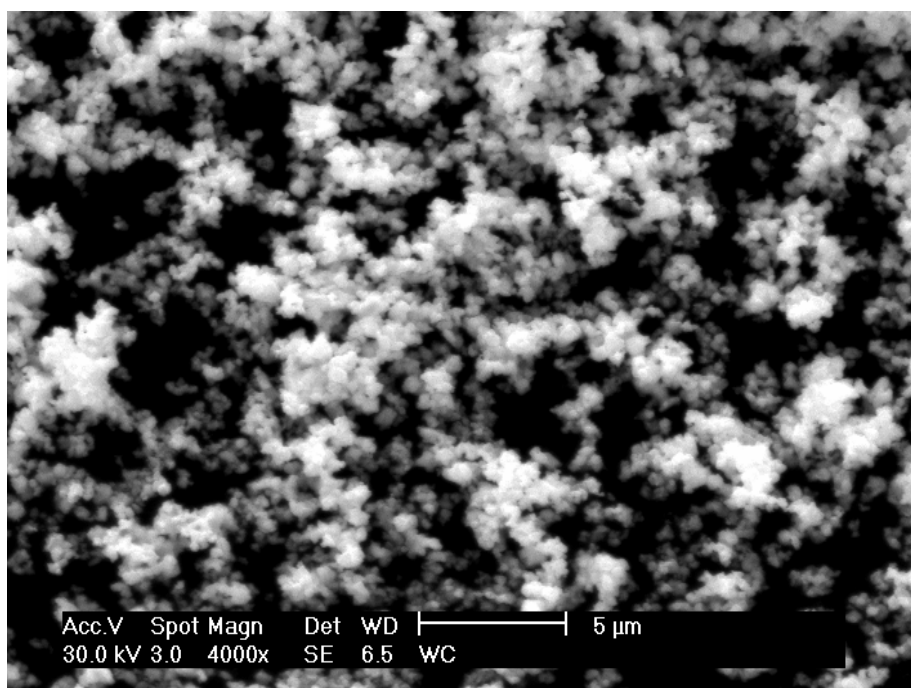


Figura 25. Micrografia (MEV 4000x) do pó inicial de WC.

4.2 Pó de cobalto

A figura 26 mostra a distribuição do tamanho de partícula do pó inicial de cobalto, onde se pode constatar que as partículas constituintes do pó estão abaixo de 10 μm , com um diâmetro médio de 3,90 μm .

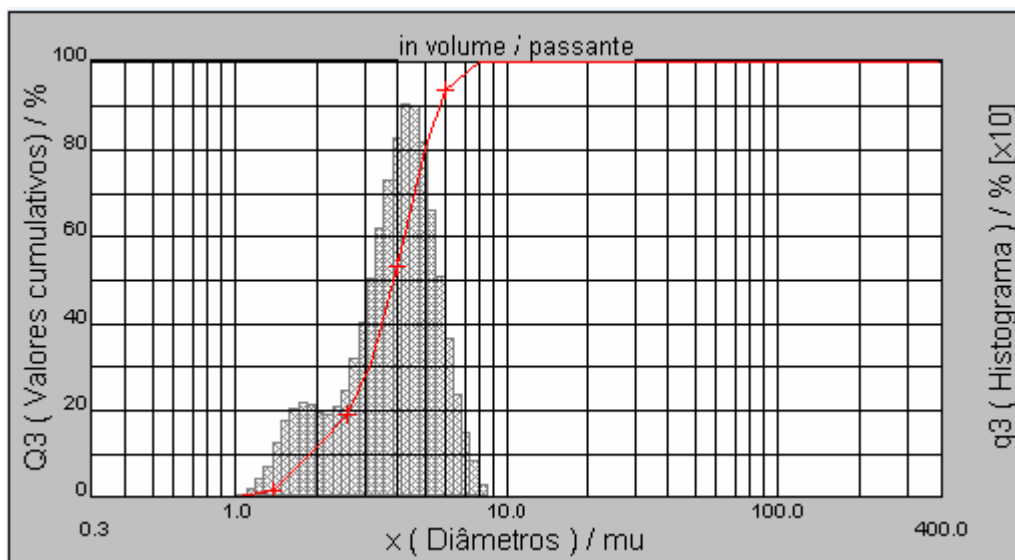


Figura 26. Distribuição do tamanho de partícula do pó inicial de Co.

A figura 27 mostra o difratograma de raios-X do pó inicial de cobalto com estruturas de hexagonal compacta (hc) e cúbica de face centrada (cfc), onde se utilizou o método de refinamento de Rietveld para ajuste. A figura 28 mostra a Micrografia do MEV do pó inicial de cobalto, exibindo o seu estado de aglomeração inicial.

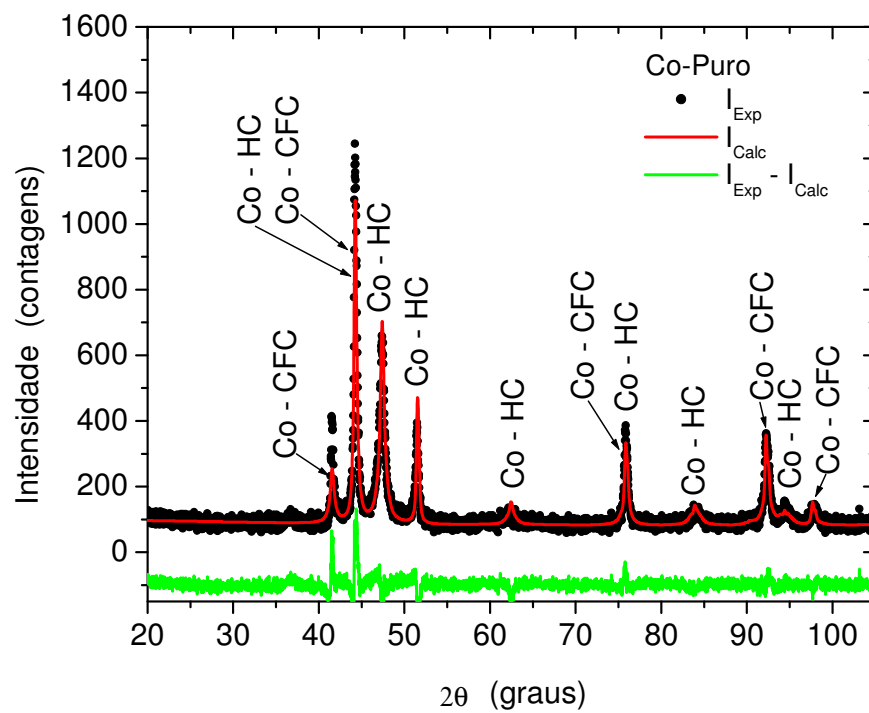


Figura 27. Difratoograma de raios-X refinado pelo método de Rietveld do pó inicial de cobalto.

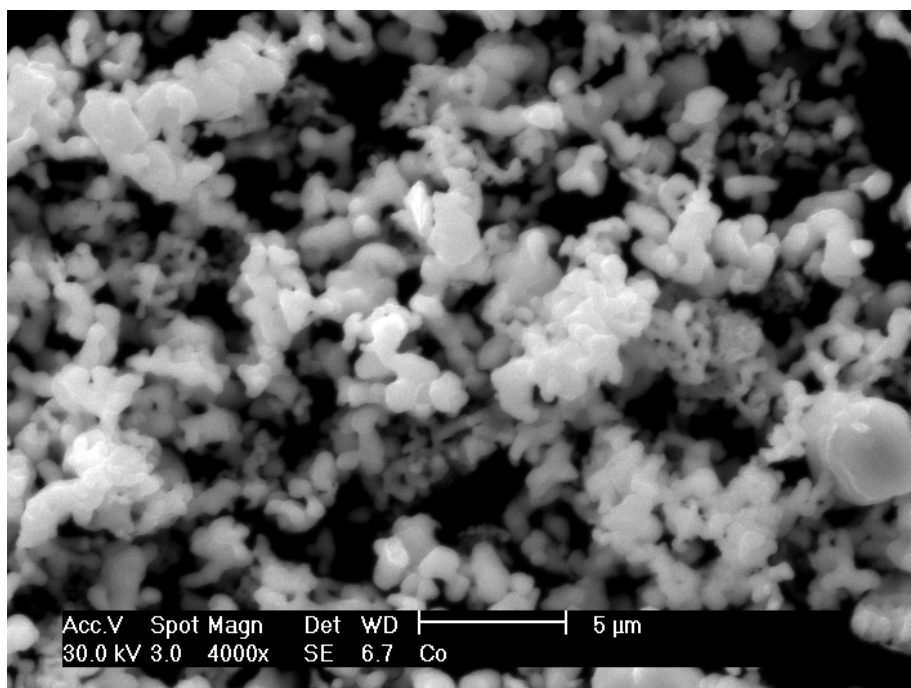


Figura 28. Micrografia (MEV 4000x) do pó inicial de Co.

4.3 Moagem de alta energia

A moagem permitiu a distribuição de tamanho das partículas dos pós compósitos. Estes compósitos apresentaram mudanças significativas em sua microestrutura, tais como, refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a formação de partícula compósita ocasionada pela soldagem a frio.

4.4 Distribuição do tamanho de partícula dos pós compósitos

A figura 29 mostra a distribuição do tamanho de partícula do pó compósito misturado mecanicamente em moinho planetário, onde se pode constatar que as partículas constituintes do pó estão abaixo de 17 μm , com um diâmetro médio de 2,05 μm .

Comparando as figuras 23, 24 e 29 pode-se afirmar que houve um aumento no numero de aglomerados de WC e Co, justificado pelo pico em 10 μm de Co no histograma da figura 29.

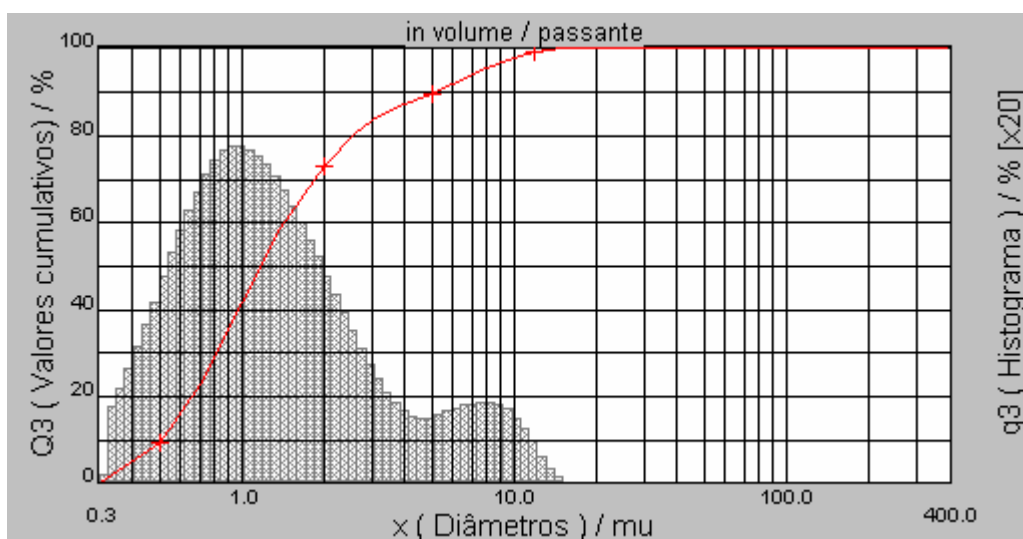


Figura 29. Distribuição do tamanho de partícula do pó compósito misturado mecanicamente.

A figura 30 mostra a distribuição do tamanho de partícula do pó composto moído por 2 horas em moinho planetário, onde se pode constatar que as partículas constituintes do pó estão abaixo de 30 μm , com um diâmetro médio de 3,79 μm . Estes valores são maiores em relação ao do pó misturado mecanicamente porque o tempo de moagem originou uma pequena impregnação das partículas e o surgimento de pequenos aglomerados de WC.

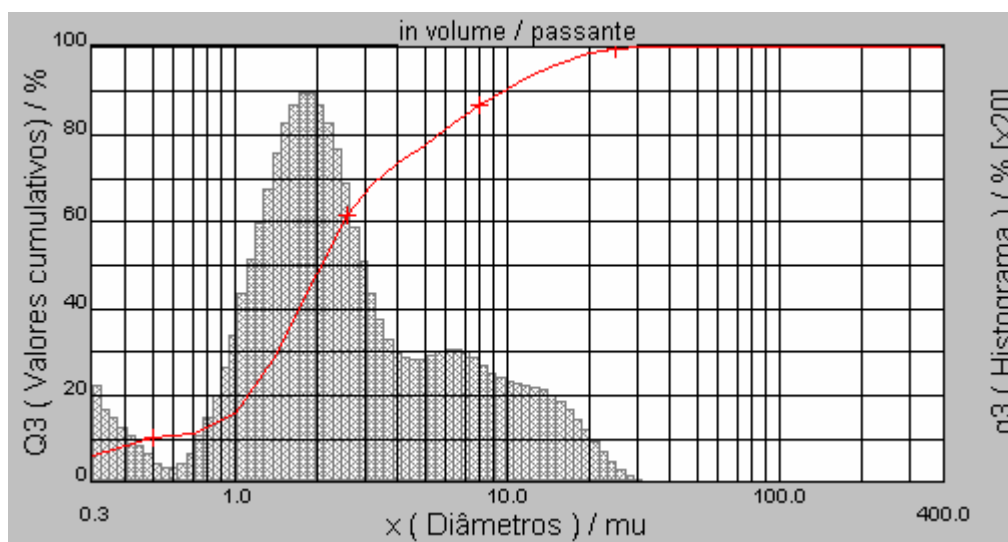


Figura 30. Distribuição do tamanho de partícula do pó composto moído por 2 horas.

A figura 31 mostra a distribuição do tamanho de partícula do pó composto moído por 100 horas em moinho planetário, onde se pode constatar que as partículas constituintes do pó estão abaixo de 16 μm , com um diâmetro médio de 2,91 μm . Estes valores são menores em relação ao pó composto moído por 2 horas devido à redução do tamanho de partícula proveniente por um maior tempo de moagem. O maior tempo de moagem proporcionou soldagem a frio e aumento de aglomerados de WC e Co que também influenciam nos valores acima citados.

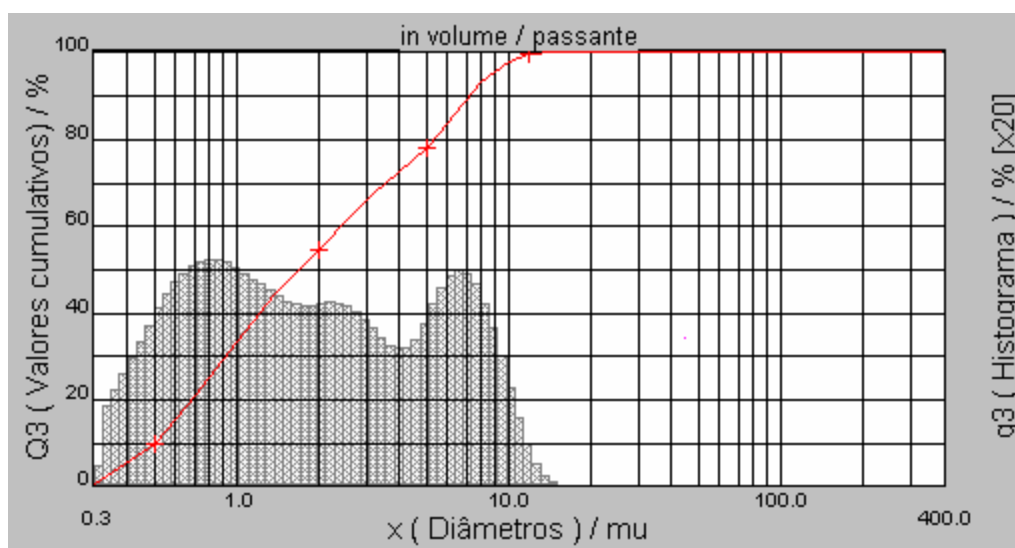


Figura 31. Distribuição do tamanho de partícula do pó composto, moído por 100 horas.

A figura 32 mostra a distribuição do tamanho de partícula do pó composto moído por 200 horas em moinho planetário, onde se pode constatar que as partículas constituintes do pó estão abaixo de $12\ \mu\text{m}$, com um diâmetro médio de $1,51\ \mu\text{m}$. Estes valores são menores em relação ao pó composto moído por 100 horas devido à redução do tamanho de partícula proveniente do tempo de moagem. O aumento da soldagem a frio, fraturas e aglomerados de WC com o aumento do tempo de moagem também influenciam no valor do diâmetro médio citado acima.

A figura 33 mostra a distribuição do tamanho de partícula do pó moído por 300 horas em moinho planetário, onde se pode constatar que as partículas constituintes do pó estão abaixo de $12\ \mu\text{m}$, com um diâmetro médio de $1,76\ \mu\text{m}$. O diâmetro médio da partícula do pó composto moído por 300 horas é maior que a de 200 devido a uma possível soldagem a frio entre as partículas.

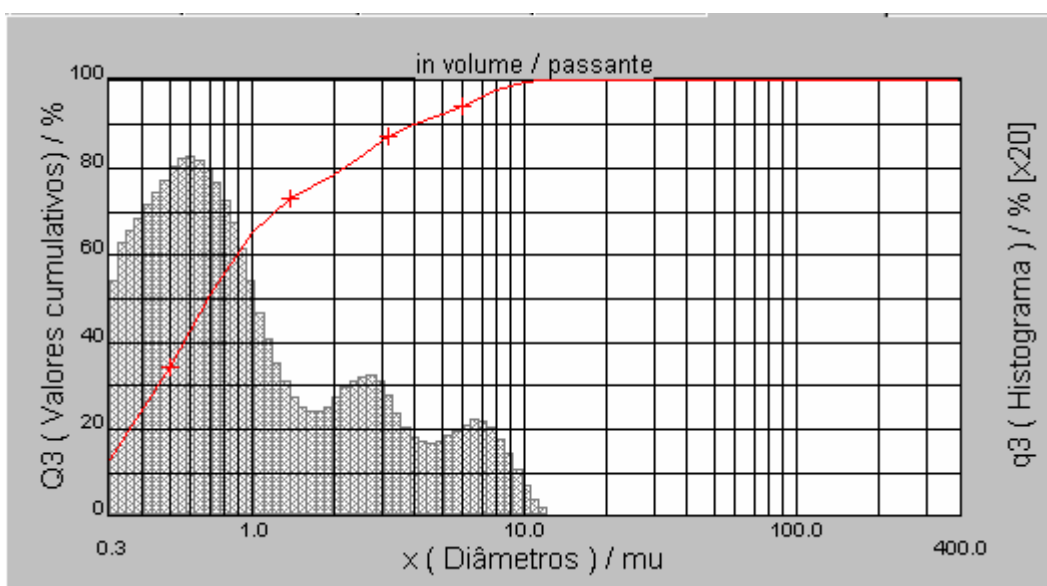


Figura 32. Distribuição do tamanho de partícula do pó composto moído por 200 horas.

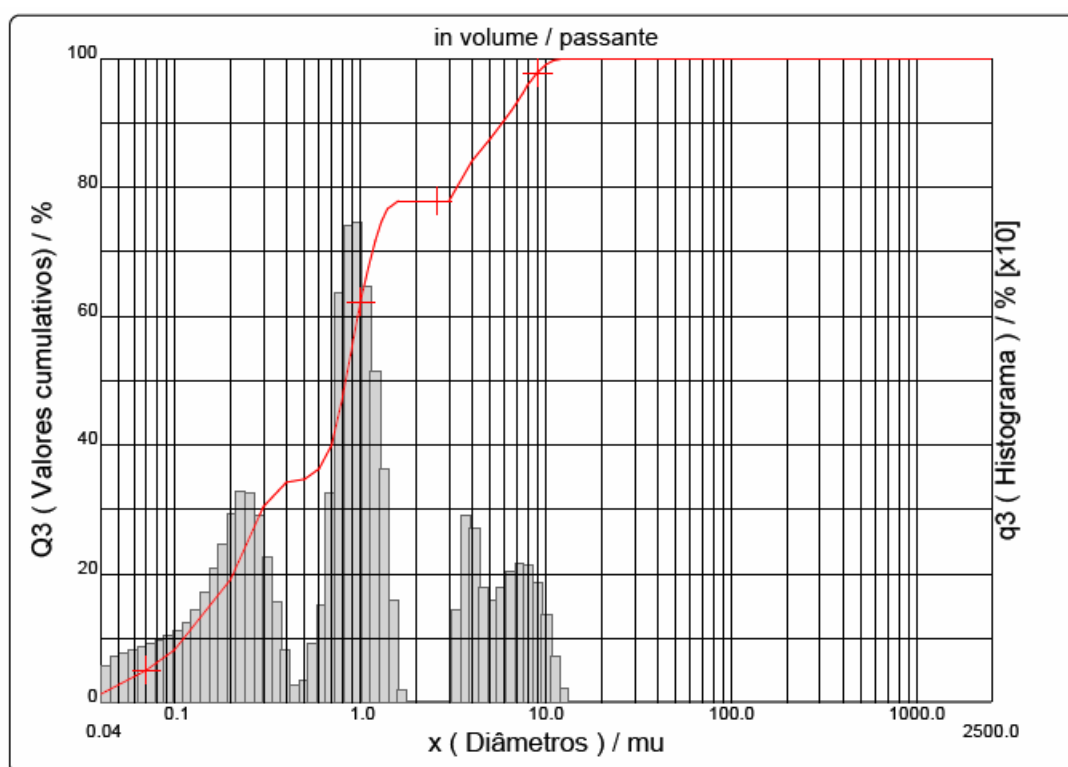


Figura 33. Distribuição do tamanho de partícula do pó composto moído por 300 horas.

4.5 Variação do diâmetro médio das partículas dos pós compósitos moídos por diferentes tempos

A figura 34 mostra a variação do diâmetro médio de partícula dos pós compósitos moídos por diferentes tempos. A mesma figura mostra que o tempo de moagem promove a redução do diâmetro médio das partículas. O pó compósito moído por 300 horas tem um diâmetro médio maior que o de 200 horas, devido a uma soldagem a frio entre as partículas. A tabela 5 mostra a variação do diâmetro dos pós compósitos com o tempo de moagem.

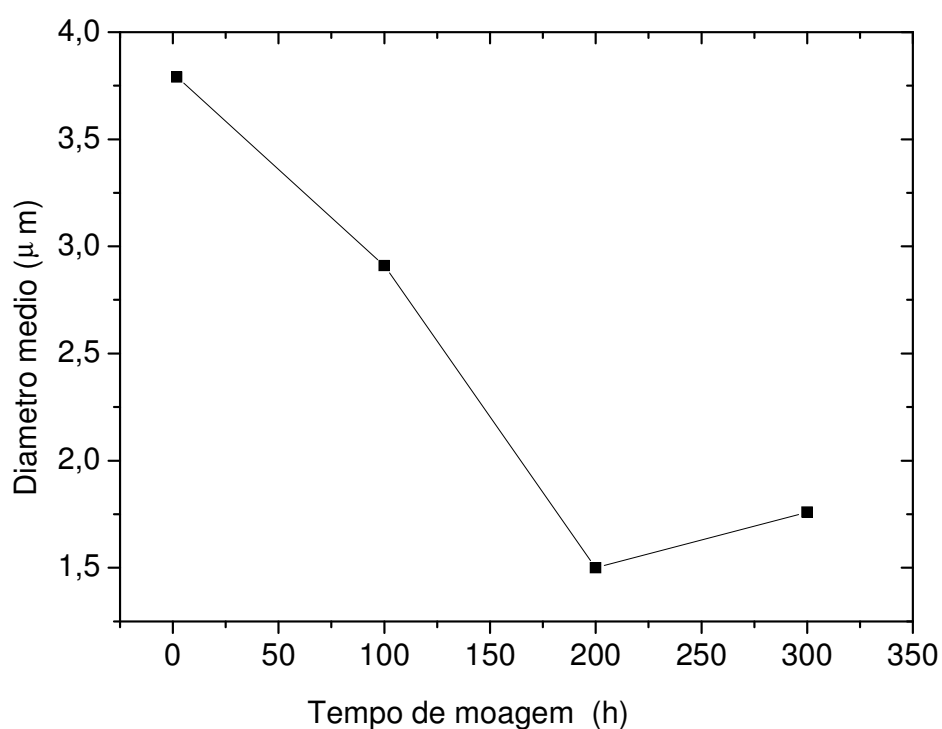


Figura 34. Variação do diâmetro médio das partículas dos pós compósitos moídos por diferentes tempos.

Tabela 5. Variação do diâmetro das partículas dos pós compósitos com o tempo de moagem.

Tempo de moagem (h)	D_{\min} (μm)	D_{\max} (μm)	D_{med} (μm)
2	0,48	9,72	3,79
100	0,50	7,27	2,91
200	0,27	4,02	1,51
300	0,11	5,81	1,76

4.6 Difratogramas de raios-X dos pós compósitos

Os difratogramas de raios-X dos pós compósitos misturados a seco e moídos a úmido em moinho Planetário por 2, 100, 200 e 300 horas, estão mostradas na figura 35. O compósito misturado mecanicamente contém fases WC hexagonal e Co-hc, semelhante a dos materiais iniciais.

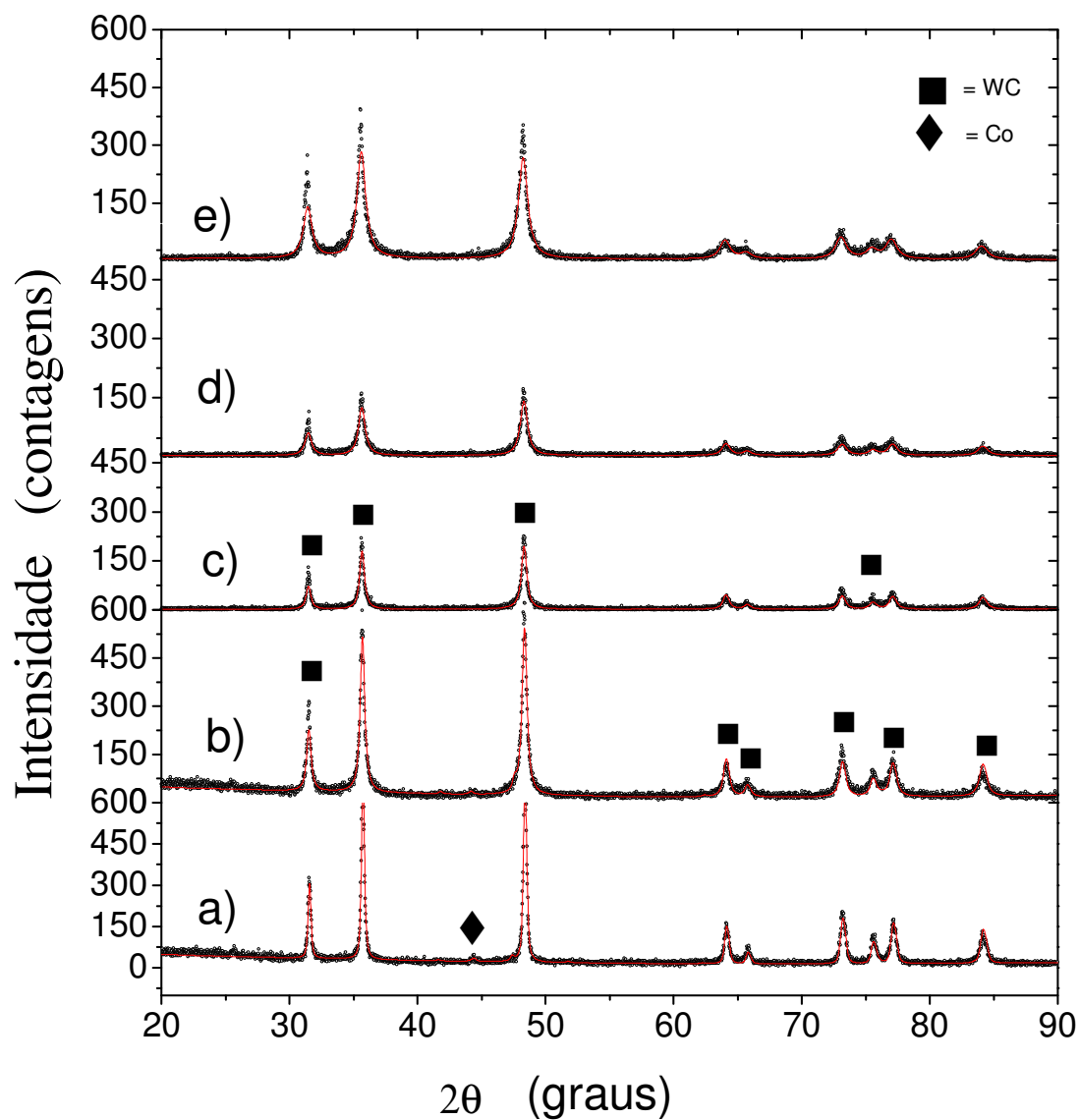


Figura 35. Difratograma de raios-X dos pós compósitos, a) mistura mecânica, b) 2 horas de moagem, c) 100 horas de moagem, d) 200 horas de moagem e e) 300 horas de moagem.

O compósito moído por 2 horas é semelhante à misturada mecanicamente. Para os compósitos moídos por 100 horas e 200 horas, verifica-se uma redução na intensidade dos picos de WC, esta redução está relacionado com a microdeformação e a diminuição dos cristalitos. A intensidade dos picos do compósito moído por 300 horas é maior que á de 200 horas devido ao aumento no processo da soldagem a frio dos aglomerados de WC em Co. O alargamento dos picos de WC com o tempo de moagem está relacionado com a microdeformação na estrutura cristalina e com o refinamento da partícula (deformação na rede cristalina), o deslocamento do pico para a direita está relacionado com a entrada dos átomos de Co na estrutura cristalina do WC, originando o crescimento do parâmetro de rede de WC. A figura 36 mostra o decréscimo, o alargamento e o deslocamento do pico de WC com o tempo de moagem.

A variação do pico do cobalto não é muito clara devido a sua baixa intensidade, a partir de 2 horas de moagem o pico de Co desaparece, isto se deve a redução da sua área com o tempo de moagem e deixa de ser visível no espectro.

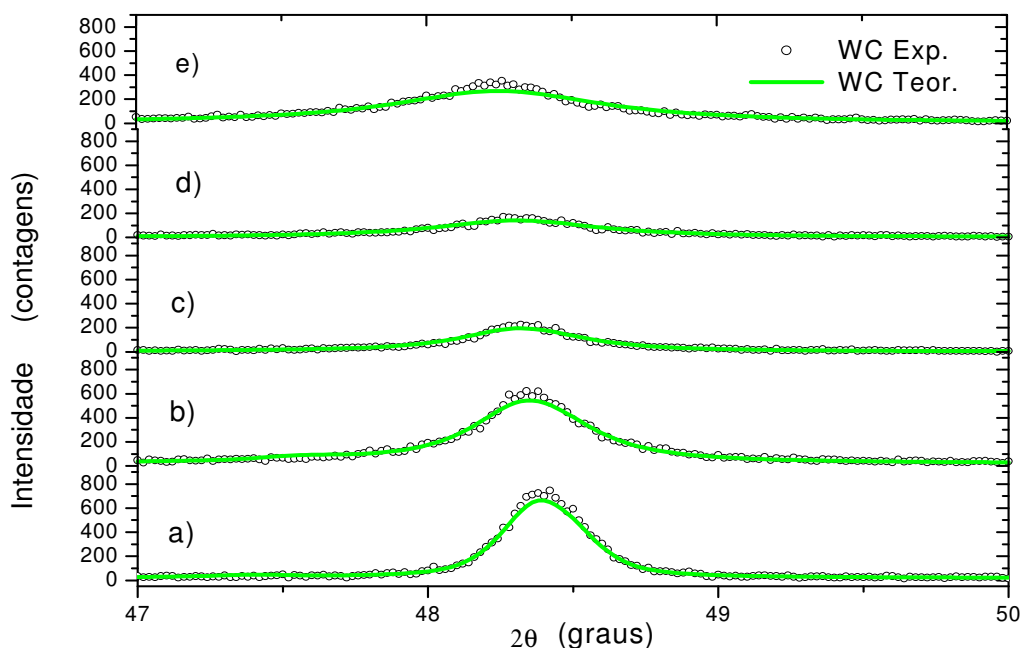


Figura 36. Difrátogramas de raios-X do pico de WC dos pós compósitos onde se observa o decréscimo, o alargamento e o deslocamento do pico com o tempo de moagem, a) mistura mecânica, b) 2 horas de moagem, c) 100 horas de moagem, d) 200 horas de moagem e e) 300 horas de moagem, refinados pelo método de Rietveld.

4.7 Difratomogramas de raios-X dos compósitos sinterizados

As difrações de raios-X dos compósitos sinterizados de mistura mecânica a seco e moídos a úmido em moinho Planetário por 2, 100, 200 e 300 horas, estão mostradas na figura 37. O compósito misturado mecanicamente contém fases WC hexagonal e Co-hc, semelhante a dos materiais iniciais. O compósito moído por 2 horas tem uma fase adicional Co_3C , e o moído por 100 horas aparece outra fase adicional $\text{W}_4\text{Co}_2\text{C}$. Para o compósito moído por 200 horas a fase Co_3C desaparece. Para o compósito moído por 300 horas aparecem mais fases de $\text{W}_4\text{Co}_2\text{C}$ e o Co livre desaparece. O aparecimento destas fases durante a sinterização está de acordo com o diagrama ternário de WC-Co. Segundo Gutiérrez (2002) o aparecimento destas fases está relacionada com a sensibilidade de WC á perda de carbono e é consequência da sua baixa energia de formação. Este autor afirma que a perda de carbono é causada por uma deficiência na atmosfera circundante, (argônio ou outro gás inerte) e se inicia na superfície propagando-se para o interior do compósito rodeando os grãos de WC. Portanto o carbono em excesso adicionado ao compósito deve ser suficiente para se difundir por grandes distâncias.

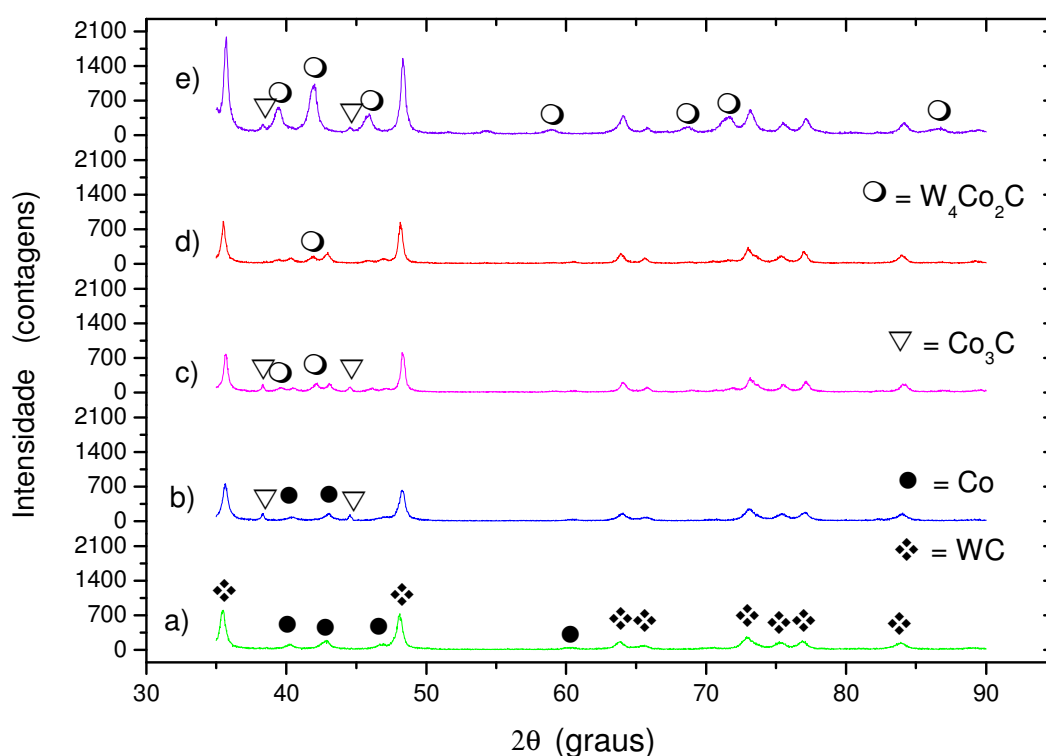


Figura 37. Difrátograma de raios-X dos compósitos sinterizados a 1400 °C / 5 min., a) mistura mecânica, b) 2 horas de moagem, c) 100 horas de moagem, d) 200 horas de moagem e e) 300 horas de moagem.

Durante a sinterização a deficiência mais comum encontrada na atmosfera de argônio é a presença de oxigênio que retira o carbono de WC-Co formando gases como CO e CO₂ tornando o compósito deficiente em carbono ocasionando a formação de outras picos. Estes gases são removidos durante a sinterização em temperaturas acima de 600 °C. A figura 38 mostra a oxidação do cobalto puro após sinterização a 1400 °C / 5 min sob atmosfera de argônio. Esta oxidação pode justificar o aparecimento de outras fases nos difratogramas de raios-X da figura 37, segundo a citação de Gutierrez (2002).

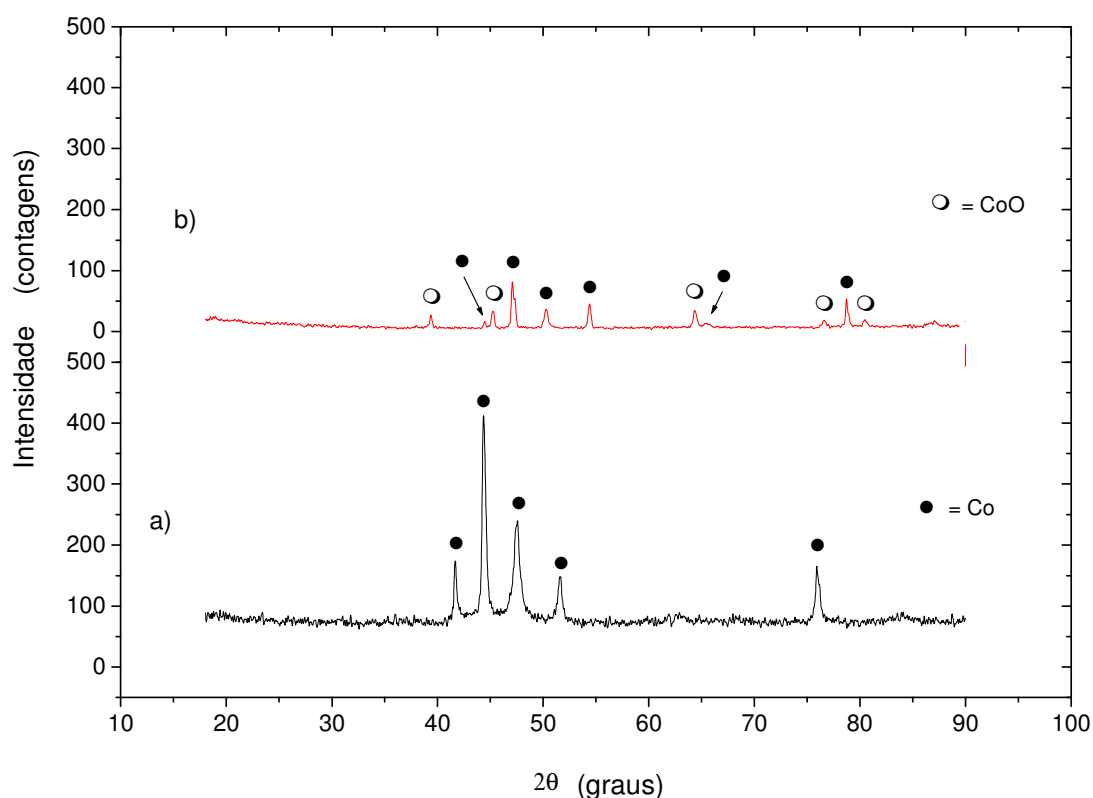


Figura 38. Difratogramas de raios-X das amostras de cobalto, a) cobalto puro, b) cobalto oxidado após sinterização.

A figura 39 mostra o difratograma de raios-X do compósito sinterizado e misturado mecanicamente, refinado pelo método de Rietveld. O refinamento dos difratogramas experimentais pelo método de Rietveld permite de forma mais clara identificar as fases presentes nos compósitos. No mesmo difratograma pode-se observar o difratograma experimental e os difratogramas teóricos. O difratograma teórico é o difratograma padrão e o difratograma experimental foi obtido no laboratório da UFRN.

Na figura 39 pode-se comparar com clareza os difratogramas teóricos e os experimentais das fases Co e WC em relação ao difratograma mostrado na figura 37. Estes difratogramas são semelhantes as dos materiais iniciais.

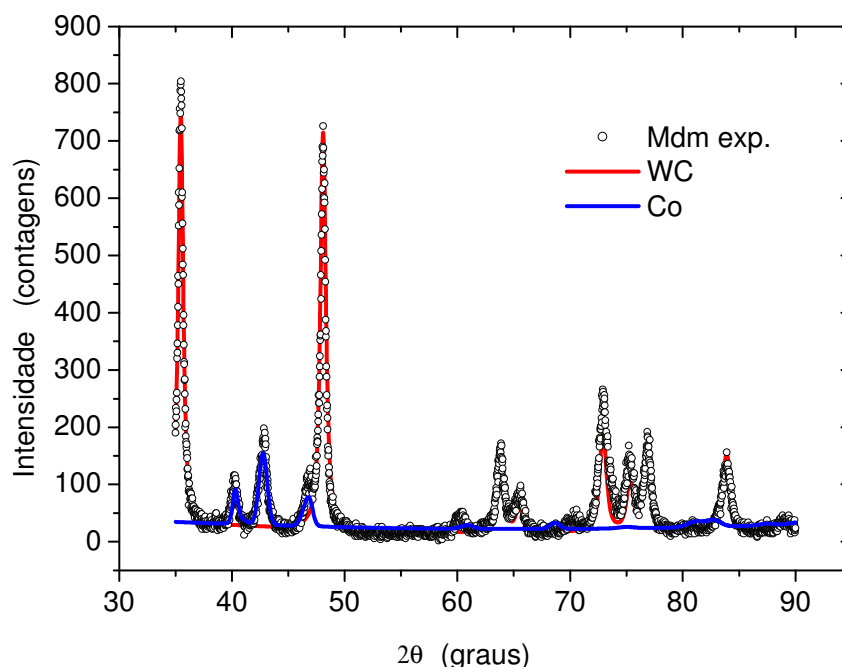


Figura 39. Difratograma de raios-X do compósito sinterizado e misturado mecanicamente, refinado pelo método de Rietveld.

A figura 40 mostra o difratograma de raios-X do compósito sinterizado e moído por 2 horas refinado pelo método de Rietveld. Na mesma figura pode-se comparar com melhor clareza os difratogramas teóricos e experimentais das fases Co, Co_3C e WC em relação ao difratograma mostrado na figura 37. Estes difratogramas não são semelhantes os dos materiais iniciais devido ao aparecimento da fase Co_3C .

A figura 41 mostra o difratograma de raios-X do compósito sinterizado e moído por 100 horas refinado pelo método de Rietveld. Na mesma figura pode-se comparar com melhor clareza os difratogramas teóricos e experimentais das fases Co, Co_3C , $\text{W}_4\text{Co}_2\text{C}$ e WC em relação ao difratograma mostrado na figura 37. Estes difratogramas não são semelhantes os dos materiais iniciais, devido às fases Co_3C e $\text{W}_4\text{Co}_2\text{C}$.

A figura 42 mostra o difratograma de raios-X do compósito sinterizado e moído por 200 horas refinado pelo método de Rietveld. Na mesma figura pode-se comparar com melhor clareza os difratogramas teóricos e experimentais das fases Co, W_4Co_2C e WC em relação o mostrado na figura 37. Estes difratogramas não são semelhantes as dos materiais iniciais devido à presença da fase W_4Co_2C .

A figura 43 mostra o difratograma de raios-X do compósito sinterizado e moído por 300 horas refinado pelo método de Rietveld. Na mesma figura pode-se comparar com melhor clareza os difratogramas teóricos e experimentais das fases Co_3C W_4Co_2C e WC em relação ao difratograma mostrado na figura 37. Estes difratogramas não são semelhantes os dos materiais iniciais, a W_4Co_2C apresenta maior numero de picos devido à maior reatividade das partículas.

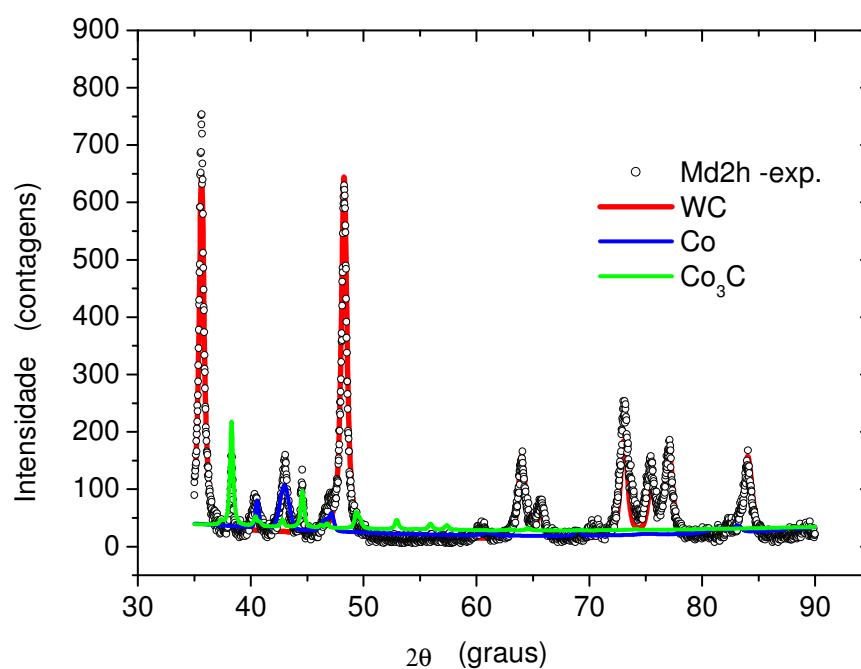


Figura 40. Difratograma de raios-X do compósito sinterizado, moído por 2 horas e refinado pelo método de Rietveld.

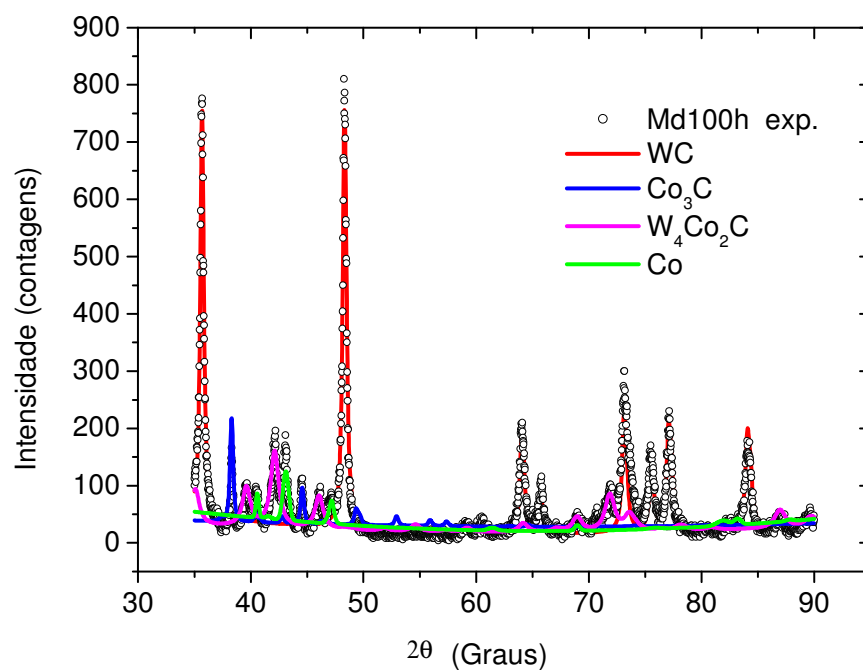


Figura 41. Difratoograma de raios-X do composto sinterizado, moído por 100 horas e refinado pelo método de Rietveld.

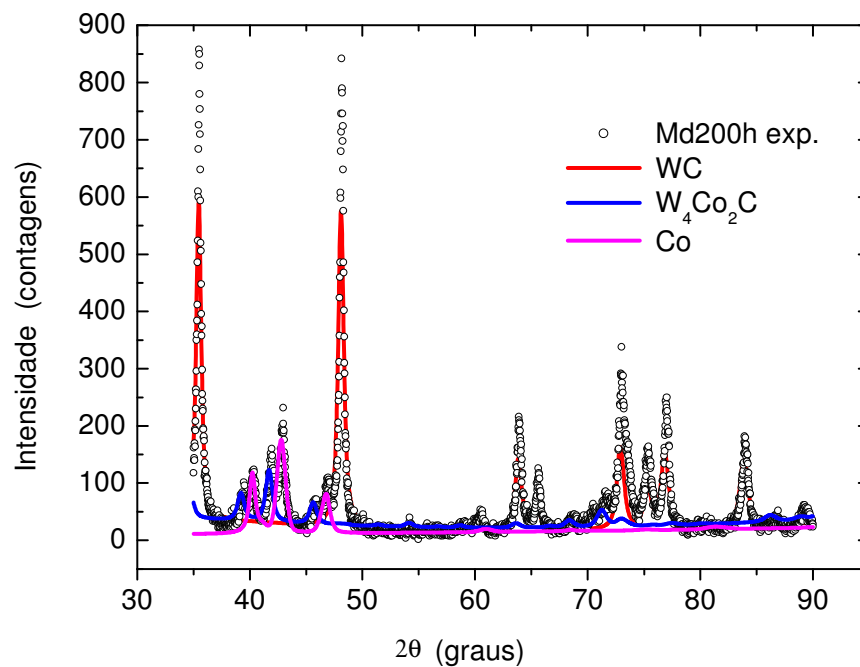


Figura 42. Difratoograma de raios-X do composto sinterizado, moído por 200 horas e refinado pelo método de Rietveld.

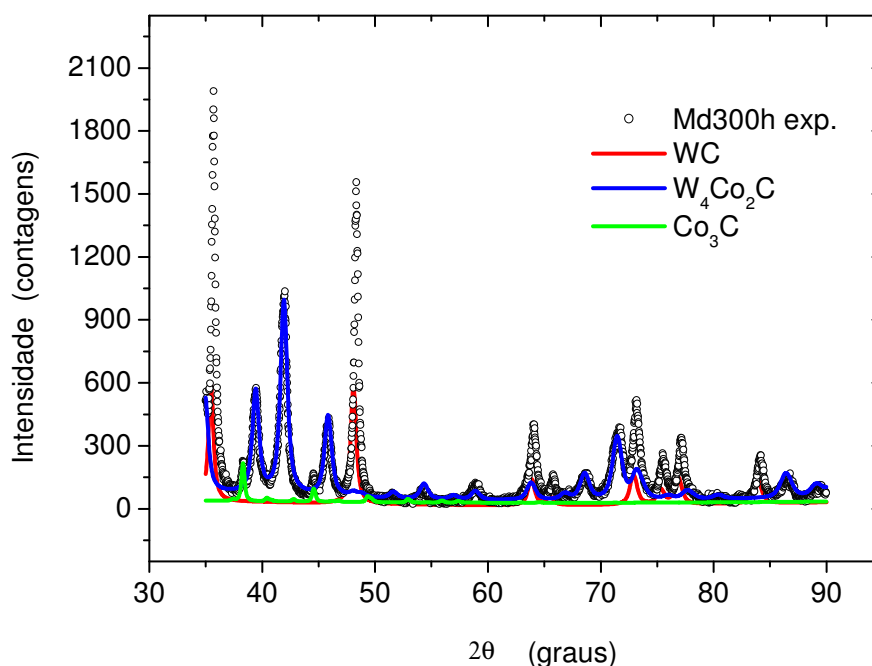


Figura 43. Difratoograma de raios-X do compósito sinterizado, moído por 300 horas e refinado pelo método de Rietveld.

4.8 Microscopia eletrônica de varredura dos pós compósitos

As figuras 44 e 45 mostram as micrografias do MEV dos pós compósitos de mistura mecânica e moídos por 2 horas. Os pós misturados mecanicamente e moídos por 2 horas são semelhante aos pós antes da moagem. A moagem por 2 horas não promove redução do tamanho de partícula, considerável, nem a soldagem a frio necessária para a formação de partícula compósita (WC-Co), devido ao pouco tempo de moagem, mas esta energia é suficiente para se dar início a formação de pequeníssimos desaglomerados de WC e a formação de pequenas placas de cobalto.

As figuras 46, 47 e 48 mostram as micrografias do MEV dos pós compósitos moídos por 100, 200 e 300 horas. Elas são diferentes em relação os pós apenas misturados e moídos por 2 horas. Algumas partículas são maiores que as originais devido à formação de partículas compósitas, formadas entre aglomerados de cobalto e partículas de carbeto de tungstênio devido o surgimento da soldagem a frio originada pelo choque entre as partículas durante a moagem. A dispersão do WC e do Co é bem melhor e o tamanho das partículas foram bastante reduzidas em relação aos pós mecanicamente misturados e moídos por 2 horas, o descrito acima esta plenamente de acordo com os gráficos da distribuição do tamanho de partícula das figuras 29, 30, 31, 32 e 33.

As partículas compósitas diferem entre grossas e finas. As partículas grossas são formadas entre partículas de cobalto devido a sua deformação e soldagem a frio. A cada colisão entre as bolas e as partículas dos pós o cobalto é deformado e soldado a outras partículas. Ao mesmo tempo partículas de carbeto de tungstênio são introduzidas a estes aglomerados de cobalto, formando partícula compósita. Inicialmente, as partículas compósitas têm forma de placas, devido à deformação. Com o tempo de moagem as partículas do cobalto encruam seguindo-se de fraturas, originando partículas mais finas. Longas horas de moagem reduzem as partículas compósitas grandes. A existência de partículas compósitas grandes torna a sinterização mais difícil.

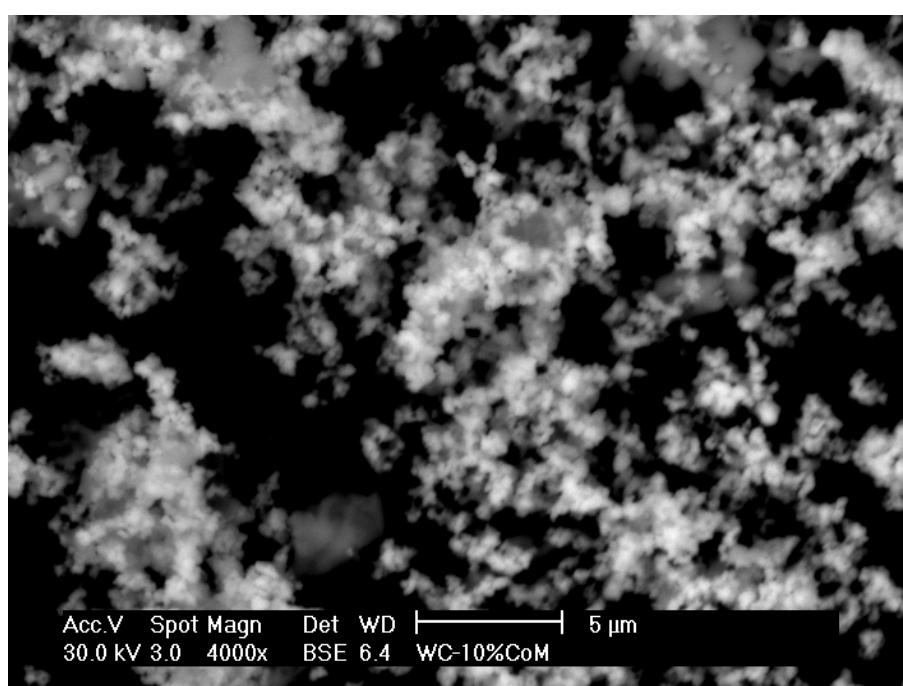


Figura 44. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, misturado mecanicamente.

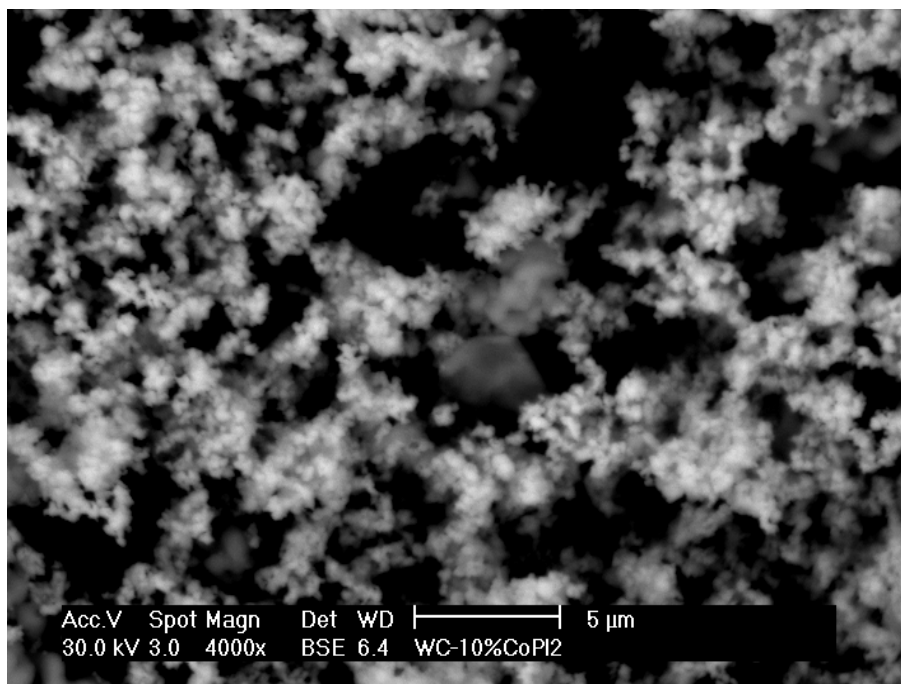


Figura 45. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, moído por 2 horas.

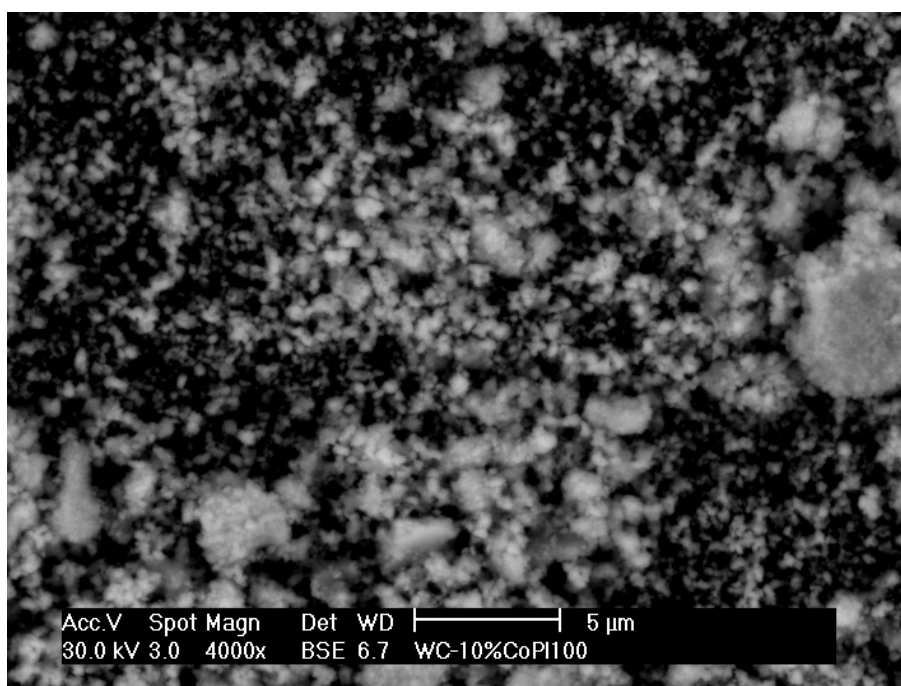


Figura 46. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, moído por 100 horas.

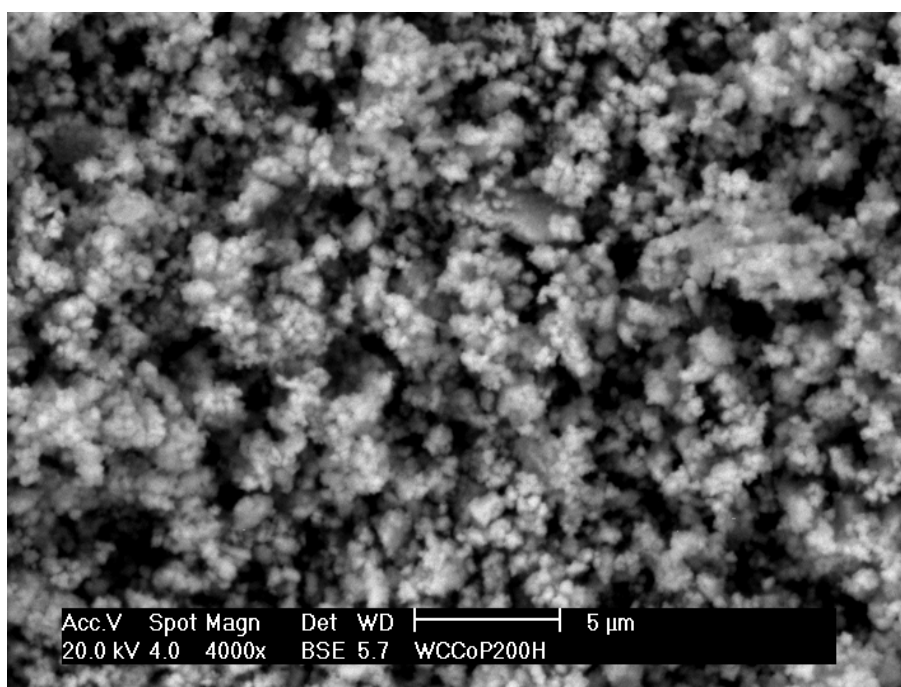


Figura 47. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, moído por 200 horas.

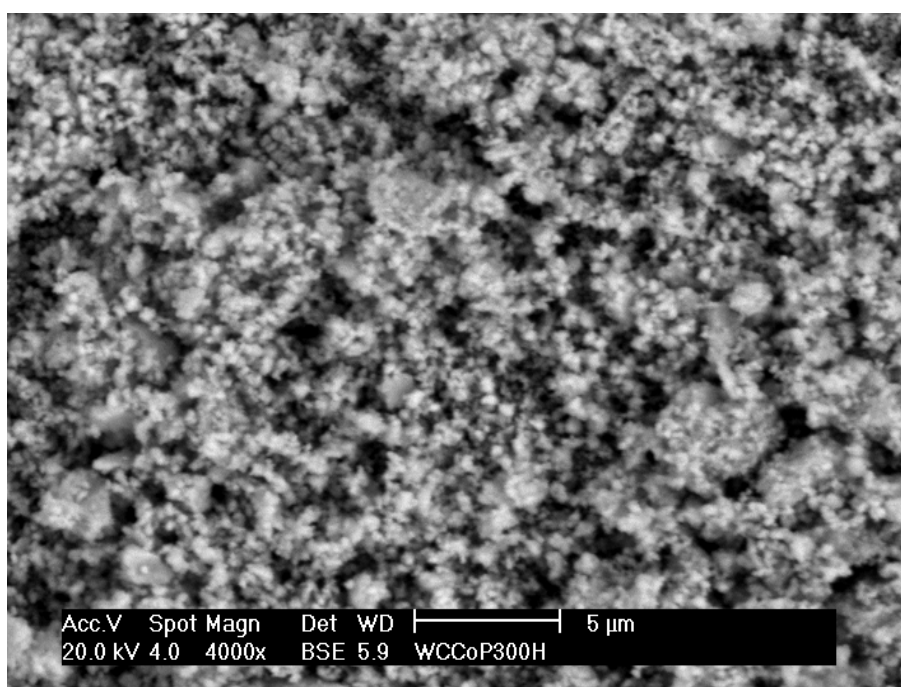


Figura 48. Micrografia (MEV 4000x) do pó de WC-10%p.Co, moído por 300 horas.

4.9 Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos sinterizados

As figuras 49, 50, 51 e 52 mostram as imagens dos compósitos de mistura mecânica e moídos por 100, 200 e 300 horas em moinho planetário e sinterizados a 1400 °C/ 5 min

respectivamente, obtidas através do microscópio eletrônico de varredura. Os compósitos obtidos com maior tempo de moagem apresentam poros mais finos melhor distribuídos pela estrutura, melhor dispersão das partículas de cobalto, que por sua vez apresentam redução em seu tamanho. A redução do tamanho de partícula com o tempo de moagem melhorou a sinterabilidade do compósito devido à baixa temperatura de início de sinterização alcançada.

O carbeto de tungstênio tem uma tonalidade cinzenta clara e o cobalto cinzento escuro, os poros são pretos. Esta diferença na tonalidade das duas fases está relacionada com o número atômico. Quanto menor for o número atômico, mais escura é a sua tonalidade.

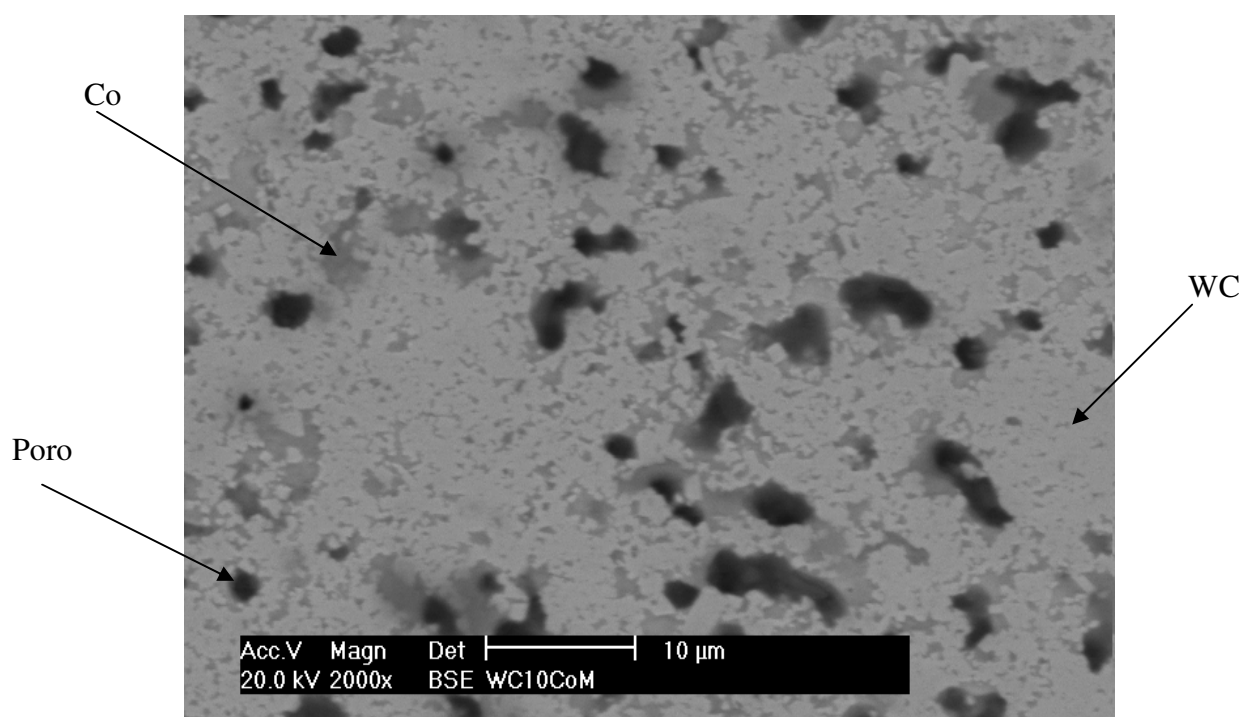


Figura 49. Micrografia (MEV 2000x) do compósito sinterizado misturado e mecanicamente

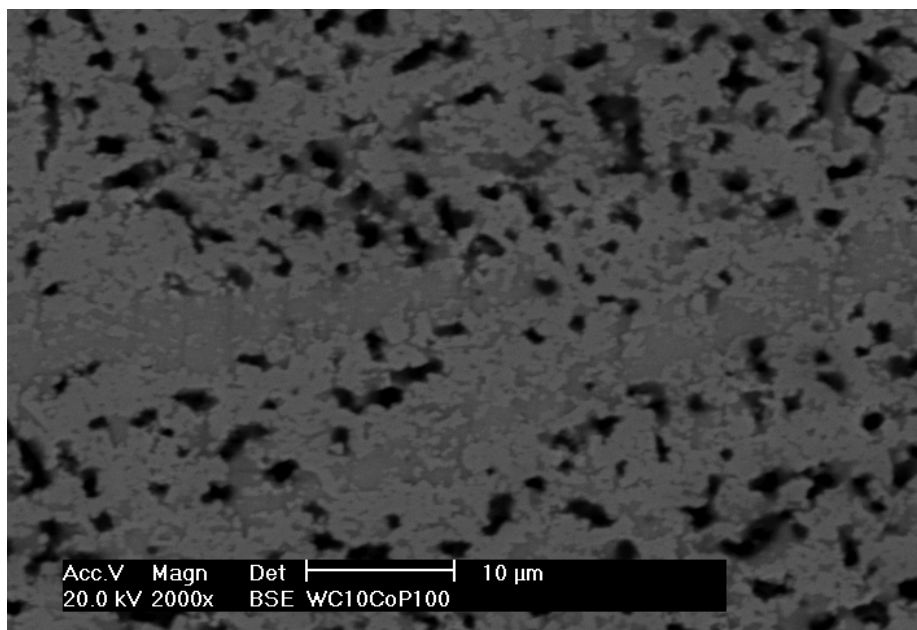


Figura 50. Micrografia (MEV 2000x) do compósito sinterizado e moído por 100 horas.

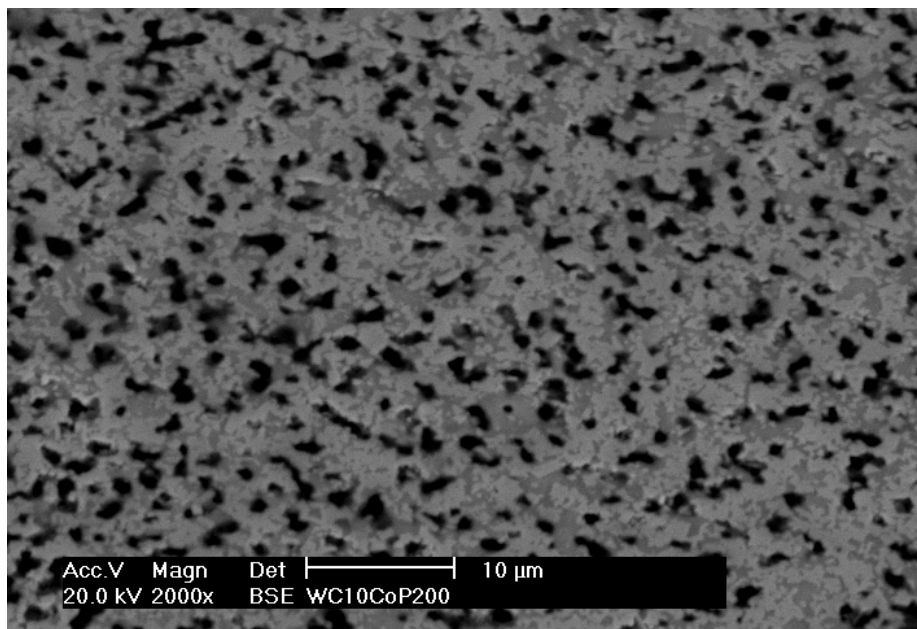


Figura 51. Micrografia (MEV 2000x) do compósito sinterizado e moído por 200 horas.

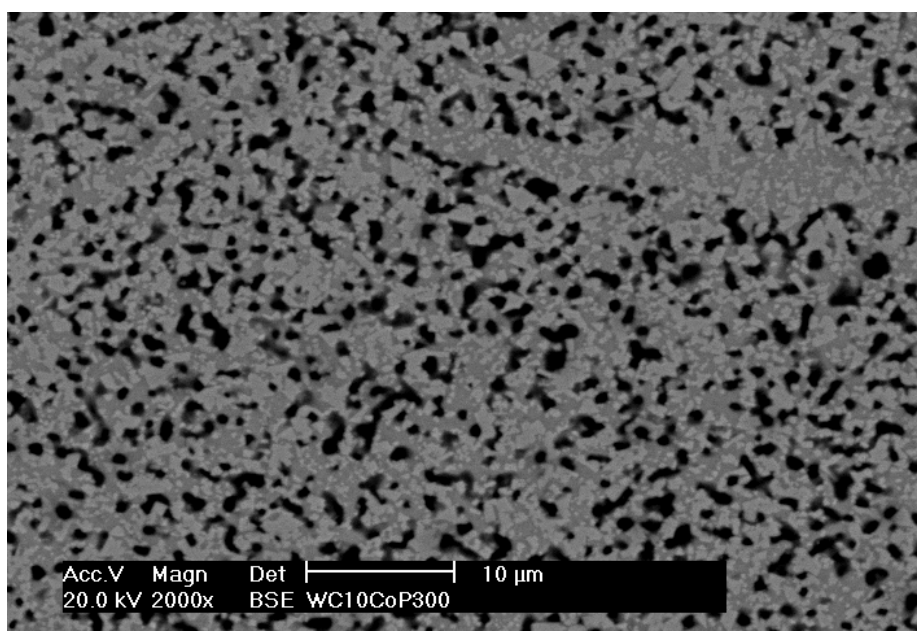


Figura 52. Micrografia (MEV 2000x) do composto sinterizado e moído por 300 horas.

4.10 Microscopia ótica dos compósitos sinterizados

As figuras 53 e 54 mostram as micrografias obtidas através do microscópio ótico com a mesma ampliação dos compósitos sinterizados de mistura mecânica e moídas por 2 horas em moinho planetário. O compósito misturado mecanicamente apresenta poros grandes e lagos de cobalto, a distribuição do cobalto pela estrutura não é homogênea em relação à moída por 2 horas que apresenta poros mais finos e uma distribuição mais homogênea do cobalto na estrutura. Esta diferença nas micrografias está relacionada à redução do tamanho de partícula proveniente da moagem.

As figuras 55, 56 e 57 mostram as micrografias óticas dos compósitos moídos por 100, 200 e 300 horas. Estes compósitos mostram poros muito mais finos e uma distribuição mais homogênea do cobalto na estrutura com o aumento do tempo de moagem, em relação aos compósitos de mistura mecânica e moídos por 2 horas. Esta diferença na microestrutura está relacionada com a redução do tamanho de partícula.

Durante a moagem se formam placas de cobalto impregnadas com partículas de carbeto de tungstênio devido à colisão entre as partículas e as bolas de moagem. Esta impregnação aumenta com a redução do tamanho das partículas. Com o aumento do tempo de moagem estas placas vão fraturando e tornam-se mais numerosas e mais finas.

A compactação do pó composto acentua esta disposição das placas de cobalto impregnadas com partículas de WC. Durante a sinterização por fase líquida esta disposição das placas de cobalto na estrutura permanece a mesma.

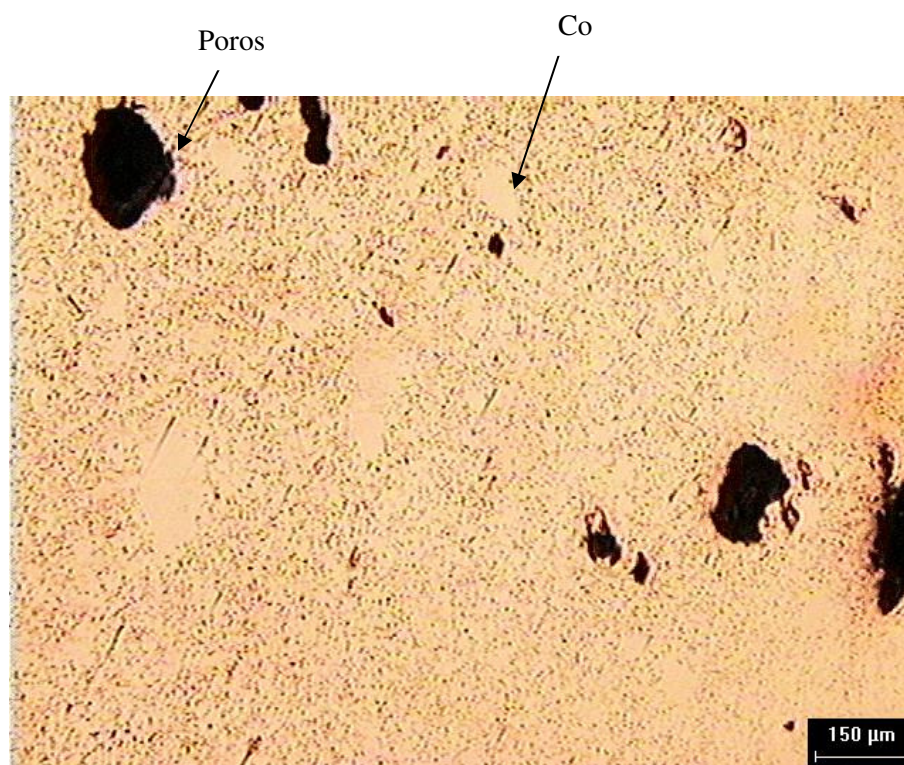


Figura 53. Micrografia (ótica 100x) do composto sinterizado e misturado mecanicamente.

Para os compostos moídos por 100, 200 horas pode-se ver numerosos filetes de cobalto, oriundos do corte transversal feito nas placas de cobalto durante o processo de corte dos compostos sinterizados. Para o composto sinterizado e moído por 300 horas estes filetes não representam a fase cobalto, mas podem representar a fase carbeto de cobalto (Co_3C). devido a transformações de fases ocorridas durante a sinterização.

Estas transformações mostram que o composto sinterizado e moído por 300 horas não tem a fase cobalto como mostra o difratograma de raios-X da figura 43.



Figura 54. Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e moído por 2 horas.

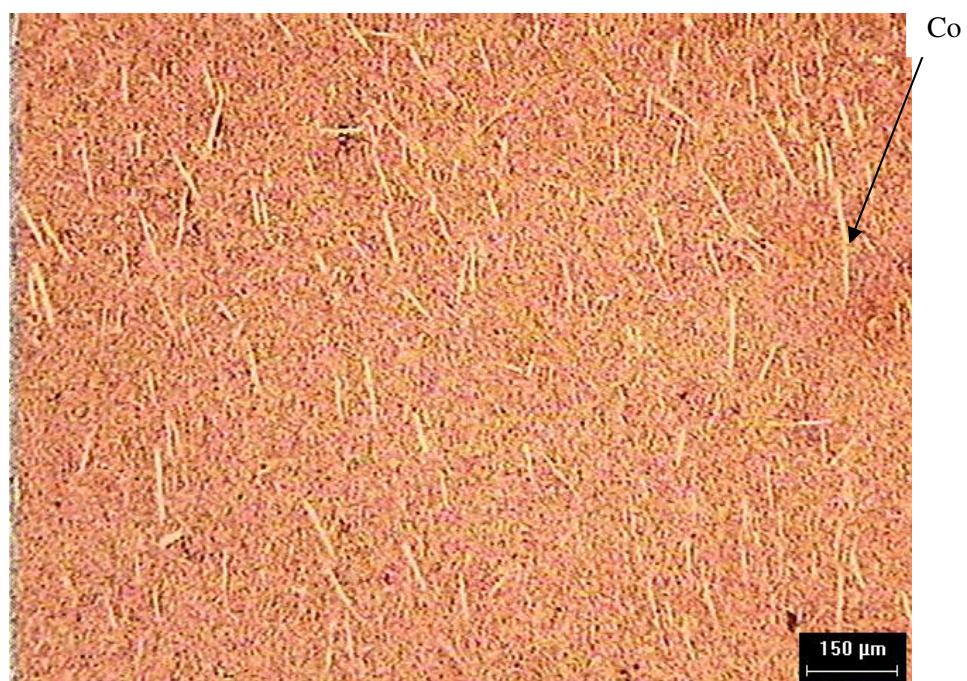


Figura 55 Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e moído por 100 horas.

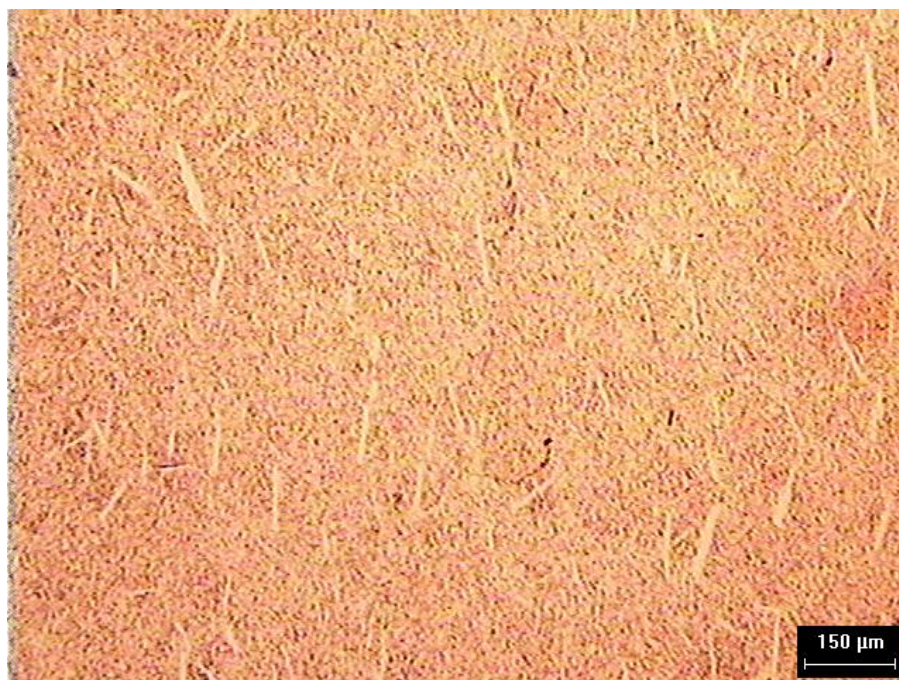


Figura 56. Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e moído por 200 horas.



Figura 57. Micrografia (ótica 100x) do compósito sinterizado e moído por 300 horas.

4.11 Efeito do tempo de moagem na microestrutura dos pós compósitos

Nos pós compósitos o tamanho do cristalito da fase WC decresce com o crescimento do tempo de moagem comparado com os materiais iniciais, o da fase Co-hc cresce até 2 horas de moagem, entre 2 horas e 200 horas decresce. Para a fase Co-cfc até 2 horas de moagem decresce, entre 2 horas e 100 horas é constante, a 300 horas cresce pouco. Este efeito está relacionado com a redução do tamanho de partícula proveniente da moagem. O crescimento do tempo de moagem causa transformações alotrópicas na fase Co como mostram as figuras 58 e 59. A tabela 6 mostra as medições dos parâmetros microestruturais dos pós compósitos.

Tabela 6. Tamanho do cristalito, microdeformação da estrutura cristalina e parâmetro de rede das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos pós compósitos.

Tempo de moagem	Tamanho do cristalito (Å)			Deformação (%)			Parâmetro de rede (Å)		
	WC	Co-hc	Co-cfc	WC	Co-hc	Co-cfc	WC	Co-hc	Co-cfc
. Mat. In.	435,37	148,83	441,51 2	0,07	0,239	0,17	2,900	2,506	3,44
Mis. Mec..	335,84	21,487	-	0,10	1,642	-	2,9064	2,5194	
2 h	270,40	158,94	24,450	0,12	0,219	1,41	2,9064	2,5113	3,5562
100 h	269,88	135,26	30,55	0,12	0,256	1,13	2,9057	2,4951	3,5374
200 h	132,96	46,88	-	0,28	0,73	-	2,9040	2,4951	-
300 h	134,96	-	3,26	0,26	-	10,9	2,9031	-	3,506

Nos pós compósitos a microdeformação da estrutura cristalina para a fase WC é constante comparado com os materiais iniciais, na fase Co-hc decresce até 2 horas de moagem. Entre 2 horas e 200 horas é constante, para a fase Co-cfc cresce até 2 horas de moagem, entre 2 horas e 200 horas decresce, a 300 horas de moagem cresce de forma significativa, como mostra a figura 59. O tempo de moagem tem efeito no tamanho do cristalito e pouco efeito na sua deformação.

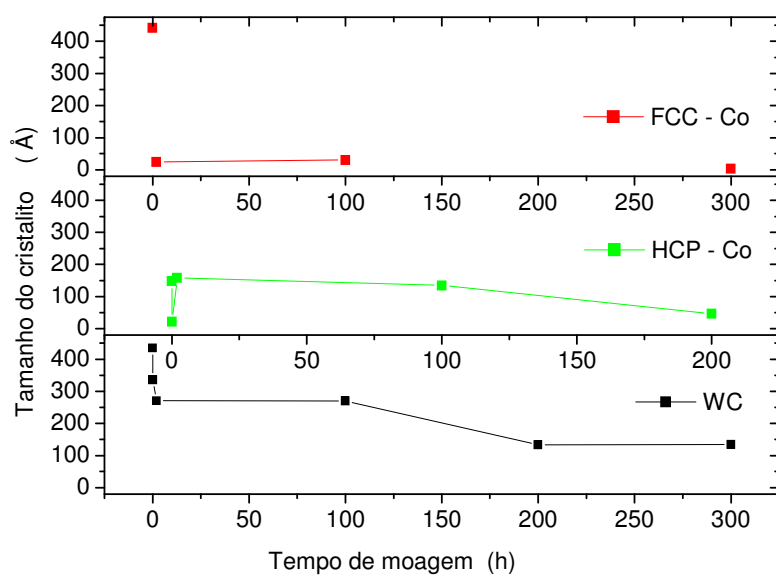


Figura 58. Tamanho do cristalito versus tempo de moagem das fases: WC, Co-hc e Co-cfc dos pós compósitos.

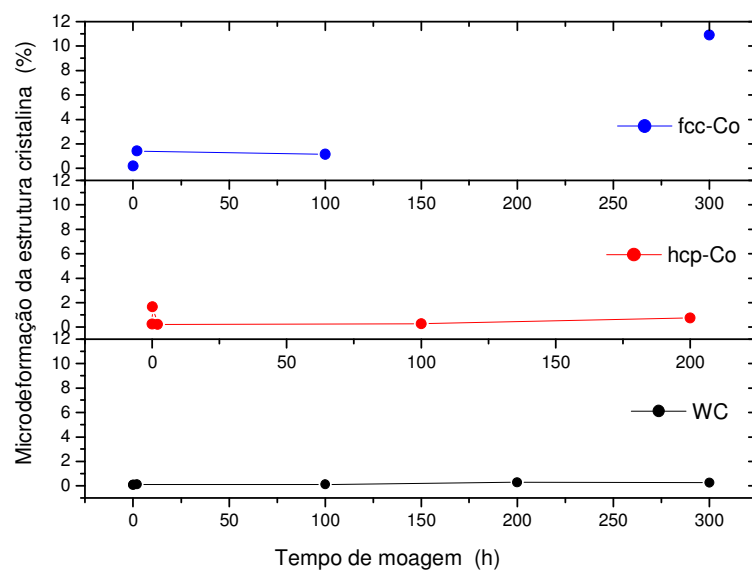


Figura 59. Microdeformação da estrutura cristalina versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc dos pós compósitos.

Nos pós compósitos, o parâmetros de rede para as fases WC, Co-hc e Co-cfc decrescem com o tempo de moagem como mostra a figura 60. Este decréscimo está diretamente influenciado pela redução do tamanho de partícula proveniente da moagem. Esta redução provoca microdeformação na estrutura cristalina e conseqüentemente diminuição dos cristalitos.

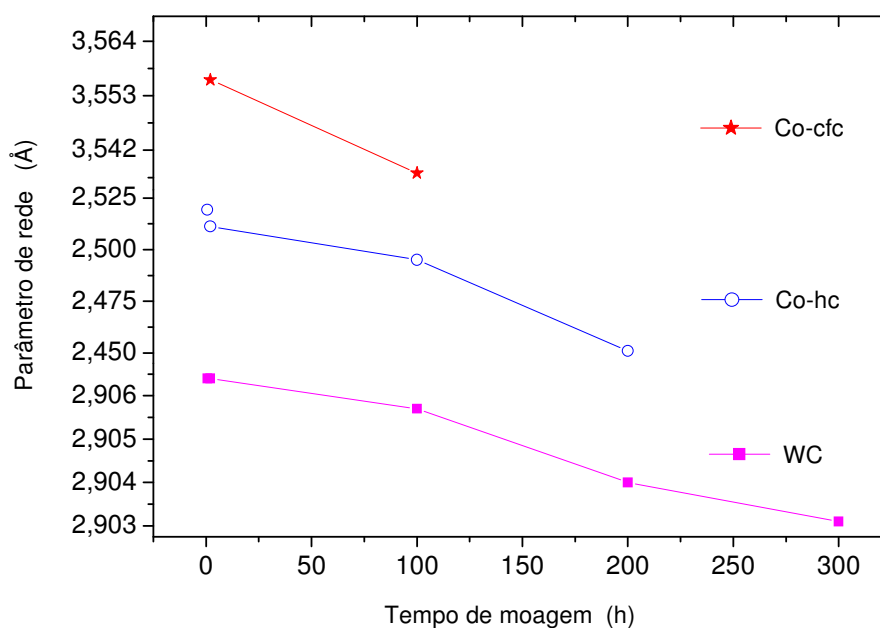


Figura 60. Parâmetro de rede versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos pós compósitos.

4.12 Efeito do tempo de moagem na microestrutura dos compósitos sinterizados.

Nos compósitos sinterizados o tamanho do cristalito da fase WC decresce até 2 horas de moagem e entre 2 horas e 300 horas decresce comparado com os materiais iniciais. Para a fase Co-hc decresce até 2 horas de moagem, entre 2 horas de moagem e 300 horas é constante. Para a fase Co-cfc decresce até 2 horas de moagem, entre 2 horas e 200 horas é constante, como mostra a figura 62. A tabela 7 mostra as medições dos parâmetros microestruturais dos compósitos sinterizados.

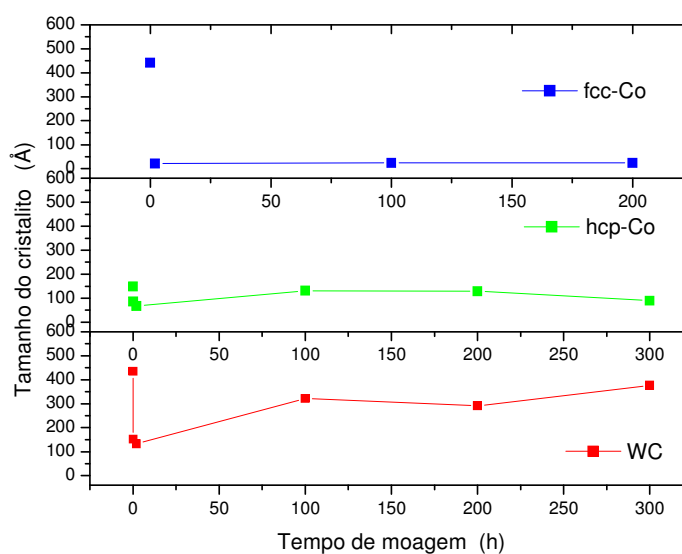


Figura 61. Tamanho do cristalito versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos compósitos sinterizados.

Tabela 7. Tamanho do cristalito, microdeformação da estrutura cristalina e parâmetro de rede das fases WC, Co-hc e Co-cfc dos compósitos sinterizados.

Tempo de moagem	Tamanho do cristalito (Å)			Deformação (%)			Parâmetro de rede (Å)		
	WC	Co-hc	Co-cfc	WC	Co-hc	Co-cfc	WC	Co-hc	Co-cfc
. Mat. In.	435,37	148,83	441,51	0,07	0,239	0,17	2,900	2,506	3,544
Mis. Mec..	151,74	85,44	–	0,22	0,410	–	2,907	2,528	3,857
2 h	132,59	67,536	21,355	0,27	0,528	1,62	2,909	2,532	3,852
100 h	322,36	131,04	23,88	0,10	0,279	1,45	2,906	2,508	3,859
200 h	291,02	129,33	23,843	0,12	0,294	1,67	2,909	2,524	3,868
300 h	376,44	89,493	–	0,10	0,388	–	2,968	–	–

Nos compósitos sinterizados a microdeformação da estrutura cristalina para a fase WC cresce até 2 horas de moagem. Entre 2 e 300 horas é constante comparado com o materiais iniciais. A fase Co-hc cresce até 2 horas de moagem, entre 2 e 300 horas decresce pouco. A fase Co-cfc cresce até 2 horas de moagem, entre 2 horas e 200 horas decresce como mostra a figura 62.

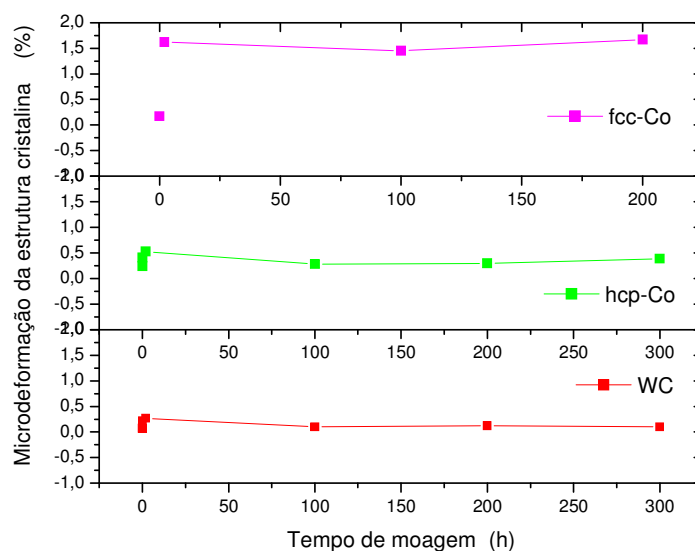


Figura 62. Microdeformação da estrutura cristalina versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos compósitos sinterizados.

O efeito da moagem na variação do tamanho do cristalito das fases WC, Co-hc e Co-cfc tem menos efeito nos compósitos sinterizados do que nos pós compósitos. Este efeito está relacionado com as transformações termodinâmicas ocorridas durante a sinterização, como por exemplo: o crescimento do tamanho de grão. No que se refere a microdeformação da estrutura cristalina das fases WC, Co-hc e Co-cfc a moagem tem mais efeito nos compósitos sinterizados do que nos pós compósitos este efeito esta relacionado com o relaxamento da estrutura cristalina durante a sinterização este relaxamento ocasiona diminuição nas tensões da rede cristalina. A baixa taxa de resfriamento após sinterização contribui também para a diminuição dessas tensões.

Para os compósitos sinterizados, os parâmetros de rede das fases WC, Co-hc e Co-cfc são praticamente constantes com o tempo de moagem. A variação existente na ordem de milésimos deve estar relacionada com a formação de solução sólida substitucional durante a sinterização, influenciadas diretamente com a redução do tamanho de partícula.

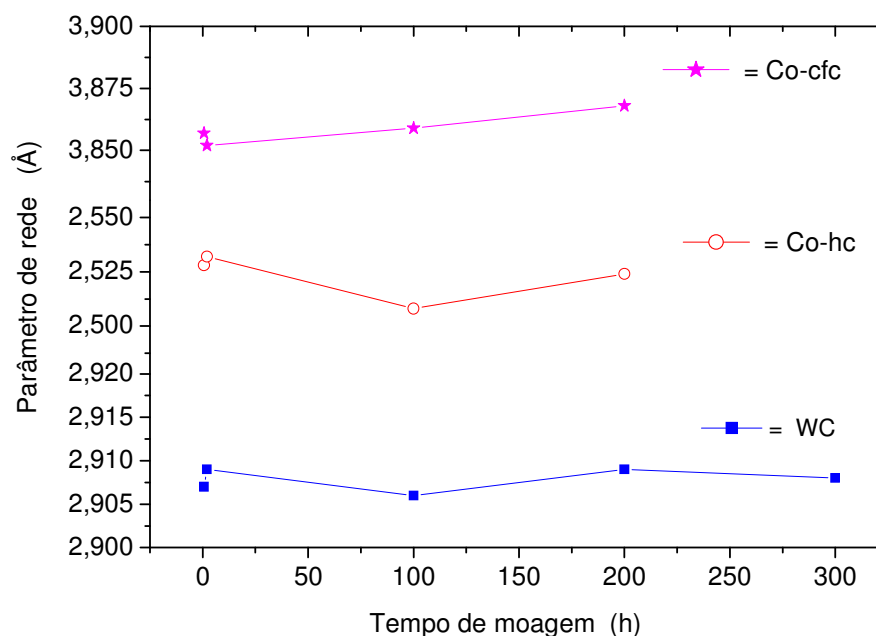


Figura 63. Parâmetro de rede versus tempo de moagem das fases WC, Co-hc e Co-cfc nos compósitos sinterizados.

4.13 Efeito do tempo de moagem na temperatura do início da sinterização

Os compósitos moídos por 2 horas e o misturado mecanicamente são os que mais contraíram e têm contração semelhante, a expansão máxima se verifica a 924 °C. Os compósitos moídos por 100 horas e 200 horas começam a contrair em torno de 791 °C. O compósito moído por 300 horas começa a contrair mais cedo em torno de 679 °C. O compósito moído por 300 horas contrai menos em relação aos outros como mostra a figura 64. Este efeito está relacionado com a redução do tamanho de partícula que ocorre à medida que o tempo de moagem cresce. Os compósitos com maior tempo de moagem têm maior redução do tamanho de partícula que lhes proporciona maior energia e maior área superficial, por isso sinterizam mais cedo e podem também sinterizar melhor a mesma temperatura.

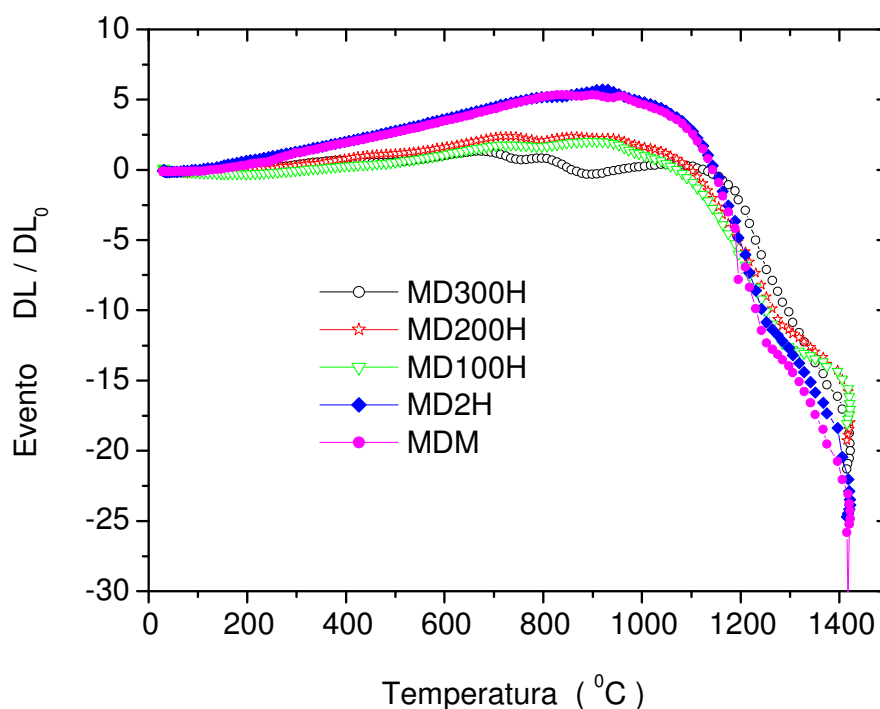


Figura 64. Curvas de contração dos compósitos sinterizados a 1400 °C / 5 minutos, processados por mistura mecânica e moídas por 2 horas, 100 horas, 200 horas e 300 horas.

Não existe uma faixa única do início da fase líquida para todos os compósitos. O primeiro mínimo da velocidade de contração e o máximo que se segue não são coincidentes para todas as amostras, como mostra a figura 65. Este efeito também está relacionado com a redução do tamanho de partícula, porque as amostras possuem diferentes tamanhos de partícula que lhes proporcionam diferentes temperaturas do início da sinterização e da fase líquida. Durante o início da formação da fase líquida há formação de um esqueleto sólido que continuamente vai desaparecendo, com o aumento da temperatura. A quantidade de líquido aumenta até o desaparecimento total do esqueleto segundo Da Silva (1996). Neste intervalo de tempo, a velocidade de contração diminui devido a uma pequena expansão originada pela transformação de sólido para líquido por parte da fase ligante. Quando a formação de líquido estiver em quantidade suficiente, a estrutura contrai rapidamente devido à força de capilaridade causada pelos poros ainda abertos e pelos meniscos das bordas da amostra. Este estágio só termina com a

densificação completa da amostra ou quando a força de capilaridade responsável pelo fechamento dos poros cai a níveis insuficientes para promover o fechamento dos poros restantes.

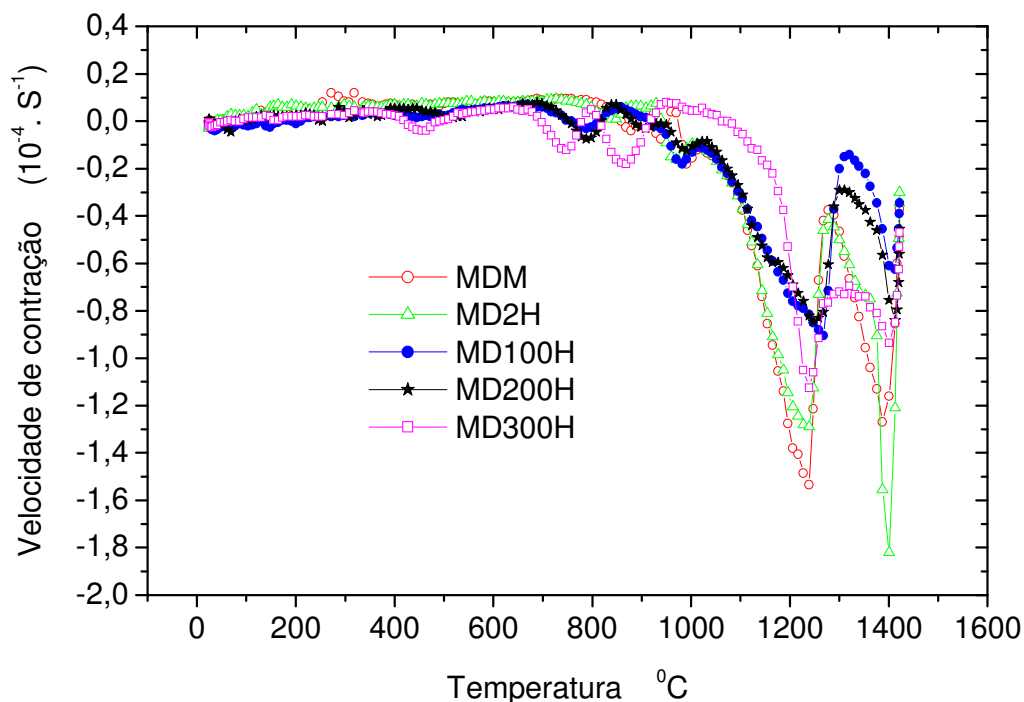


Figura 65. Curvas da velocidade de contração dos compósitos de sinterizados a 1400 °C / 5 min, processados por mistura mecânica e moídos por 2 horas, 100 horas, 200 horas e 300 horas.

4.14 Relação entre tempo de moagem e dureza

O tempo de moagem proporcionou a redução do tamanho de partícula conforme mostrado na figura 34, mas esta redução do tamanho de partícula não melhorou a dureza do compósito. O decréscimo da densidade com o tempo de moagem está relacionado com o aparecimento de outras fases mostradas no difratograma de raios-X da figura 37. O decréscimo da dureza está relacionado com o decréscimo da densidade. Segundo Gomes (1995), a redução do tamanho de partícula é importante, porque permite obter uma boa densidade a verde e conseqüentemente, melhoras das propriedades do compósito sinterizado. A figura 66 mostra a relação entre o tempo de moagem e dureza. A tabela 8 mostra as medidas de dureza e densidade de acordo com o tempo de moagem.

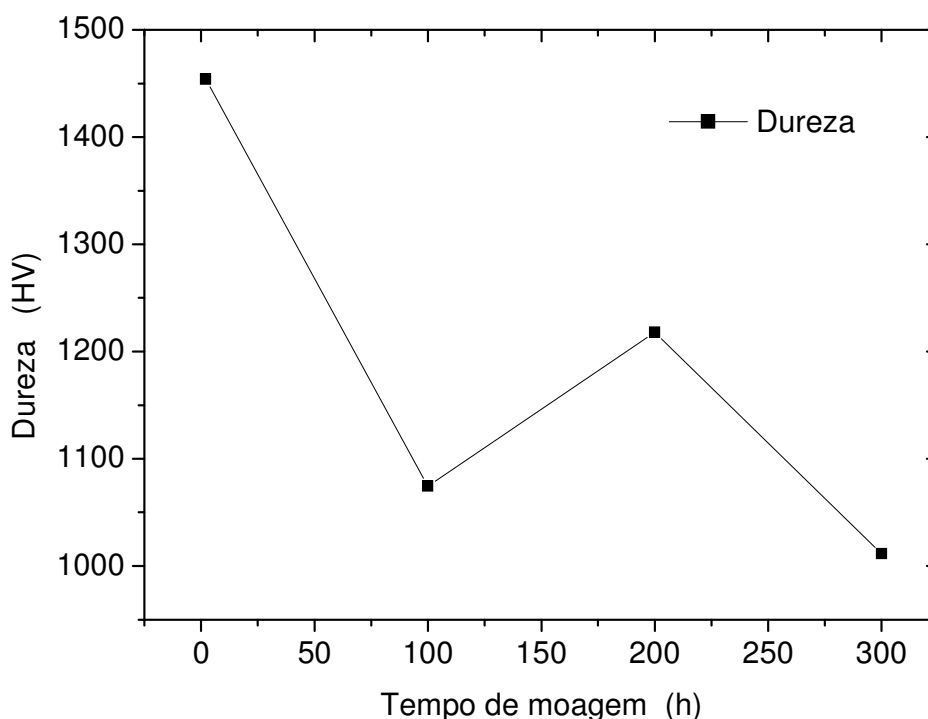


Figura 66. Relação entre o tempo de moagem e dureza.

Tabela 8. Medidas de densidade e dureza dos compósitos sinterizados.

Compósito	Tempo de moagem	Densidade (g/cm^3)	Dureza (HV)
Mdm	Mistura mecânica	12,02	1404
Md2h	2 horas	13,23	1452
Md100h	100 horas	10,76	1074,5
Md200h	200 horas	11,63	1218
Md300h	300 horas	10,16	1011,6

4.15 Efeito do tempo de moagem nas propriedades magnéticas dos pós compósitos.

As curvas de histerese dos pós compósitos de mistura mecânica e moído por 2 horas, 100, 200 e 300 horas estão mostradas na figura 67. O pó compósito de mistura mecânica e moído por 2 horas apresentam o mesmo campo coercitivo. Os pós compósitos moídos por 100, 200 e 300 horas também têm praticamente o mesmo campo coercitivo já que a diferença na ordem crescente é insignificante.

Esta variação nos valores do campo coercitivo pode estar relacionada com a redução do tamanho de partícula que ocorre quando aumenta o tempo de moagem. Esta redução do tamanho de partícula pode ser relacionada à variação do diâmetro médio das partículas mostrada na figura 34. O pó composto de mistura mecânica tem uma magnetização de saturação menor que o moído por 2 horas porque o composto mecanicamente misturado possui apenas uma fase de cobalto (Co-hc) e o moído por 2 horas possui duas fases de cobalto (Co-hc, Co-cfc) e as duas fases possuem comportamento magnético diferente. O decréscimo da magnetização de saturação a partir de 2 horas de moagem até 300 horas, está relacionada com a redução do cobalto livre com tempo de moagem, bem como variações na sua estrutura cristalina. A tabela 9 mostra as medidas magnéticas realizadas nos pós compostos. Segundo Brookes (1998) no composto WC-Co a magnetização de saturação depende largamente do elemento ferromagnético o cobalto, outras situações como: a dissolução do tungstênio na fase cobalto e a presença de outras fases também podem influenciar.

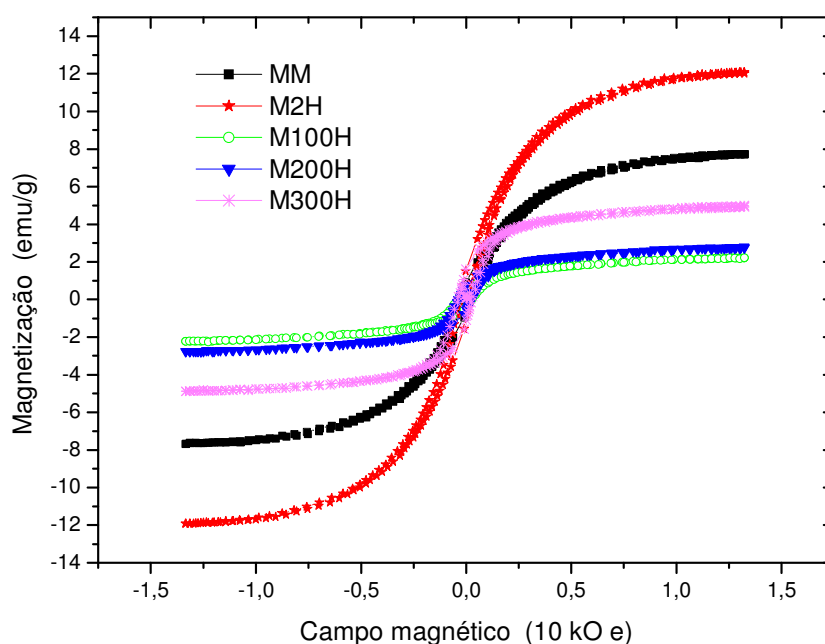


Figura 67. Gráfico de histerese dos pós compostos de mistura mecânica e moída por 2 horas, 100 horas, 200 horas e 300 horas.

Tabela 9. Medidas magnéticas dos pós compósitos.

Compósito	Campo coercitivo (Oe)	Magnetização de saturação (emu/g)
MM	0,016	7,76
M2h	0,016	12,18
M100h	0,029	2,12
M200h	0,028	2,75
M300h	0,030	5,00

4.16 Efeito do tempo de moagem nas propriedades magnéticas dos compósitos sinterizados

As medidas magnéticas de histerese dos compósitos sinterizados detectaram a partir de 2 horas de moagem um decréscimo na magnetização de saturação com o crescimento do tempo de moagem como mostra a figura 68. Esse decréscimo da magnetização de saturação está relacionado ao decréscimo de cobalto livre nos compósitos, bem como com o aparecimento de outras fases mostradas na difratograma de raios-X da figura 37. O gráfico de histerese do compósito misturado mecanicamente é menor do que o moído por 2 horas, porque os dois compósitos possuem duas fases de cobalto e estas fases possuem comportamento magnético diferente.

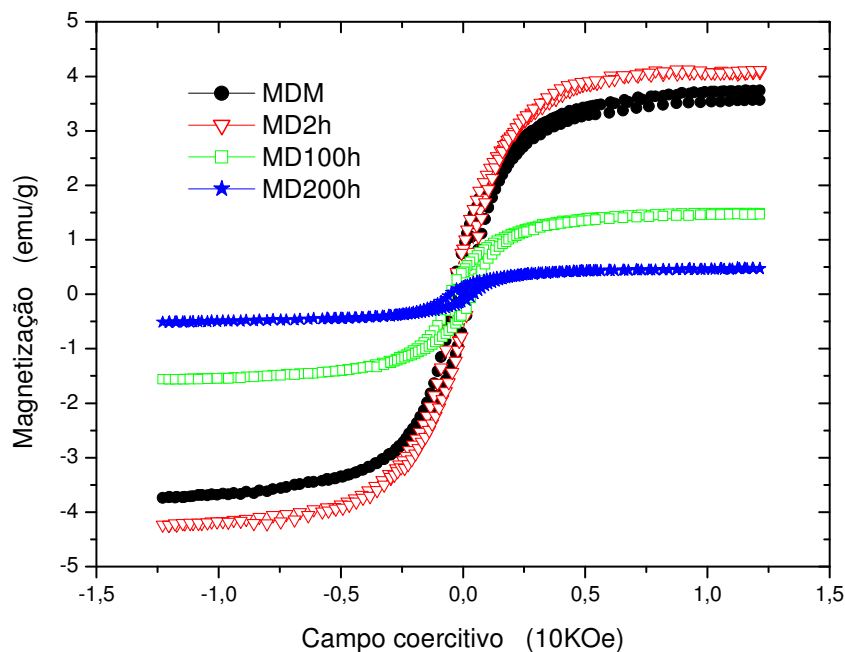


Figura 68. Gráfico de histerese dos compósitos sinterizados de mistura mecânica e moídos por, 2 horas, 100 horas, 200 horas.

Tabela 10. Medidas magnéticas dos compósitos sinterizados.

Compósito	Campo coercitivo (Oe)	Magnetização de saturação (emu/g)
Mdm	0,75	3,73
Md2h	0,066	4,08
Md100h	0,090	1,49
Md200h	0,099	0,47

A amostra moída por 300 horas apresentou comportamento paramagnético devido à ausência de cobalto livre no compósito. Esta ausência de cobalto livre está mostrada no difratograma de raios-X da figura 43. A tabela 10 mostra as medidas magnéticas dos compósitos sinterizados.

As medidas magnéticas dos compósitos sinterizados detectaram a partir de 2 horas de moagem um crescimento no campo coercitivo. Este crescimento do campo coercitivo com o tempo de moagem é diretamente influenciado pelo tamanho de grão de WC. Geralmente cresce o campo coercitivo decresce o tamanho de grão. Segundo Topié et al. (2006) outros

fatores como: stress residual e mudanças na estrutura cristalina podem influenciar o campo coercitivo. O compósito de mistura mecânica tem um campo coercitivo maior que o moído por 2 horas porque possui um tamanho de grão menor. Esta inversão nos valores do campo coercitivo para os dois compósitos deve estar relacionado a outros fatores citados por Topié et al. (2006). As propriedades magnéticas podem ser usadas para o controle de qualidade do compósito.

4.17 Relação entre campo coercitivo e tamanho de grão com o tempo de moagem

O crescimento do campo coercitivo com o tempo de moagem foi verificado com o decréscimo do tamanho de grão, como mostra a figura 69. A redução do tamanho de grão melhora as propriedades do compósito. Mas neste trabalho a redução do tamanho de grão com o tempo de moagem não melhorou as propriedades do compósito devido o aparecimento de outras fases como mostrado na figura 37.

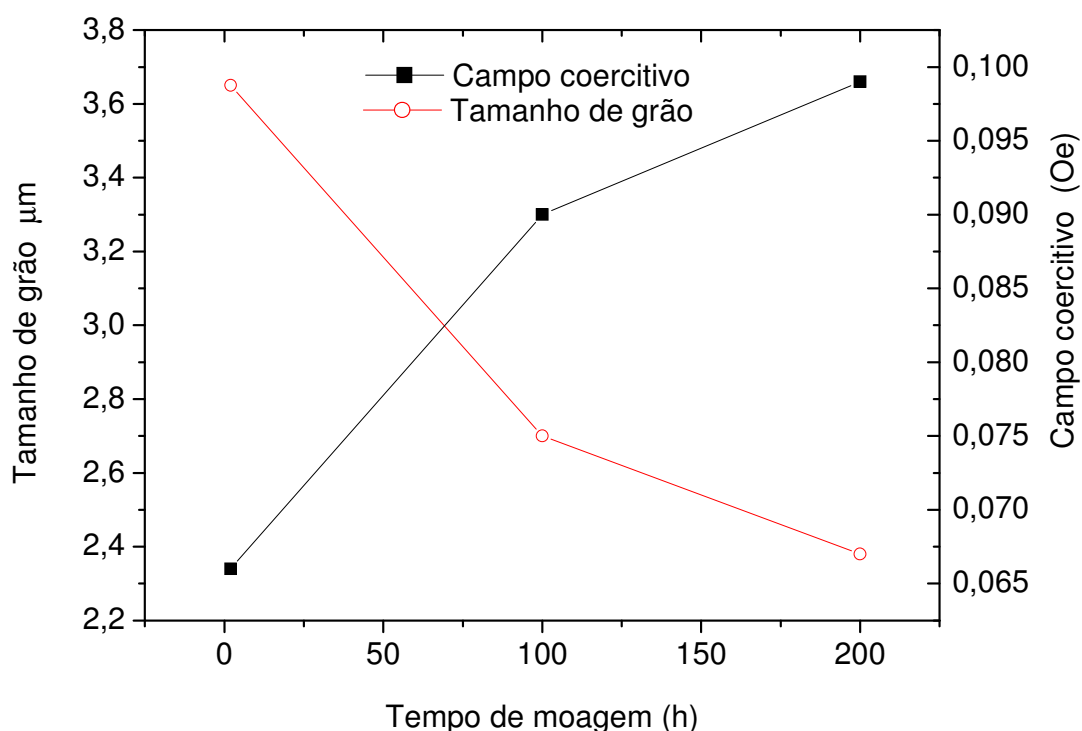


Figura 69. Relação entre o tempo de moagem, campo coercitivo e tamanho de grão para os compósitos moídos por 2 h, 100h e 200h.

5 CONCLUSÕES

5.1 Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem nos compósitos

O tempo de moagem promoveu uma redução do tamanho de partículas nos pós compósitos. Esta moagem permitiu a dispersão e a distribuição de tamanho das partículas dos pós compósitos. Esses compósitos apresentam mudanças significativas em sua microestrutura, tais como: refinamento de partículas; microdeformação da rede cristalina; formação de partícula compósita e transformações alotrópicas na fase cobalto. Promoveu ainda melhor distribuição do cobalto nos compósitos sinterizados e baixa temperatura de início de sinterização.

5.2 Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem na distribuição do tamanho de partícula

O tempo de moagem promoveu a distribuição do tamanho de partícula e a redução do diâmetro médio.

5.3 Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem na microestrutura dos compósitos.

A variação do tamanho do cristalito com o tempo de moagem das fases WC e Co-cfc cresce após sinterização, enquanto que para o Co-hc ocorre o contrario, quando sinterizado o tamanho do cristalito diminui quanto comparado ao pó. A Microdeformação da estrutura cristalina das fases WC, Co-hc e Co-cfc é maior nos compósitos em pó do que nos sinterizados. Nos pós compósitos os parâmetros de rede para as fases WC, Co-hc e Co-cfc decrescem com o tempo de moagem. Este decréscimo está diretamente influenciado com a redução do tamanho de partícula proveniente da moagem. Para os compósitos sinterizados os parâmetros de rede para as fases WC, Co-hc e Co-cfc são praticamente constantes com o tempo de moagem, a variação existente na ordem de milésimos deve estar relacionada com a formação de solução sólida substitucional entre as partículas.

5.4 Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem na temperatura do início da sinterização

A diferença na temperatura do início de sinterização está relacionada com a redução do tamanho de partícula. As amostras com maior tempo de moagem têm maior redução do tamanho de partícula e por isso sinterizam mais cedo, devido à melhor reatividade das partículas e podem também sinterizar melhor a mesma temperatura. Não existe uma faixa única do início da fase líquida para todos os compósitos. O primeiro mínimo da taxa de velocidade de contração e o máximo que se segue não são coincidentes para todos os compósitos devido a diferenças nas temperaturas do início de sinterização, proporcionando diferentes temperaturas de início da fase líquida. O tempo de moagem ideal foi de 300 horas porque o mesmo apresentou menor temperatura de início de sinterização. A morfologia dos pós sinterizados revela poros mais finos, melhor distribuídos ao longo da matriz cobalto.

5.5 Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem na dureza

O decréscimo da densidade com o tempo de moagem está relacionado com o aparecimento de outras fases como: W_4Co_2C e Co_3C . O decréscimo da dureza está relacionado com o decréscimo da densidade.

5.6 Conclusões sobre o efeito do tempo de moagem nas propriedades magnéticas

As medidas magnéticas de histerese dos compósitos sinterizados detectaram um decréscimo na magnetização de saturação e um crescimento no campo coercitivo com o crescimento do tempo de moagem. Para os pós compósitos o aumento do campo coercitivo está relacionado com a redução do tamanho de partícula. A variação da magnetização de saturação está relacionada com a variação do cobalto livre e da estrutura cristalina. O crescimento do campo coercitivo com o tempo de moagem foi verificado com o decréscimo do tamanho de grão.

O melhor tempo de moagem para caracterizar os compósitos através de propriedades magnéticas foi de 200 horas, já que o compósito sinterizado e moído por 300 horas apresentou comportamento paramagnético.

5.7 Recomendações para trabalhos futuros

Estudar o processo de otimização da moagem de alta energia para obtenção de partículas nanométricas do compósito WC-10%pCo.

Estudar as condições adequadas de sinterização para pós nanométricos de WC-10%pCo e correlacionar as propriedades magnéticas com os parâmetros microestruturais.

REFERÊNCIAS

AKESSON, L., **Lab. Report No. 2510, class No 62,11.** Stockholm, 31-03 Sandvik Coromant, Sweden, 1978.

ARATÓ, P., BARTHA, L., PORAT, S. B. and ROSEN, A., **Solid or Liquid Phase Sintering of Nanocrystalline WC/Co Hard Metals.** Research Institute for Technical Physics of the Hungary Academy of Sciences, H-1047, Budapest Fóti út 56, Hungary, 1998.

BAILEY, J. A. and THUNDERMANN, J. H., **Trans. AIME**, 236, pp. 1031, 1966.

BENGTSSON, B., JOHANNESSON, T. and LINDAU L., **Planseeber, Pulvermet.**, 22, pp. 285, 1974.

BENGTSSON, B., JOHANNESSON, T. and LINDAU L., **Powder Metals.**, 16, pp. 220, 1973.

BOCK, A., **On Grain Growth of Ultrafine WC During Powder Carburization and Hard Metal Sintering.** Post Doctoral Work, Institute fur Chemische Technologies Anorganischer Stoffe, Technische Universitat Wien, 1995.

BRADBUR, Y. S., **Powder Metallurgy Equipment Manual.** Metal Powder Industries Federation. New York, USA, 1986.

BROOKES, A. J. K., **Hard Metals and Hard Materials.** Sixth edition, publisher by International Carbide Data, East Barnet Hertfordshire, United Kingdom, 1996.

BROOKES, A. J. K., **Hard Metals and Other Hard Materials.** Third edition, publisher by International Carbide Data, East Barnet Hertfordshire, United Kingdom, 1998.

CÂNON, H. S. and LENEL, F. V., **Mettalwerk plansee, Reutte**. Proceedings of First Plansee Seminar ed. Benesovsky, F. pp. 106, Austria 1953.

CECH, B., **Sov. Powder Met.** 2, pp. 86, 1963.

CHA, I. S., HONG, H. S., HA, H. G. and KIM, K. B., **Microstructure and Mechanical Properties of Nanocrystalline WC -10Co Cemented Carbides**. Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Kusung-dong, Yusung-gu, Taejon 305-701, Korea 2000.

CHEN, J. D. and WANDA, N. J., **Journal Colloid & Interface Science**. 148, 1, 207, 1992.

CLARK, I. E. and SEM, P. K., **Advanced in the Development of Ultra Hard Cutting Tool Materials**. Industrial Diamond Reviews, v. 58, n^o 577, pp.40-44.

COBLE, R. L., BURK, J. E., **Reactivity of Solids**. Elsevier Publisher, Amsterdã, Holland 1961.

COBLE, R. L., **J. Am. Ceram. Soc.** Vol. 41, n^o- 2, pp.55-62, 1958.

DAWILL, W., SCHROTER, K., **Zeitsch fur. Metallk.** 41, 231, 1950.

DA COSTA, F. A., DE MEDEIROS, F. F. P., DA SILVA, A. G. P., GOMES, U. U., FILGUEIRA, M., DE SOUZA C. P., **Structure and Hardness of a Hard Metal Alloy Prepared with a WC Powder Synthesized at Low Temperature**. Materials Science and Engineering. Elsevier Publisher, 2007.

DUPRE, A., **Theory Macnique de la Chaleur**. pp. 368, Paris.

DA SILVA A. G. P., **Study on Sintering and Grain Growth of WC- Based Hard Metal**. Doctor Work in Chemical Technology. Technical University of Vienna. pp. 242, Austria, 1996.

EL-ESKANDARANY, S. M., MAHDAY, A. A., AHMED, A. H., AMER, H. A., **Synthesis and Characterizations of Ball-milled Nanocrystalline WC and Nanocomposite WC-Co Powder and Subsequent Consolidations.** Mining, Metallurgy and Petroleum Engineering Department, Faculty of Engineering, Al Azhar University, Nasr City, 11371 Cairo, Egypt, 2000.

EMMERICH, W. D. and KAISERSBERGER, E. **Journal Thermal, Analyze.**, 17, pp. 195-212, 1979,

EUSTATHOPOULUS, N., **Int. Metals Reviews** 28. 4, 189, 1983.

EXNER, H. E., **Conference on Recent Advances in Hard Metal Production.** Metal Powder Reporter. v. 2, paper 13, Loughborough, 1979.

EXNER, H. E., FREYTAG, J., PETXOW G. and WALTER, P., **Plansee Berichte Fur Pulver Metallurgies.** Bd, 26 pp. 90, 1978.

EXNER, H. E., **Introduction Metals Reviews.** 4, 149. 1979.

FANG, Z. and EASON, W. J., **Nondestructive Evaluation of WC-Co Composite Using Magnetic Properties.** The International Journal of Powder Metallurgy, vol. 29, n^o 3, 1993.

FANG, Z. and EASON, W. J., **Study of Nanostructured WC-Co Composite.** RTW, Inc., 205 N. 13th St, Rogers, AZ 72757, USA, 1995.

GALLAGHER, P. K., **Thermoanalytical Methods.** Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment, vol. 2, Characterization of Materials, R. W. Chan (Hrsg.), Weinheim, New York, basel, VCH Veriagsgesellschaft mbH, pp. 491-549, 1992.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York, NY. pp. 225-302 e 385-9, 1996.

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

GERMAN, R. M., **Power Metallurgy Science**. MPIF, Princeton-New Jersey, Second edition, "chapter seven" pp. 242-82 and "chapter six," pp. 191-240, 1994.

GESSINGER, G. H., FISCHMEISTER, H. F. and LUKAS, H. L., **Powder Met.** vol. 16, pp. 119, 1973.

GILLIA, O., BOUVARD, D., **Phenomenological Analysis of Densification Kinetics during Sintering: Application to WC-Co Mixture**. Laboratoire Génie Physique et Mécanique des Matériaux, Institut National Polytechnique de Grenoble, ESA CNRS no. 5010, BP 46, 38402 Sait Martin d'Hères cedex, France, 1999.

GOMES, U. U., **Tecnologia dos Pós, Fundamentos e Aplicações**. Universidade Federal do Rio Grande Norte, Editora Universitária, Natal-RN, pp. 160, Brasil, 1995.

GORETZKI, H., EXNER, H. E. and SCHEUERMANN, W., **Modern Development on Powder Metal**. 4, 327, 1971.

GORKUNOV, E., ULYANOV, A. and CHULKINA, A., **Quality Inspection of Sintered Powder Tungsten-Cobalt Products by Magnetic Technique**. Institute of Engineering Science, Russian Academy of Sciences (Urals Branch), Yekaterinburg, Russia.

GUMMERSON, P.U., **Powder Metallurgy for High Performance Application**. Syracuse University Press, New York, USA, 1972.

GURLAND, J., and NORTON, J. T., **Journal of Metals**. vol.14. pp.1056, 1952.

GURLAND, J., **Metallographic**. vol.10. pp. 461, 1977.

GUTIÉRREZ, E. A. J., **Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma de Metal Duro**. Tese de Doutorado, UFSC, Santa Catarina, Brasil, 2002.

HAGLUND, S. and AGREN, J., **W Content in Co Binder During Sintering of WC-Co**. Division of Physical Metallurgy, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm, Sweden, 1997.

HEMMINGER, W. F. and CAMMENGA, H. F., **Methoden der Thermischen Analyze**, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1980.

HEMMINGER, W. F. and HOHNE, H., **Grundlagen der Kalorimetre.**, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.

HIRSCHORN, J. S., **Introduction of Powder Metallurgy**. American Powder Metallurgy Institute, New York, USA, 1969.

HUANG, Y. J., WU, K. Y. and YE, Q. H., **Phase Transformation of Cobalt by Ball Milling**. Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China, 1994.

HUMENIK, M. Jr. and PARIKH, N. M. J., **American Ceramic Society**. 39, 2, 60, 1956.

HUPPMAN, W. J. and RIEGGER, H., **Acta of Metallurgy**. vol. 23, pp. 965 1975.

HUPPMAN, W. J., RIEGGER, H., KAYSSER, W. A., SMOLEJ, V. and PEJOVNILK S., **Zeitschrift Fur Metalk**. Bd 70, pp.792, 1972.

J. SORT, J., NOGUÉS, S., SURIÑACH, J.S., MUÑOZ, M.D. and BARÓ. **Correlation between Sacking Fault Formation, Allotropic Phase Transformations and Magnetic Properties of ball-milled Cobalt**. Department of Physique, Faculty of Sciences, Edifice Cc, Universidad Autonomy de Barcelona, 08193 Bellaterra, (ICREA), Spain, 2004.

JAENICKE RÖBLER, K. and LEITNER, G., **TA-MS for High Temperature Materials** *Thermochimica Acta* 295, pp. 133-145, 1997.

JIANHONG, HE. and JULIE, M. SCHOENUNG., **Nanostructured Coatings**. *Materials Science and Engineering*, A336, pp. 274–319, 2001.

JONES, W. D., **Fundamental Principles of Powder Metallurgy**. Anold Publishing, London, UK, 1960.

KAYSSER, W. A., PETZOW, G., Work presented in the Group Meeting, **Sintering, Theory and Practice**, October 29-31th, 1984.

KIM, H. C., OH, Y. D., SHON, J. I., **Sintering of Nanophase WC-15% Co Hard Metals by Rapid Sintering Process**. Department of Materials Engineering, Research Center of Advance Material Development, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, South Korea, 2004.

KIM, K. B., HA, H. G., LEE, W. D., **Sintering and Microstructure of WC/Co Hard Metals**. Korea Institute of Machinery & Materials, 66 sangnam dong, Kyungnam, Korea, 1997.

KINGERY, W. D., **Applied Physics**. vol. 30, pp. 307, 1959.

KLOCKE, F., GERSCHWILERK. and FRISTSCH, R., **International Tungsten Symposium**, Goslar. pp. 213-238, ITIA, London, 1979.

KOLASKA, H. and DRAYER, K., **Metal Duro, Cermets e Cerâmicas Resistentes ao Desgaste**. Ed. Metllal-Verlag. Berlim (publicado na Ipesi-Metal, Mecânica, Set/Out. pp. 62-70), 1991.

KRAINER, H., **Magnetic Properties of WC-Co Alloys**. // *Arch. Eisenhutten.*, 1950, vol. 21. S. 119-121.

KUCZYNSKI, G. C., **J. Appl. Phys.** vol. 21, pp. 35-632, 1950.

KUCZYNSKI, G. C., **Phys. Rev.** vol. 73, pp. 1308, 1949.

KUCZYNSKI, G. C., **Sintering and Catalysis.** New York, USA, 1975.

KUCZYNSKI, G. C., **Trans. AIME.** vol. 185, n^o- 2, pp. 78-169, 1949.

KUCZYNSKI, G. C., **Zeitsch fur. Metallk.** vol. 67, pp. 606, 1976.

LEANDER, F. P. and WILLIAM, G. W., **Fundamentals of Powder Metallurgy.** MPIF, 2002.

LEITNER, G., **Proceedings of the. Conf. On Advances in Hard Materials Production.** pp. 1-13, Bonn, Germany, 1992.

LEITNER, G., RÖSSLER, K. J., WAGNER, H., **Process During Dewaxing and Sintering of Hard Metals.** International Conference on Advances in Hard Materials Production, pp. 13-10, Germany, 1992.

LENEL, F. V., **Powder Metallurgy Principles and Application.** Ed. Princeton, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, pp. 241-319, USA, 1980.

LENEL, F. V., **Trans. AIME.** vol. 175. pp. 878, 1948.

MACEDO, R. H., **Primeiro Estágio de Sinterização de Ligas de Metal Duro: Degaseificação e Espalhamento de Metais Ligantes.** Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande Norte, Natal-RN, Brasil, 2002.

MARCONDES, F. C., **A História do Metal Duro,** CPA, ed. pp. 234, São Paulo, 1990.

MCCANDLISH, L. E. and SEEGOPPAUL, P. **Proceeding of the European Conference on Advances in Hard Materials Production.** Stockholm, Sweden, 1996.

MEREDITH, B., MILNER, D. R., **Powder Metallurgy**. vol. 3, pp. 162, 1976.

MEREDITH, B., MILNER, D. R., **Powder Metallurgy**. vol. 1, pp. 38, 1976.

MILNER, D. R., SNOWBALL R. F., **Powder Metallurgy**. vol. 11, 21 e 23, 1968.

MOHAN, K. and STRUTT, R. P., **Observation of Co Nanoparticle Dispersion in WC Nanograins in WC-Co Cermets Consolidated from Chemically Synthesized Powders**. Department of Metallurgy, and Advanced Technology Center for Precision Manufacturing, University of Connecticut, Storrs, Ct, USA, 1996.

NELSON, R. J., MILNER, D. R., **Power Metallurgy**. vol. 14, pp. 39, 1971.

NELSON, R. J., MILNER, D. R., **Power Metallurgy**. vol. 15, pp. 346, 1972.

NERZ, J. E., KUSHNER, B. A. and ROTOLICO, A. J., **Microstructural Evaluation of Tungsten Carbide-Cobalt Coatings**, proceeding of the 4th National Thermal Spraying Conference, Pittsburgh, PA, USA, pp. 115-120, 1991.

NEWMANN A. W., **Wetting Spreading and Adhesion**. Ed. Padday, J. F., Academy Press. 3, 1978.

NORTON, T., RAUTALA, P., **Proc. First Plansee Sem., Reute Plansee Werke**. vol. 303, 1952.

OKUYAMA, K., **Sintering**. In: Gotoh, K., Masuda, H., Higashitani, K Powder Technology Handbook, 2 ed.. New York: Marcel Deckle, Inc. cap. II. 11, pp. 193-200, 1997.

PARIKH, N. M. and HUMENIK, M. Jr., **American Ceramic Society**, 40, 9, 315, 1957.

PERTERSSON, A., AGREN, J., **Sintering Shrinkage of WC-Co Materials with Bimodal Grain Size Distributions**. Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden, 2004.

PRANKASH, L., **Proc. 13th Int Plansee Sem., Reute Metallwerk Plansse**. vol. 2, pp. 80, 1993.

PRICE, C. H. S., SMITELLS, C. J. and WILLIAMS, S. V., **Sintering Alloys Part I: Copper-nickel-tungsten alloys, sintering with a liquid phase present**. Journal Inst. Metals, v. 62, pp. 239, 1938.

RAMQVIST, I.; **International Journal of Powder Metallurgy**. 1, 4. pp. 2. 1965.

SANTHANAM, A. T., **In the Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides** (S. T. Oyama, edition), pp. 28-52. Blackie Academy and Professional, London, 1996.

SAVITSKII, A. P., **Liquid Phase Sintering of the Systems with Interacting Components**. Russian Academy of Science, Siberian Branch, Institute of Strength Physics and Materials Science, Tomsk, 1993.

SCHATT, W., FRIEDRICH, E., **Zeitsch Fur, Metallk**. Bd. vol. 73, pp. 57, 1982.

SCHATT, G., HINZ, M., **New Hutte**, 17, pp 304 1972.

SKOROKHOD, V. V., SOLONIS S. M. **Soviet Powder Metal**. Met. Cer. 141, 1972.

SHUBERT, W. D., BOCK, A. and LUX, A. **General Aspect of Conventional Ultrafine WC Powder Manufacture and Hard Metal Production**. RM&HM. 1994.

SCHATT, W., KAYSSER, W. A., ROLLE, S., SIBILLA, A., FRIEDRICH, E. and PETZON, G., **International Powder Metallurgy**. vol. 19, pp. 14, 1987.

SHULER, D. KIEFER F., FRISH B., THIELE W. R., **Einfluss Gasformiger Reaktionsprodukte Beim Sintern Vonhartmetallen.** Proceedings of the 13th International Planse Seminar, vol.2, pp. 136 – 150, Austria, 1993.

SMOLKOVA, KEULEMANSOVA F. and FELT L., **Analysis of Substance in Gaseous Phases,** vol. XXVIII, Comprehensive Analytical Chemistry, G. Svela, ed. Elsevier, Amsterdam, 1991.

SPRIGSS, G. E., **Refractory Metals & Hard Materials.** v. 5, 1995.

STICKELS, C. A. and HUCKE, E. E., **Trans. AIME,** 230, pp. 20-27, 1964.

SUN, J., ZHANG, F. and SHEN, J., **Characterizations of Ball-milled Noncrystalline WC-Co Composite Powders and Subsequently Rapid Pressing Sintered Cerments.** School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China 2002.

SURYANARAYANA, C., **Mechanical Alloying and Milling.** Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401-1887, USA, 2001.

SZEKELY, G., NEBULONI, M. and ZERILI, L. F., **Thermochimica Acta,** 196, pp. 511-532, 1992.

TOPIÉ, I., SOCKEL, H. G., WILLMANN, P., GÖKEN, M., **The Influence of Microstructure on the Magnetic Properties of WC/Co Hardmetals.** General Materials Properties, Institute of Materials Science, Martensstrasse. 5, D-91058, Erlangen, Germany, 2006.

TRACEY, V. A., **Refractory Metals & Hard Material.** vol. 11, pp. 137, 1992.

UPADHAYAYA, G. S. and WAGNER, G., **Advances in Sintering of Hard Metals.** Widia 3 Ltd 8/9th, Mile Tumkar Road Bangalore 560073, India, 2000.

UPADHAYAYA, G. S. and BRAUMIK, K., **Materials Science & Engineering**. A105/106, 249, 1988.

WAYNER P. C. Jr. and SCHONBERG, J., **Journal Colloid & Interface Science**. 152, 2, 1992. WHALEN, T. J. and HUMENIK, M. Jr., *Sintering and Related Phenomena*, ed. Kaczynski, Hooten, Gibbon, Gordon and Breach, 715, New York, 1967.

WIDMANN, G. and RIESEN, R., **Thermoanalyse**, Huthig Verlag, Heidelberg, 1983.

WRAY, P. J., *Acta Metalúrgica*, 24. p.125-135, 1976.

Y. HUANG, Y. K. WU, and H Q. YE., **Phase Transformation of Cobalt Induced by Ball Milling**. Laboratory of atomic imaging of solids, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China, 1994.

YIH, S. W. H. and WANG, C. T., **Tungsten Sources, Metallurgy, Properties and Applications**. Plenum Press, p. 5000, New York, 1979.

YOUNG, T., **Philos. Trans R. Soc.** **95,65**. London, 1805.

ZEMANY, P. D., **Nature**, 171, p. 391, 1953.

ZHANG, L. F., WANG, Y. C., ZHU, M., **Nanostructured WC/Co Composite Powder Prepared by High Energy Milling**. South China University of Technology, Department of Mechanical Engineering, Guangzhou 510090 PR, China, 2003.

ZHENGUI, Y., JACOBI, J. S. and SUDARSHAN, T. S., **Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC-Co)**. Materials Modification, Inc. 2929 Eskridge Road, P-1.

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](#)