

**SINTERIZAÇÃO TERMOBÁRICA E POR FASE LÍQUIDA DA LIGA DE
METAL DURO WC-10%pCo USANDO
PÓS NANOMÉTRICOS DE WC**

Lidiane Hott de Fúcio Borges

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

Dezembro - 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**SINTERIZAÇÃO TERMOBÁRICA E POR FASE LÍQUIDA DA LIGA DE
METAL DURO WC-10%pCo USANDO
PÓS NANOMÉTRICOS DE WC**

LIDIANE HOTT DE FÚCIO BORGES

“Dissertação de Mestrado submetida ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Dezembro – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

08/2008

Borges, Lidiane Hott de Fúcio

Sinterização termobárica e por fase líquida da liga Metal Duro WC-10%pCo usando pós nanométricos de WC / Lidiane Hott de Fúcio Borges. – Campos dos Goytacazes, 2007.

vii, 104 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2007.

Orientador: Marcello Filgueira.

Área de concentração: Materiais de alta dureza

Bibliografia: f. 97-104

1. Metal duro 2. Materiais nanoestruturados 3. Sinterização 4. Metalurgia do pó 5. Altas pressões I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 671.373

**SINTERIZAÇÃO TERMOBÁRICA E POR FASE LÍQUIDA DA LIGA DE
METAL DURO WC-10%pCo USANDO
PÓS NANOMÉTRICOS DE WC**

LIDIANE HOTT DE FÚCIO BORGES

“Dissertação de Mestrado submetido ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovado em 21 Dezembro de 2007.

Comissão Examinadora:

Prof. Carlos Ângelo Nunes (DSc.) – EEL/USP

Prof. Edson Corrêa da Silva (DSc.) – PPGECON/CCT/UENF

Prof. Sérgio Neves Monteiro (DSc.) – PPGECON/CCT/UENF

Prof. Marcello Filgueira (DSc.) – PPGECON /CCT/UENF – ORIENTADOR

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, pois sem Ele nada é possível;
- ✓ Ao meu esposo Luciano, pelo amor, incentivo, apoio e a pré-disposição em ajudar em qualquer situação;
- ✓ A meus pais, pelo exemplo de vida;
- ✓ Ao Prof. Marcello Filgueira, pela orientação dedicada e objetiva, pela confiança e entendimento;
- ✓ A amiga Hellen, pelo companheirismo em todas as etapas desta caminhada e pela ajuda nos momentos difíceis;
- ✓ Aos colegas da pós-graduação, pela amizade e pelos favores do dia-a-dia;
- ✓ Aos bolsistas Renan e Alex, pelo auxílio na preparação e sinterização das amostras;
- ✓ Ao técnico de metalografia Ronaldo Quintanilha, pela realização de ensaios de dureza;
- ✓ A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu concluísse este trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos Gerais	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Justificativas	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Materiais de Alta Dureza	4
2.2 Carbetos Cementados	5
2.2.1 O Metal Duro	7
2.2.2 Breve Histórico	8
2.2.3 Propriedades	12
2.2.4 Metal Duro a partir de Pós de WC Ultrafinos e Nanométricos	13
2.2.5 Processamento	17
2.2.5.1 Metalurgia do Pó Convencional	17
2.2.5.2 Sinterização em Vácuo ou com Baixa Pressão de Gás	20
2.2.5.3 Sinter - HIP	20
2.2.5.4 Sinterização com Pressão de Gás	21
2.2.5.5 Comparação entre Sinter - HIP e Sinterização com Pressão de Gás	21
2.2.5.6 Aplicações	24
2.3 Tecnologia das Altas Pressões	26
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Considerações Iniciais	32
3.2 Materiais para a Confecção dos Corpos Sinterizados	33
3.3 Preparação da Mistura	36
3.3.1 Determinação da Massa por Amostra	36
3.3.2 Homogeneização dos Pós	37
3.4 Preparação da Célula Reativa	37
3.5 Sinterização via HPHT	38

3.5.1 Condições de Sinterização	39
3.6 Sinterização Convencional	41
3.7 Preparação Metalográfica	41
3.8 Caracterização das Amostras	42
3.8.1 Microscopia Ótica (MO)	42
3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.8.3 Densificação	42
3.8.4 Difração de Raios-X	43
3.8.5 Tamanho Médio de Partícula de WC e Espessura do Filme de Co (Caminho Livre Médio)	43
3.8.6 Método das Áreas	44
3.8.7 Dureza Vickers	44
3.8.8 Tenacidade à Fratura	46
3.8.9 Ensaios de Desgaste por Abrasão	47
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Caracterização Microestrutural	49
4.2 Densificação	56
4.3 Caracterização Estrutural	60
4.4 Sobre a Formação das Fases W_2C , Co_3W e Co_6W_6C (fase η)	70
4.5 Dureza Vickers	74
4.6 Tenacidade à Fratura	79
4.7 Metalografia Quantitativa (Método dos Interceptos)	84
4.8 Ensaios de Desgaste por Abrasão	87
4.9 Considerações Finais	90
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	94
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação entre as durezas de diversos materiais.	4
Figura 2 - Fotomicrografia de um carbetto cementado WC-Co. Ampliação de 100x.	5
Figura 3 - Diagrama esquemático de composição de carbetos cementados	6
Figura 4 - Dureza e tenacidade de carbetos cementados produzidos com pós de WC com diferentes granulometria.	12
Figura 5 - Dureza e tenacidade para típicas classes de carbetos	13
Figura 6 - Dureza do metal duro ultrafino, submicron e fino com diferentes porcentagens de Co.	15
Figura 7 - Dureza e Tenacidade à Fratura do metal duro (WC/10%pCo) convencional e ultrafino.	15
Figura 8 - Dureza Vickers em função da temperatura de trabalho do metal duro convencional, fino, submicron e ultrafino.	16
Figura 9 - Produção de ferramentas de metal duro ultrafino em 2000.	17
Figura 10 - Curva típica de sinterização.	18
Figura 11 - Esquema do mecanismo de sinterização no estado sólido.	19
Figura 12 - Fotografia de um forno HIP.	21
Figura 13 - Efeito do nível de Co no aumento da resistência por meio da sinter-HIP.	22
Figura 14 - Efeito do tamanho de grão no aumento da resistência por meio da sinter-HIP.	23
Figura 15 - Estabilizador/escareador de coluna de brocas PDC.	25
Figura 16 - Pastilhas de corte (inserts).	25
Figura 17 - Brocas de PDC.	25
Figura 18 - Ferramentas de prensagem de pós.	26
Figura 19 - Diversas ferramentas de conformação, corte, puncionamento, entre outras.	26
Figura 20 - Fieiras para trefilação de barras e tubos de metais ferrosos e não ferrosos.	26
Figura 21 - Esquema de instalação usada na geração de altas pressões (1) Estrutura de força, (2) Corpo do cilindro, (3) Êmbolo, (4) Trave móvel, (5) Bomba, (6) Recipiente, (7) Isolante,	

(8) Bloco, (9) Pistão, (10) Elemento Aquecedor, (11) Amostra ou mistura reativa, (12) Transformador de Aquecimento, (13) Meio comprimível.	27
Figura 22 - Esquema do dispositivo Bigorna com concavidade (1,5) Bloco de apoio (2) Cápsula deformável (3) Anel de formação da gaxeta (4) Mistura reativa (6) Base da prensa (A) Bigorna (B, D) Anéis de apoio (C) Disco.	28
Figura 23 - Esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo: (a) Belt (b) Multipistões.	28
Figura 24 - DAP tipo Bigorna com concavidade.	30
Figura 25 - Cápsula montada com anel de PVC.	30
Figura 26 - Esquema mostrando a deformação da célula reativa no DAP (1) Cone protetor (2) Bigorna (3) Disco de molibdênio (4) Tampa de calcita (5) Cápsula deformável de calcita (6) Anel de PVC (7) Mistura (8) Anéis de cintamento (9) Gaxeta formada (10) Anel de PVC deformado (11) Cápsula após deformação (q) carga aplicada.	31
Figura 27 - Fluxograma da rota experimental deste trabalho.	32
Figura 28 - Distribuição de tamanho de partícula do pó puro de WC.	34
Figura 29 - Distribuição de tamanho de partícula do pó dopado de WC.	34
Figura 30 - Moinho de alta energia – SPEX 8000.	37
Figura 31 - Prensa de 20 toneladas.	38
Figura 32 - Célula reativa.	38
Figura 33 - Prensa Industrial 630 toneladas.	38
Figura 34 - DAP contendo a célula reativa.	39
Figura 35 - Deformação da cápsula de calcita após a sinterização HPHT.	39
Figura 36 - Amostra de metal duro sinterizada via HPHT.	39
Figura 37 - Forno resistivo utilizado na sinterização convencional.	41
Figura 38 - Esquema representativo de aplicação do método Vickers.	45
Figura 39 - Fotomicrografia ótica de uma indentação de ensaio de dureza Vickers e trincas formadas durante aplicação da carga.	47
Figura 40 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de desgaste.	47
Figura 41 - Micrografia da amostra convencional pura C1 - 250X.	50

Figura 42 - Micrografia da amostra convencional dopada C2 - 250X.	50
Figura 43 - Micrografia da amostra P1 (5GPa/1300°C/2min) - 400X	50
Figura 44 - Micrografia da amostra D1 (5GPa/1300°C/2min) - 400X	50
Figura 45 - Micrografia da amostra P6 (5GPa/1300°C/4min) - 250X.	50
Figura 46 - Micrografia da amostra D6 (5GPa/1300°C/4min) - 250X.	50
Figura 47 - Micrografia da amostra P9 (5GPa/1400°C/2min) - 400X.	51
Figura 48 - Micrografia da amostra D9 (5GPa/1400°C/2min) - 400X.	51
Figura 49 - Micrografia da amostra P11 (5GPa/1400°C/4min) - 250X.	51
Figura 50 - Micrografia da amostra D11 (5GPa/1400°C/4min) - 250X.	51
Figura 51 - Micrografia da amostra P17 (5GPa/1500°C/4min) - 500X.	51
Figura 52 - Micrografia da amostra D17 (5GPa/1500°C/4min) - 500X.	51
Figura 53 - Micrografia da amostra convencional pura C1.	52
Figura 54 - Micrografia da amostra convencional dopada C2.	53
Figura 55 - Micrografia da amostra P1 (5GPa/1300°C/2min).	53
Figura 56 - Micrografia da amostra P7 (5GPa/1400°C/2min) .	54
Figura 57 - Micrografia da amostra P12 (5GPa/1400°C/4min).	54
Figura 58 - Micrografia da amostra P15 (5GPa/1500°C/2min).	55
Figura 59 - Micrografia da amostra D7 (5GPa/1400°C/2min).	56
Figura 60 - Densidade Relativa das amostras sinterizadas.	59
Figura 61 - Difratoograma das amostras sinterizadas.	60
Figura 62 - Difratoograma da amostra C1 (convencional pura).	61
Figura 63 - Difratoograma da amostra C2 (convencional dopada).	61
Figura 64 - Difratoograma da amostra P1 (5GPa/1300°C/2min).	62
Figura 65 - Difratoograma da amostra P4 (5GPa/1300°C/4min).	63
Figura 66 - Difratoograma da amostra P7 (5GPa/1400°C/2min).	63
Figura 67 - Difratoograma da amostra P12 (5GPa/1400°C/4min).	64
Figura 68 - Difratoograma da amostra P15 (5GPa/1500°C/2min).	64
Figura 69 - Difratoograma da amostra P18 (5GPa/1500°C/4min).	65
Figura 70 - Difratoograma da amostra D1 (5GPa/1300°C/2min).	65
Figura 71 - Difratoograma da amostra D4 (5GPa/1300°C/4min).	66
Figura 72 - Difratoograma da amostra D7 (5GPa/1400°C/2min).	66
Figura 73 - Difratoograma da amostra D12 (5GPa/1400°C/4min).	67
Figura 74 - Difratoograma da amostra D15 (5GPa/1500°C/2min).	67
Figura 75 - Difratoograma da amostra D18 (5GPa/1500°C/4min).	68

Figura 76 - Microestrutura de metal com baixo teor de carbono prensado a quente a 1270°C.	70
Figura 77 - Seção isotérmica do diagrama ternário Co-W-C a 1350°C.	72
Figura 78 - Seção vertical de WC/10%pCo para uma razão atômica W/Co = 2,71.	72
Figura 79 - Difrátogramas de carbetos cementados ultrafinos WC-6,29Co preparados via SPS e via SPS com HIP.	73
Figura 80 - Indentação na amostra P1 (5GPa/1300°C/ 2min).	75
Figura 81 - Indentação na amostra D1 (5GPa/1300°C/ 2min).	75
Figura 82 - Indentação na amostra P10 (5GPa/1400°C/ 4min).	75
Figura 83 - Indentação na amostra D10 (5GPa/1400°C/4 min).	75
Figura 84 - Indentação na amostra P15 (5GPa/1500°C/ 2min).	75
Figura 85 - Indentação na amostra D15 (5GPa/1500°C/ 2min).	75
Figura 86 - Indentação na amostra C1 (convencional pura).	76
Figura 87 - Indentação na amostra C1 (convencional dopada).	76
Figura 88 - Dureza Vickers das amostras de metal duro sinterizadas.	78
Figura 89 - Variação da Dureza versus a temperatura das amostras de metal duro sinterizadas via HPHT.	79
Figura 90 - Tenacidade à Fratura das amostras de metal duro sinterizadas.	81
Figura 91 - Variação da Tenacidade à Fratura versus a Temperatura das amostras sinterizadas via HPHT.	82
Figura 92 - Variação da Dureza Vickers versus Tenacidade à Fratura dos grupos das amostras puras.	83
Figura 93 - Variação da Dureza Vickers versus Tenacidade à Fratura dos grupos das amostras dopadas.	86
Figura 94 - Relação de <i>Hall-Ptech</i> para as amostras C1, C2, P1, P7, P15 e D7.	86
Figura 95 - Resistência à abrasão das amostras sinterizadas via HPHT.	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Fatos históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro.	9
Tabela 2 - Classificação de tamanho de grãos de WC.	14
Tabela 3 - Propriedades requeridas de acordo com as áreas de aplicação do metal duro.	24
Tabela 4 - Quadro comparativo entre os DAP utilizados industrialmente.	29
Tabela 5 - Composição Química do pó puro de WC.	33
Tabela 6 - Composição Química do pó dopado de WC.	33
Tabela 7 - Composição química do pó de Co.	33
Tabela 8 - Condições de Sinterização via HPHT.	40
Tabela 9 - Condições de Sinterização Convencional.	41
Tabela 10 - Densificação das amostras puras sinterizadas via HPHT.	57
Tabela 11 - Densificação das amostras dopadas sinterizadas via HPHT.	57
Tabela 12 - Densificação das amostras puras sinterizadas convencionalmente	58
Tabela 13 - Densificação das amostras dopadas sinterizadas convencionalmente.	59
Tabela 14 - Quantidades de WC e das fases presentes nas amostras puras.	68
Tabela 15 - Quantidades de WC e das fases presentes nas amostras dopadas.	69
Tabela 16 - Dureza Vickers (HV30) das amostras sinterizadas.	76
Tabela 17 - Tenacidade à Fratura (k_{1c}) das amostras sinterizadas	80
Tabela 18 - Correlação do tamanho médio de grão de WC x HV e caminho livre médio de Co x k_{1c} .	85
Tabela 19 - Variação de massa das amostras puras sinterizadas.	87
Tabela 20 - Variação de massa das amostras dopadas sinterizadas.	88
Tabela 21 - Resistência à abrasão das amostras sinterizadas.	88
Tabela 22 - Composição nominal, densidade, tenacidade à fratura (k_{1c}) e dureza Vickers (HV) de vários carbetos sinterizados.	92

RESUMO

O Metal Duro (carbeto de tungstênio (WC) + cobalto (Co)) é um material de alta dureza, elevada resistência à compressão e ao desgaste, além de manter uma boa tenacidade e estabilidade térmica. Este é amplamente utilizado como ferramentas de corte para usinagem, sobretudo nas operações que requerem alta remoção de material, e altas rotações, como brocas, bits, *inserts* e para suportes em outros casos; na produção de materiais superduros (bigornas dos dispositivos de alta pressão); na indústria de petróleo e mineração; etc.

O Metal Duro é processado através de uma rota convencional de metalurgia do pó: mistura dos pós de WC e Co, compactação e sinterização em fase líquida por tempos de aproximadamente 60 minutos. Contudo, um novo método para a obtenção de metal duro está sendo desenvolvido neste trabalho. Amostras de uma mistura de WC-10%pCo, com tamanho nanométrico de WC e carbeto aditivos inibidores de crescimento de grão, foram sinterizadas em Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT). Pressão de 5GPa, temperaturas de 1300-1400-1500 °C e tempos de sinterização de 2 e 4 minutos foram utilizados no processamento desse material.

A caracterização foi realizada por meio da evolução microestrutural dos sinterizados, medidas de densificação, dureza, tenacidade à fratura, resistência à abrasão, difração de Raios-X e método das áreas.

Foi observada a presença da fase Co_3W em quase todas as amostras e, em menor escala a fase W_2C . Isto contribuiu para redução das propriedades mecânicas. As fases $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, Co_2C , Co_3C e inclusão de grafite não foram encontradas.

Para mesmas condições de pressão e tempo, tem-se acréscimo nos valores das propriedades medidas com o aumento da temperatura. Os melhores resultados podem ser expressos por aproximadamente 99,65% densificação, dureza de HV30 = 19,10 GPa e $K_{1C}=15 \text{ MPa}\sqrt{m}$ de tenacidade à fratura, compatível com os valores da literatura para WC -10%pCo.

Palavras-chave: Sinterização HPHT, Metal Duro Nanométrico, Dureza, Tenacidade à Fratura e Fase Co_3W .

ABSTRACT

The Hardmetal (WC-Co) is a material of high hardness, raised compressive strength and to the consuming, besides keeping a good toughness and thermal stability. It is widely used in the cut tools area, manly in skills operations that require high removal of material, and high rotations, as drills, bits, inserts, and for supports in other cases; in the production of superhard materials (two-horned anvils of the high - pressure devices); in the oil and mining industry, etc.

The Hardmetal is processed through a conventional route of powder metallurgy: mixture of WC and Co powders, compacting and sintering in liquid phase for times of about 60 minutes. However, a new method to obtain hardmetal has been developed in this work. Samples of one mixture of WC-10%wCo, with size nanometer of WC and addictive carbides inhibitors of grain growth, were sintered in High Pressures and High Temperatures (HPHT). Pressure at 5 GPa, temperatures of 1300-1400-1500°C and 2 - 4 minutes of sintering times had been used in the processing of this material.

The characterization was carried through of the samples microstructural evolution, measurements of density, hardness, fracture toughness, abrasion resistance, XDR and method of areas.

The presence of the Co_3W phase was observed in almost all the samples and, in less the W_2C phase was also noted. These phases contributed for reduction of the mechanical properties. The $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, Co_2C , Co_3C phases and graphite inclusion had not been found.

For the same pressure and time conditions, addition in the measured properties values was observed with the temperature increase. The best results were 99,65% of densification, hardness of $\text{HV}_{30} = 19,10$ GPa and fracture toughness of $K_{1C} = 15 \text{ MPa}\sqrt{m}$ approximately, compatible with the values of literature for WC-10%wCo.

Keywords: HPHT Sintering, Nanometer Hardmetal, Hardness, Fracture Toughness and Co_3W Phase.

Capítulo 1: Introdução

1.1 Aspectos Gerais

Os avanços na tecnologia e a aplicação dos materiais de alta dureza na ciência e na indústria crescem cada vez mais, permitindo e ocasionando o desenvolvimento de novas linhas de pesquisas direcionadas à aplicação de materiais com propriedades distintas, específicas e elevadas na indústria.

Os carbeto sinterizados se enquadram dentro da lista desses materiais, motivo pelo qual são amplamente utilizados em operações de corte, perfuração, e usinagem de modo geral. O metal duro (WC-Co) - onde WC é carbeto de tungstênio e Co é cobalto - já é largamente utilizado nessas áreas [Gomes, 1995] e intensifica-se cada vez mais o interesse e a demanda pelo metal duro ultrafino, o qual apresenta elevadas propriedades como alta resistência à abrasão, dureza e tenacidade à fratura. O domínio da tecnologia de obtenção de ferramentas de corte à base de carbeto sinterizado ultrafino, por um método competitivo técnico-economicamente ao método convencional de processamento, seria um avanço para a indústria nacional.

Contudo, propõe-se aqui, o uso de uma tecnologia de processamento alternativa para o metal ultrafino e nanométrico, que se baseia no emprego de altas pressões (acima de 2 GPa) e altas temperaturas, objetivando a efetivação da sinterização e obtenção de corpos densos. Esta tecnologia alternativa leva a uma grande redução do tempo de processamento tendo como objetivo da sinterização não somente a total densificação, mas também manter o tamanho do grão reduzido. A técnica utilizada nesta rota alternativa é industrialmente aplicada à síntese e sinterização de diamantes e outros materiais super duros, sendo conhecida como rota das altas pressões e altas temperaturas (HPHT – High Pressure High Temperature).

1.2 Objetivos

Durante os últimos 10 anos, houve um grande aumento no uso do metal duro com granulometria ultrafina e nanométrica [Gille *et al.*, 2002]. Iniciando com algumas aplicações especiais como ferramentas de corte para madeira e micro brocas, a

qualidade, grande aplicabilidade e pequeno desgaste destas ferramentas aumentam sua demanda consideravelmente. Este acelerado crescimento da aplicação do metal duro de microestrutura refinada é devido ao aperfeiçoamento de seu desempenho, o qual em muitas aplicações excede o desempenho do metal duro com maior tamanho de grãos de WC.

Estudo exploratório recente [Rodrigues, 2006] provou ser possível processar o metal duro pela rota alternativa HPHT. Porém, uma experimentação de parâmetros de sinterização e caracterização mais ampla e efetiva, deve ser verificada, bem como investigar a sinterização de pós em escala nanométrica de WC.

O presente trabalho busca:

- O processamento de um carbeto cementado denso de alta dureza (metal duro – WC-10%pCo) via HPHT;
- Estudar a influência de altas pressões na sinterização do metal duro e compará-la com a sinterização convencional;
- Avaliar a influência das temperaturas de sinterização e sua competição com as altas pressões;
- Estudar o tempo de sinterização via altas pressões;
- Estudar a influência do VC e Cr_3C_2 na inibição do crescimento de grão do WC, na sinterização termobárica e por fase líquida;
- Uma ampla caracterização das amostras produzidas através das medidas de densificação, dureza, desgaste, tenacidade à fratura, análise por difração de raios-x e análise microestrutural.

1.3 Justificativas

O metal duro ultrafino e nanométrico é utilizado em inúmeras áreas: como ferramentas de corte para usinagem, para indústria de mineração, construção civil, micro brocas, suportes, podendo ter aplicação direta em componentes dos equipamentos de perfuração de petróleo e gás; pois é um excelente material para trabalhos em cargas dinâmicas a quente, devido à sua elevada tenacidade à fratura. É um material largamente utilizado na indústria automobilística e na usinagem geral de metais, sobretudo nas operações que requerem alta remoção de materiais e altas rotações.

Contudo, as ferramentas de corte à base de metal duro ainda são em parte importadas, o que atrasa o desenvolvimento tecnológico do país. O aumento da qualidade de materiais a base de metal duro proporciona a melhoria na fabricação de peças com propriedades distintas, específicas e elevadas, possibilitando uma ampla aplicação desses materiais em diversas áreas.

Por isso, neste trabalho, tem-se o desenvolvimento de um material a base de WC/Co com propriedades elevadas por causa da utilização de pó nanométrico de WC e aditivos inibidores de crescimento de grão na consolidação por HPHT (altas pressões e altas temperaturas).

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais de Alta Dureza

São materiais que possuem uma dureza na faixa de 1024 a 4096 kgf/mm² na escala Knoop (HK), ou aproximadamente 10 a 40 GPa na escala Vickers (HV). Os carbetos (WC, SiC, BC e TiC), a alumina (Al₂O₃) e o nitreto de titânio (TiN) se encontram nessa faixa (figura 1). Já as ligas de metal duro (WC-Co) têm sua dureza em torno do limite inferior dessa faixa (de 10 a 20 GPa). Acima de 40 GPa estão os materiais ditos superduros como o diamante e o nitreto cúbico de boro (CNB) [Veprek, 1999].

O número de coordenação atômica, o tipo de ligação e a distância interatômica, contribuem para a rigidez da estrutura desses materiais, elevando sua dureza. Estes materiais se caracterizam pela alta dureza, alta resistência à compressão, boa condutibilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixo coeficiente de atrito.

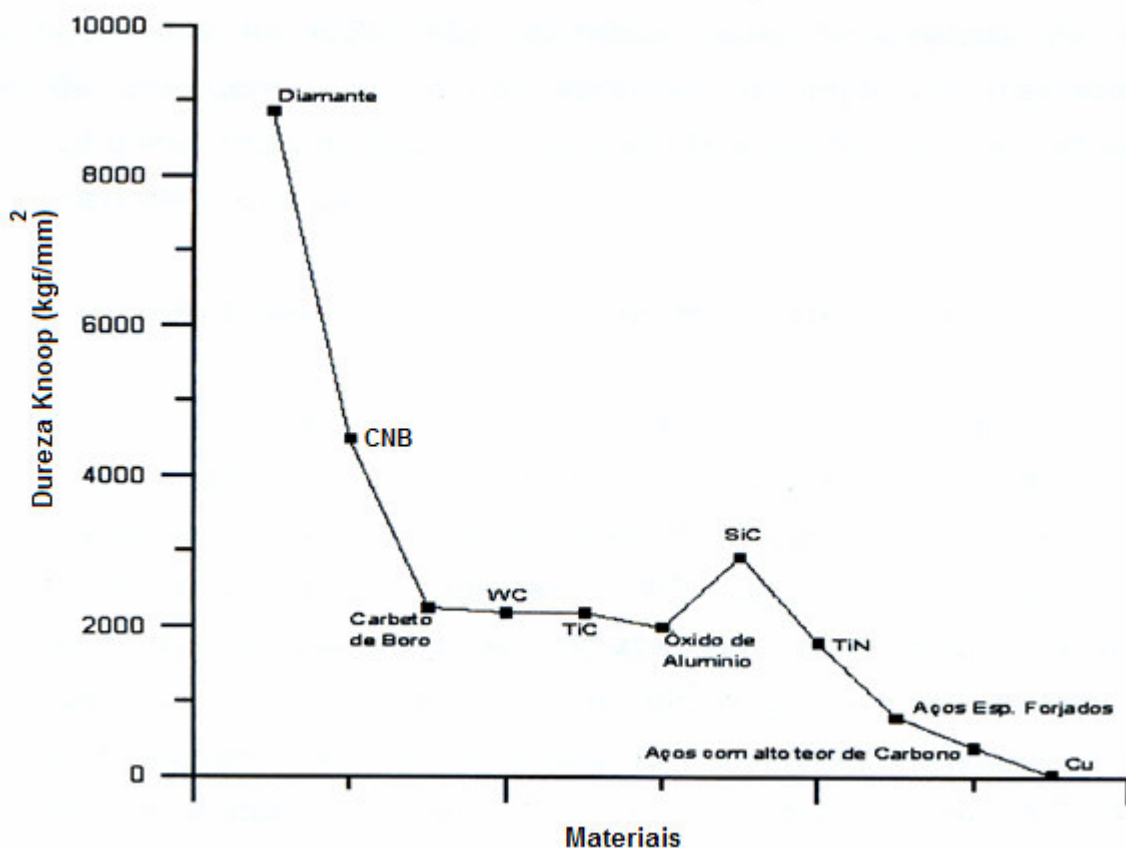


Figura 1- Comparação entre as durezas de diversos materiais [Veprek,1999].

A grande maioria desses materiais de alta dureza é aplicada em abrasivos para corte, polimento, desgaste, usinagem, etc, e em microeletrônica, instrumentos cirúrgicos, semicondutores, entre outros [Gomes, 1995].

2.2 Carbetos Cementados

Carbetos cementados são compostos de carbeto do metal de transição (principalmente o tungstênio) com um metal ligante (geralmente cobalto), possuindo uma microestrutura característica que pode ser observada na figura 2. Nesta figura podemos observar claramente os grãos de WC (parte escura), em suas maiores parte poligonais, e uma região clara (Co) que percola (ou cimenta) as partículas de WC. [Callister, 2002].

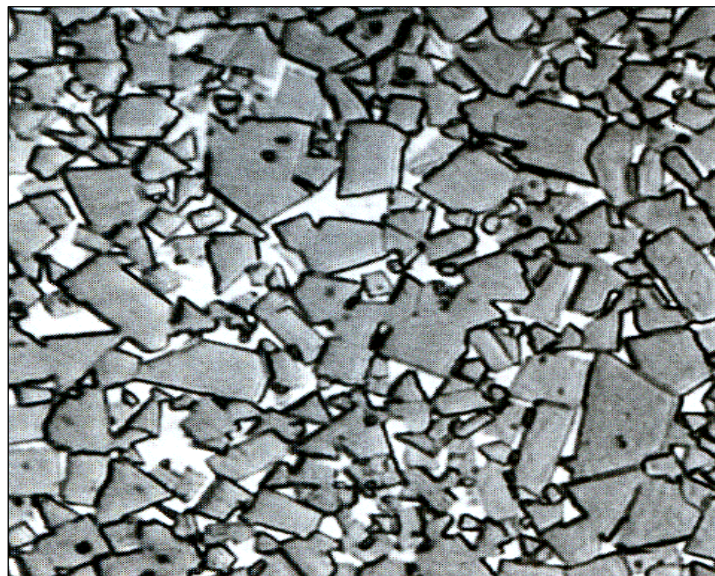


Figura 2 - Fotomicrografia de um carbeto cementado WC-Co. Ampliação de 100× [Callister, 2002].

O processamento de peças de carbeto cementado é feito por uma rota da metalurgia do pó, em que há uma mistura dos pós via úmida ou seca, compactação (pré-forma), retirada de lubrificantes e/ou aglomerantes e sinterização. Em geral a sinterização é realizada em vácuo ou em um ambiente de pressão baixa de gás, mas tem aumentado consideravelmente o uso da HIP (Hot Isostatic Pressing) ou um único ciclo de sinterização sob pressão [North *et al.*, 1991]. Com essas técnicas,

aplicando pressão em altas temperaturas, estes processos ajudam na remoção ou redução dos poros presentes.

A grande maioria dos carbetos cementados pode simplesmente ser descrita por um diagrama ternário mostrado na figura 3. A maioria das classes comerciais tem o WC como o constituinte principal. Uma proporção elevada é essencialmente composta por uma mistura binária de WC com um metal ligante, geralmente Co, designada *straight grades* (ligas comuns de WC/Co). Entretanto, muitas classes, contém uma quantidade substancial (mais do que aproximadamente 3% no peso) de TiC, TaC, e em menor parte de outros carbetos. Estes compostos dissolvem níveis significativos do WC em uma solução contínua cúbica de faces centrada (CFC) designada por *high cubic grades*, que atuam na melhoria das propriedades mecânicas e agem como inibidores do crescimento de grão.

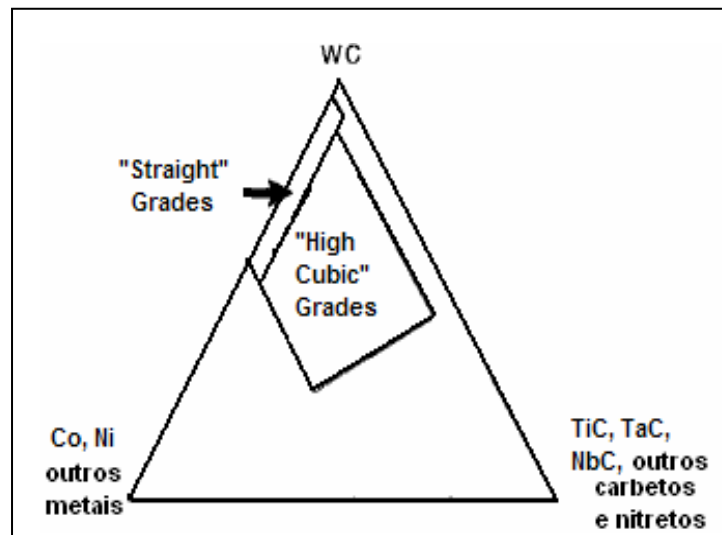


Figura 3 - Diagrama esquemático de composição de carbetos cementados [North *et al.*, 1991].

De forma sintética, o processamento convencional de peças de carbetos cementados segue a metodologia descrita a seguir: os parâmetros de moagem são cuidadosamente controlados, junto com o tamanho de partícula e as proporções dos ingredientes, a fim de produzir a classe desejada de carbetos. Após ter removido o fluido de moagem e granulado o material (geralmente feito em uma única etapa de secagem por pulverização), um processo de consolidação - geralmente prensagem uniaxial ou isostática - é realizado para dar forma a um determinado componente. O lubrificante e/ou aglomerante adicionado na etapa de prensagem é removido antes

da sinterização, que ocorre tipicamente em torno de 1400°C. Normalmente, a remoção do lubrificante e/ou aglomerante e a sinterização são executadas em um único ciclo, como será visto a seguir. Além disso, fenômenos como a saída de gases, ou a remoção das impurezas (como oxigênio) pela reação com carbono do material, ou com atmosferas de sinterização, ocorrem antes da densificação total. Geralmente, algum tipo de processo subsequente tem de ser realizado. Alguns componentes têm suas superfícies retificadas e no caso de pastilhas destinadas para corte, suas bordas cortantes são afiadas e chanfradas. A maioria das pastilhas de corte é revestida com os compostos duros tais como TiC, TiN, e Al₂O₃. Isto é feito geralmente por Deposição Química de Vapores (CVD - *Chemical Vapour Deposition*) em torno de 1000 °C, mas há um uso crescente da Deposição Física de Vapores (PVD - *Physical Vapour Deposition*) em temperaturas de aproximadamente a metade (500 °C) daquela usada no CVD [Brookes, 1995].

2.2.1 O Metal Duro

O metal duro é um material compósito (cerâmico-metal), constituído por uma fase dura composta por grãos cerâmicos de carbeto de tungstênio (WC) embebidos em uma fase ligante tenaz de cobalto (Co) [Espinoza *et al.*, 2001]. O cobalto percola (ou cimenta) as partículas de WC formando um compósito (WC/Co), o mais importante dos carbetos cementados.

O cobalto é o metal mais frequentemente usado como fase ligante para a produção de metal duro com WC, isto devido à fácil molhabilidade do carbeto de tungstênio pelo cobalto líquido na temperatura de sinterização. O metal níquel também pode ser usado como fase ligante. Em alguns casos, durante a sinterização, quantidades pequenas de outros carbetos refratários são adicionadas para inibir o crescimento de grão do WC e modificar algumas propriedades [Da Silva *et al.*, 2001].

O metal duro exhibe alta dureza, resistência à compressão, resistência ao desgaste, além de manter uma boa tenacidade e estabilidade térmica. Como em todos os compostos, as propriedades do metal duro dependem da combinação das propriedades de seus constituintes (WC e Co), podendo estas serem variadas para obter-se as características requeridas.

Mesmo sendo um material compósito constituído por uma fase dura e outra dúctil e ligante, esse material é chamado de metal duro, isto devido à sua alta dureza e aparência metálica.

2.2.2 Breve Histórico

O Metal Duro tem uma história relativamente antiga. Este material foi originalmente processado na década de 20 na Alemanha, com o propósito de servir como base para filamento de lâmpadas incandescentes, porém seu potencial como ferramenta de corte foi logo reconhecido.

A empresa pioneira no desenvolvimento do Metal Duro foi a *Krupp Organization* que lhe deu o nome comercial de *WIDIA*, forma contrata em alemão *wie diamant*, ou seja, como diamante.

Durante os anos 30 foram desenvolvidos novos compostos na tentativa de mudar a fase dura (WC) e/ou o ligante (Co), como pode ser visto na tabela 1. Surpreendentemente, a composição original manteve-se até os dias atuais.

O Metal Duro sinterizado deu uma grande contribuição ao esforço alemão na guerra, quando, por causa de carência de tungstênio na Alemanha e na Europa ocupada, o metal refratário teve que ser usado com eficiência máxima. Com isso, a indústria alemã do pós-guerra teve uma substancial vantagem sobre a fabricação industrial em relação aos USA, Grã-Bretanha ou qualquer outro lugar. Este material passou, então, a substituir aços de alta liga, devido às suas excelentes propriedades de corte [Brookes, 1995].

Simultaneamente, as forças armadas alemãs descobriram o potencial desses carbeto sinterizados como componentes de armamentos e exigiram a maioria do tungstênio disponível para esta finalidade. Posteriormente, grande parte deste material foi reaproveitada para fabricação de pontas de ferramentas.

Tabela 1 - Fatos históricos que relatam o desenvolvimento do metal duro
[Brookes, 1995].

Data*	Fato histórico
1923-25	WC-Co
1929-31	WC-TiC-Co
	TiC-Mo ₂ C-Ni, Cr, Mo
1930-31	WC-TaC(VC, NbC) - Co
	TaC-Ni
1931	TiC-TaC-Co
1938	WC-Cr ₃ C ₂ -Co
	TiC-VC-Ni, Fe
1944	TiC-NbC-Ni, Co
1948-70	Subestruturado WC-Co
1949	TiC-VC-NbC-Mo ₂ C-Ni
1950	TiC(Mo ₂ C, TaC)-Ni, Co-Cr
1952-66	TiC – aços e ligas tratáveis à quente
1956	WC-TiC-Ta (Nb) C-Cr ₃ C ₂ -Co
1957	TiC-TiB ₂
1959	WC-TiC-HfC-Co
1965-70	TiC-Mo ₂ C-Ni, Mo
1965-75	Prensagem isostática a quente (HIP) em WC-Co
1965-78	TiC, TiN, Ti(C,N), HfC, HfN e Al ₂ O ₃ – cobertura por meio de CVD em WC-Co
1968-69	WC-TiC-Ta (Nb) C-HfC-Co
1968-69	WC-TiC-Nb (Ta) C-HfC-Co
1968-70	(Ti, Mo)C-Ni, Mo
1968-73	TiC-Al ₂ O ₃
1969-70	TiC-TiN-Ni
1969-71	Tratamento termo-químico de endurecimento superficial
1972-75	TiC-TaN-Ni
1974-77	PDC em metal duro a base de WC
1973-78	Multi-carbetos, carbonitreto/nitreto e múltiplas coberturas carbeto/carbonitreto/nitreto/óxido
1976-79	Carbetos Complexos com adição de Ru
1979	Ligas de TiC-TaC-Mo ₂ C-Ni
1980	Superligas endurecidas por precipitação de Ti(C, N)
1981	Coberturas finíssimas de camadas de AlON (oxinitreto de alumínio) em WC-Co
1981	Cermet de carbeto/carbonitreto de W/Ti/Mo com ligante complexo à base de Co/Ni
1983-92	Sinter-HIP
1992-95	Cobertura de diamante por CVD (Plasma)
1993-95	Cobertura de carbonitreto complexo
1994	Aglomerados de grãos finos de WC em matriz tenaz de Co

* Todas as datas são aproximadas.

Na década de 40, quase a metade do carbetto sinterizado era utilizada como ferramentas para a mineração. A maior parte das ferramentas de corte era soldada ou parcialmente fixada em suportes. Nessa época, o metal duro foi taxado como um material caro, e ninguém sugeriria descartá-lo devido ao desgaste. Entretanto os custos de mão-de-obra aumentaram, e, tornou-se mais barato substituir uma ferramenta com uma pastilha de metal duro soldada, por uma em que a pastilha seria fixada com precisão ao seu suporte. Não somente o custo da re-moagem, mas também o custo do tempo-perdido era um fator importante. A vida útil desse tipo de ferramenta poderia ser estendida adicionando mais bordas ou cantos de corte à pastilha [Brookes, 1995]. Por exemplo, poderiam ter até seis cantos em uma pastilha em formato triangular ou oito em uma quadrangular. As fixações intercambiáveis eram formas simples, planas em ambos os lados e com provisão para fixação acrescentada de saídas de cavacos.

Desenvolveu-se logo a indústria do condicionamento, com as companhias que compravam pastilhas desgastadas por preço de sucata, remoendo em tamanhos menores e vendendo por preços baixos, além de garantir um desempenho como novo. Isto foi um sucesso no final dos anos 60. Porém essa indústria decaiu principalmente com o advento do revestimento por meio de deposição química de vapores (CVD). O CVD de nitreto titânio (TiN) foi inventado no final dos anos 60, no *Laboratoire Suisse de Recherches Horlogique*, como um revestimento resistente ao desgaste para as caixas de aço de relógios de pulso. As melhorias em velocidades de corte e vidas úteis eram fantásticas, abrindo o leque de aplicações em outras áreas. A atrativa cor dourada do TiN foi logo seguida. O Metal Duro revestido representa mais de 80% de todas as vendas de pastilhas de corte, que por sua vez, perfazem mais de 50% da produção mundial de metal duro. Com o advento dos programas CAD, as pastilhas tornaram-se mais complexas, com uma variedade de sistemas de fixação garantindo maior precisão [Brookes, 1995].

Nas indústrias da mineração e de petróleo, o metal duro já havia substituído o aço como material de perfuração de rochas, quando houve uma nova revolução: foi mostrado que através de repetidas batidas quebram-se as rochas, e isso tem um melhor desempenho em relação à ação cortante. Assim, os *cross-bits* (insertos de corte) de projetos anteriores foram substituídos em sua maior parte por *button-bits* (insertos de impacto) sem ação cortante, projetados expressamente para despedaçar as rochas somente pelo impacto e cisalhamento. Há outras aplicações,

agora convencionais para o metal duro, que em 1946 eram desconhecidas. Assim uma grande parte da população, utiliza canetas esferográficas cujas pontas são de metal duro; igualmente, como as brocas para trabalhos de marcenaria ou alvenaria.

Segundo Brookes [1995] houve muitas mudanças na indústria do metal duro desde a segunda grande Guerra Mundial. Muitas organizações cessaram suas operações e outras mudaram de nome. O então grupo alemão *Krupp Widia* é agora a divisão de *Widia* da companhia norte-americana *Cincinnati Milacron*, que passou a pertencer à *Valenite* e *Walmet*, um dos mais antigos grupos mundiais. *Sandvik Coromant*, sediada na Suécia, uma das que alavancaram seus negócios desde a metade do século passado, é agora, de longe, a maior produtora de carbetos no mundo. Desde o colapso da Cortina de Ferro, *Sandvik* adquiriu também, um grande número de produtores de metal duro na Europa Oriental, notadamente aqueles em Moscou. Também se pode mencionar a *Kennametal* e a *Seco Tools*, como outros grandes produtores mundiais de carbetos sinterizados; além da *Osram Sylvania*.

O desenvolvimento do metal duro se deu a partir do momento que houve uma redução do número de fornecedores independentes de pós. Quarenta a cinquenta anos atrás era comum, para empresas que produziam metal duro, fabricarem seus próprios pós. Hoje, poucas destas companhias remanescem; notadamente por pressões comerciais, mas também por causa das mudanças na operação. Atualmente, a maior parte dos produtores de ferramentas de metal duro compra os pós de grandes fornecedores mundiais como *H.C.Starck* ou *Osram Sylvania*. Isto leva a vantagem como menor preço devido à produção em escala, um controle de qualidade mais preciso, diminuição de investimentos em tecnologia de fabricação de pós e desvantagens como produção de produtos finais com características distintas. Porém ainda restam empresas que produzem seus próprios pós, que inclui alguns especialistas em ferramentas de mineração que podem operar plantas contínuas e econômicas para pós grosseiros de carbetos de tungstênio; alguns, como a *Corea Tungsten*, cujos produtos principais são metais duros intermediários, e gigantes como a *Kennametal*.

Entre as melhorias está o uso mais freqüente de micro grãos de carbetos, que combinam boa tenacidade à fratura com excelente dureza e resistência ao desgaste e são particularmente apropriados para ferramentas que operam continuamente, e, recentemente o desenvolvimento de pós nanométricos de WC. Também podem ser citados os aditivos para refino de grão como o carbetos de vanádio (VC) e a aplicação

de cobertura de carbonitreto por meio de CVD e/ou do PVD em pastilhas destinadas à corte. Igualmente, a qualidade comercial do Co obteve considerável melhora, sendo hoje um material padronizado. Cinquenta anos atrás, a única maneira de se obter o pó de cobalto de qualidade elevada, era através do processamento do oxalato [Brookes, 1995]. Hoje, a técnica de atomização do metal líquido é a mais aplicada dentre os processos de produção de pós metálicos, onde há a desintegração do metal líquido em partículas por incidência de uma corrente de gás, líquido ou meios mecânicos [Berger *et al.*, 1997].

2.2.3 Propriedades

O metal duro exibe uma excelente resistência ao desgaste, pois reúne em um só material, alta dureza e elevados níveis de tenacidade à fratura [Hanyaloglu *et al.*, 2001]. As propriedades desse material dependem da composição de seus constituintes, da quantidade relativa destes e de outras características não menos importantes, como tamanho de partícula e tipo de rota de processamento, por exemplo.

A figura 4, através de um diagrama simplificado, mostra que reduzir o tamanho de grão pode ser desejável em casos que requerem alta dureza combinada com excelente tenacidade à fratura (K_{1c}). À medida que ocorre a redução do tamanho de grão tem-se uma melhor combinação de dureza e K_{1c} , pois há um considerável aumento na tenacidade para um pequeno decréscimo da dureza; isto devido à alta dispersão de Co.

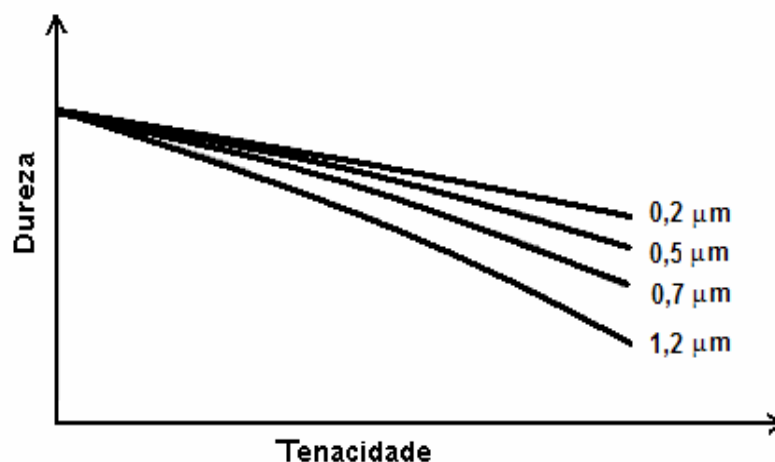


Figura 4 - Dureza e Tenacidade de carbetos cementados produzidos com pós de WC com diferentes granulometrias [North *et al.*, 1991].

Observa-se na figura 5 que apesar de aumentar-se a porcentagem de cobalto, o que tenderia a reduzir a dureza, a mesma continua aumentando devido à diminuição do tamanho de grão. Com a granulometria reduzida o material possui maiores caminhos para o Co percorrer.

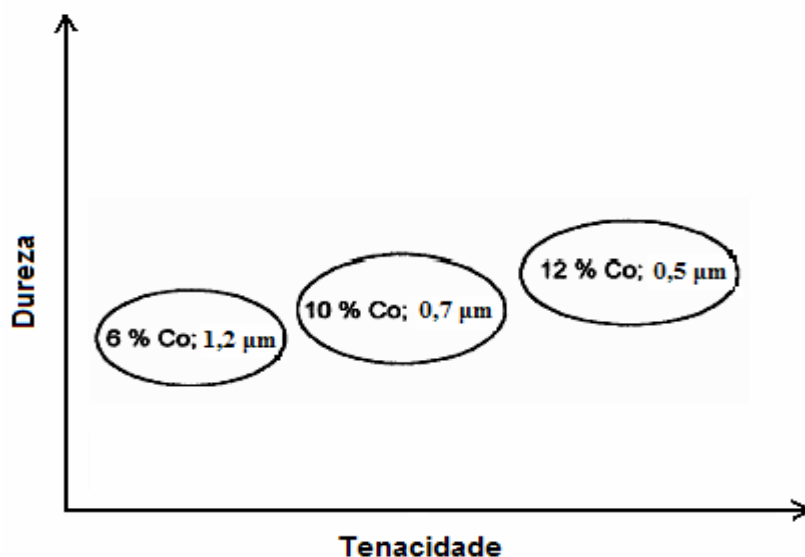


Figura 5 - Dureza e Tenacidade para típicas classes de carbetos [North *et al.*, 1991].

2.2.4 Metal Duro a partir de pós de WC Ultrafinos e Nanométricos

O interesse no metal duro com tamanho de grão nanométrico deriva de um entendimento que há um aumento generalizado da dureza com uma diminuição no tamanho do grão do carbeto de tungstênio (WC) [Roebuck, 1995]. Com isto os pós nanométricos de WC estão cada vez mais sendo alvo de pesquisas.

Uma variedade de termos é usada para descrever os pós sinterizados de metal duro com diferentes tamanhos de grão. Na tabela 2 tem-se a classificação de tamanho de grãos de WC desenvolvida pela *German Fachverband für Pulvermetallurgie*.

Tabela 2 - Classificação de tamanho de grãos de WC [Voigt *et al.*, 2005].

Tamanho de grão WC (μm)	Designação
< 0,20	Nano
0,21 - 0,50	Ultrafino
0,51 - 0,80	Submicron
0,81 - 1,30	Fino
1,31 - 2,50	Médio
2,51 - 6,0	Grosso
> 6,10	Extra Grosso

As ligas de WC/Co de pós nanométricos são utilizadas como ferramentas de corte para madeiras, ferramentas dentárias, insertos cortantes, micro brocas especiais de carbetos, ferramentas para indústria eletrônica e mais recentemente na indústria microeletrônica.

Com a redução na granulometria do pó, o material passa a possuir maior área de contornos de grãos, tornando-se mais duro e resistente. O contorno de grão atua como barreira ao movimento das discordâncias, ocasionando menor deformação ao material [Callister, 2002].

Durante os últimos anos, houve um grande aumento no uso contínuo do WC ultrafino e nanométrico. Iniciando apenas com algumas aplicações como ferramentas de corte para madeira e brocas de perfuração, portanto a quantidade como também a variedade de aplicações e o pequeno desgaste destas ferramentas aumentaram sua demanda consideravelmente [Gille *et al.*, 2002].

Este acelerado crescimento da aplicação do WC ultrafino e nanométrico são devido ao aperfeiçoamento de seu desempenho, o qual em muitas aplicações excede o desempenho do WC com maior tamanho de grão.

Devido à forte influência do tamanho de grão na sinterização e densificação, é necessário o uso de aditivos inibidores de crescimento de grão, como VC, Cr_3C_2 , [Schubert *et al.*, 1999], os quais proporcionam uma microestrutura mais homogênea e resistente ao metal duro. Os carbetos aditivos são solúveis na fase ligante (Co) e podem segregar as interfaces de WC/Co formando cristais ou fases novas que reduzem a energia de interface, diminuindo assim a força motriz de crescimento de grão.

Observa-se na figura 6 a superioridade da dureza do metal duro ultrafino (0,2–0,5 μm) comparada com a dureza do submicron (0,5–0,8 μm) e fino (0,8–1,3 μm) com diferentes porcentagens de Co.

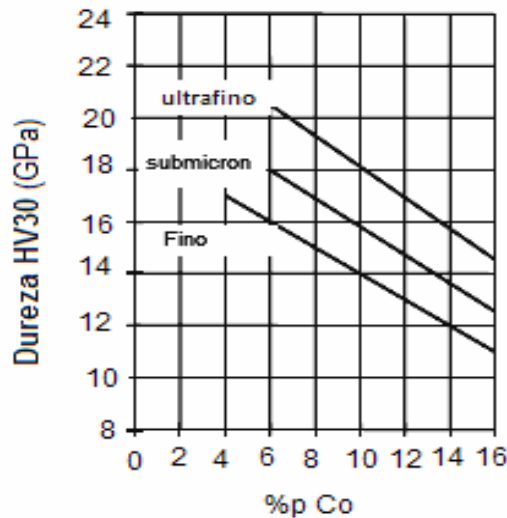


Figura 6 - Dureza do metal duro ultrafino, submicron e fino com diferentes porcentagens de Co [Gille *et al.*, 2002].

Elevando-se a porcentagem de Co, a dureza do metal duro diminui, mas vê-se na partícula ultrafina uma qualidade nova de pó, pois mesmo com aumento considerável da %pCo tem-se uma dureza satisfatória. Para este trabalho (WC/10%pCo) espera-se uma dureza de aproximadamente 18GPa.

O gráfico da figura 7 mostra a combinação de dureza (HV) e tenacidade à fratura (K_{1c}) para o metal duro convencional ($>1 \mu\text{m}$) e ultrafino (0,2-0,5 μm).

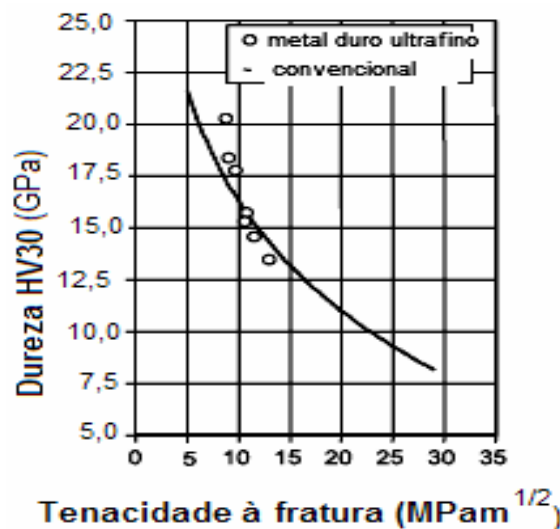


Figura 7 - Dureza e Tenacidade à Fratura do metal duro (WC/10%pCo) convencional e ultrafino [Gille *et al.*, 2002].

Sabe-se, para os materiais convencionais, que a tenacidade à fratura diminui geralmente enquanto sua dureza aumenta; mas para os materiais com nano grão pode-se conseguir uma maior tenacidade à fratura do que o esperado para um determinado nível de dureza [Jia *et al.*, 1998]. Os materiais com nano grão possuem maiores áreas de contorno de grão e conseqüentemente mais espaço livre para a fase ligante (Co) percorrer.

Observa-se na figura 8 a elevada dureza e resistência ao desgaste para o metal duro ultrafino, mesmo em condições de trabalho em altas temperaturas; por isso, sua grande aplicação, também, em ferramentas de corte, brocas, perfuratrizes, matrizes e como abrasivos [Gomes, 1995]. Já para o metal duro convencional há declínio expressivo de dureza com temperatura crescente.

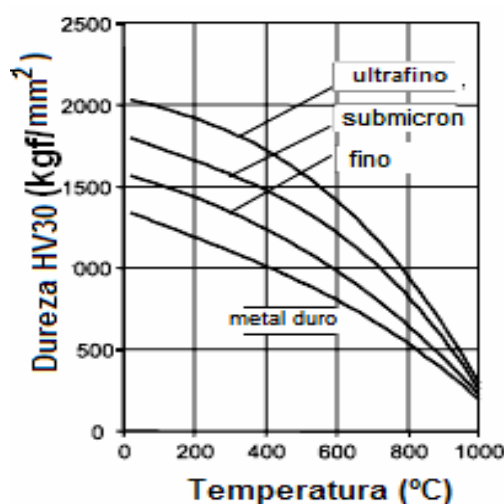


Figura 8 - Dureza Vickers em função da temperatura de trabalho do metal duro convencional, fino, submicron e ultrafino. [Gille *et al.*, 2002].

Devido a todas estas excelentes propriedades, a mais nova e exigente aplicação do metal duro ultrafino é na fabricação de micro broca de carbeto: brocas específicas de $\Phi = 0,5$ mm, utilizadas na indústria eletrônica e microeletrônica.

Na figura 9, observa-se o total da produção de ferramentas de metal duro ultrafino, no ano de 2000. Foram produzidas mundialmente aproximadamente 12,5 toneladas de metal duro ultrafino [Gille *et al.*, 2002].

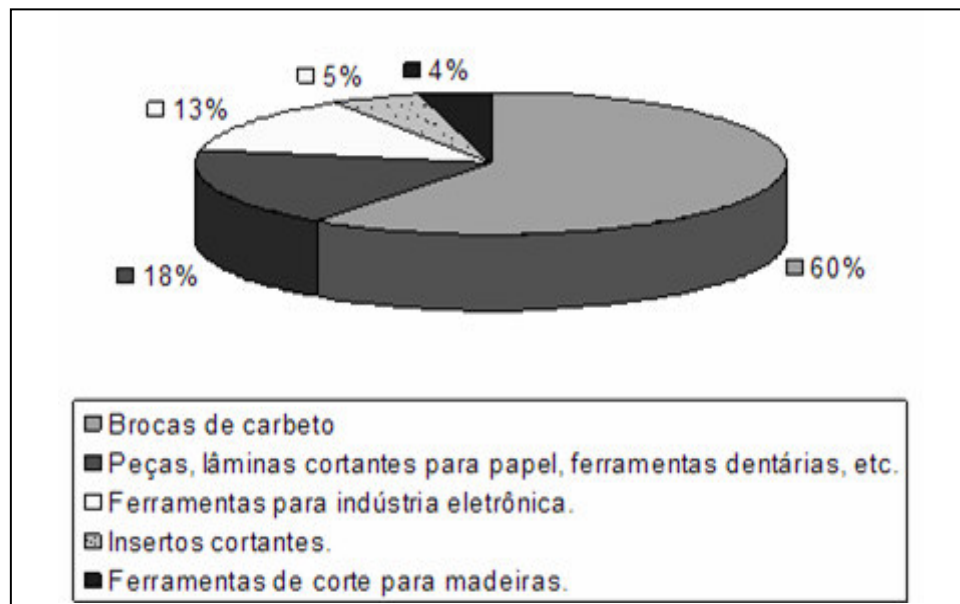


Figura 9 – Produção de ferramentas de metal duro ultrafino em 2000
[Gille *et al.*, 2002].

A maior produção é de brocas de perfuração, em torno de 7,5 toneladas. Essas brocas são utilizadas, como por exemplo, em metal – mecânica, o qual é um segmento da indústria de ferramentas de corte que cresce consideravelmente; junto com mandris, escavadores, insertos e outras ferramentas de corte elas substituem mais e mais as ferramentas de aços endurecidos, como, aço rápido.

2.2.5 Processamento

2.2.5.1 Metalurgia do pó convencional

O metal duro é processado através de uma rota tradicional de metalurgia do pó, através de sinterização em fase líquida dos compactados de pós de WC e Co misturados. Esta rota constitui-se em: I - os pós são misturados em suas devidas proporções até completa homogeneização; II - a mistura é, então, compactada, com auxílio de uma matriz por meio de prensagem (uniaxial – na maioria das vezes); com isso, o corpo já possui formato requerido e resistência adequada para ser manuseado; III - o corpo é levado a um forno, onde se realizará a sinterização do material, que tem como objetivo principal promover uma completa densificação do corpo prensado, conferindo a este as propriedades requeridas.

O processo de sinterização constitui-se de três etapas representadas numa típica curva tempo/temperatura mostrada na figura 10. Na primeira etapa, “remoção de aglomerante”, ocorre a eliminação do lubrificante/aglomerante orgânico que é adicionado para facilitar a compactação e a redução do atrito entre as partes. A segunda etapa, “aquecimento”, prolonga-se até a temperatura de sinterização. O “patamar de sinterização” é atingido na terceira e última etapa e permanece na temperatura de sinterização, onde é promovida uma total densificação (fechamento de porosidade), porém o uso de tempos elevados nesta etapa pode induzir o crescimento de grão [Allibert, 2001].

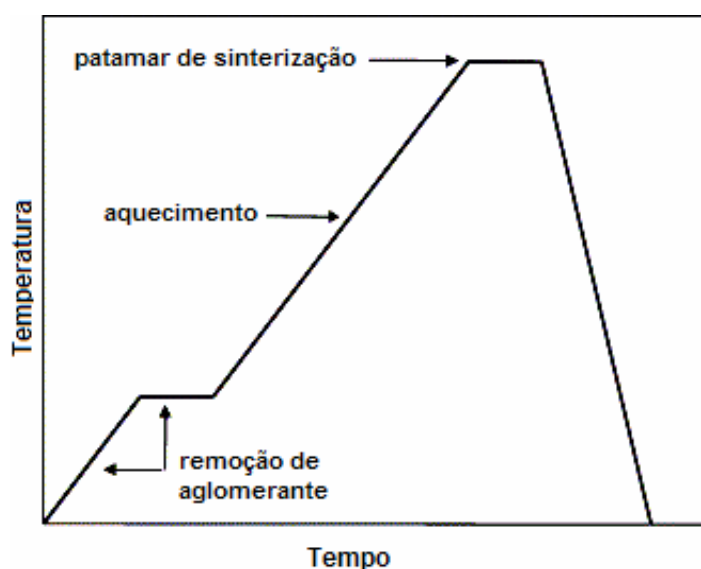


Figura 10 - Curva típica de sinterização [Allibert, 2001].

Em alguns casos podem ser utilizadas pequenas quantidades de outros carbetos refratários para atuarem como inibidores de crescimento de grão de WC durante a sinterização, tais como VC, TiC, ZrC, TaC dentre outros, ou para aumentarem a tenacidade à fratura, dureza e termo - estabilidade [Da Silva *et al.*, 2001; Romanova *et al.*, 1972; Tavares *et al.*, 2001].

Na sinterização, o Co desempenha o papel de ligante das partículas de WC, sendo o agente formador de fase líquida. A temperatura de tratamento varia entre 1350 e 1550 °C, com isso o Co forma um eutético com o W e C e promove o molhamento do WC; este tratamento é chamado de sinterização por fase líquida [Allibert, 2001; Romanova *et al.*, 1972].

O sistema WC-Co é um dos melhores no que diz respeito ao metal duro. Isto é devido a três razões principais: I – o pequeno ângulo diedral do sistema WC-Co,

facilita o molhamento; II – Co dissolve uma significativa quantidade de WC, e este não dissolve Co; III – este sistema tem um ponto eutético ternário em 1275°C. As duas primeiras características contribuem para uma boa sinterabilidade, além de aumentar a aderência entre as fases WC e Co, melhorando assim as propriedades mecânicas. A terceira característica faz com que a liga deste sistema sinterize em temperaturas significativamente mais baixas que o ponto de fusão do Co e, da temperatura de sinterização de outros sistemas.

Ligas de metal duro são sinterizadas em um “ambiente de fase líquida”, porém uma significativa difusão ocorre no estado sólido. A sinterização no estado sólido procede em três etapas: (1) O Co espalha-se sobre as partículas de WC cobrindo-as; (2) O Co espalhado aglomera as partículas vizinhas de WC, atuando como um “cimento”; (3) o aglomerado resultante forma uma rede, a qual sinteriza como se fossem grandes partículas.

A figura 11 traz uma representação esquemática do mecanismo de sinterização no estado sólido do metal duro. Em (a) pode-se ver num corpo verde, uma partícula de Co rodeada de partículas de WC; (b) pequena quantidade de Co começa a espalhar sobre partículas de WC; (c) o Co continua a espalhar-se e um aglomerado de WC-Co é formado; (d) este aglomerado se torna denso; (e) neste ponto, temos estruturas de aglomerados que sinterizam como grandes partículas. Com isso são formadas grandes porosidades entre os aglomerados.

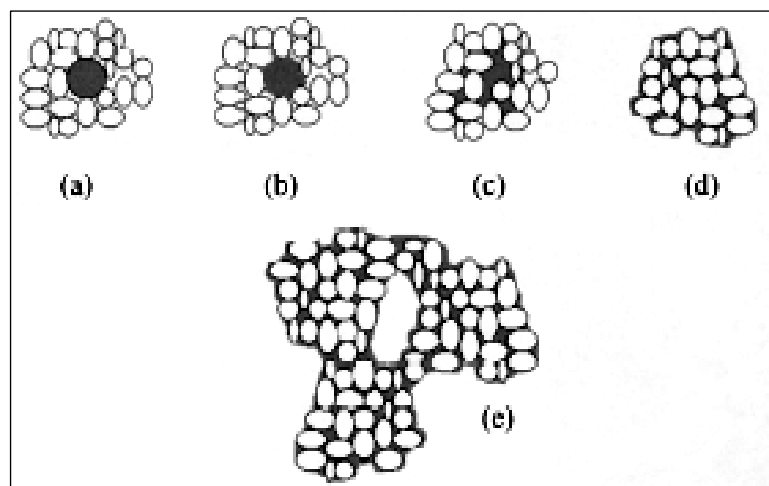


Figura 11 - Esquema do mecanismo de sinterização no estado sólido
[Da Silva *et al.*, 2001].

Na sinterização do metal duro, a fase ligante desempenha o papel mais importante. Ela é responsável pela densificação, através do molhamento, espalhamento e formação de aglomerados [Da Silva *et al.*, 2001].

2.2.5.2 Sinterização em vácuo ou com baixa pressão de gás

A sinterização é geralmente realizada em vácuo ou num ambiente de baixa pressão de gás. Utiliza-se para o segundo caso, uma atmosfera de um gás inerte como o argônio (Ar). Em ambos os casos, o objetivo é de reduzir a porosidade e suprir um ambiente limpo de sinterização (ausência de O₂). Isto é devido a vários fatores tais como impurezas, falta de homogeneização do lubrificante, insuficiente pressão de compactação, remoção de gases, insuficiente densificação, dentre outros. Sinterização em vácuo ou sob baixa pressão (até 0,1 MPa) é adequado para um alto nível de densificação, com pequena ou nenhuma porosidade aparente [North *et al.*, 1991].

2.2.5.3 Sinter – HIP

Este processo tem sido utilizado mais, e consiste numa aplicação de pressão isostática a quente (*hot isostatic pressing* – HIP) após a sinterização em vácuo ou em baixa pressão de Ar. Então se promove a eliminação ou redução dos poros na microestrutura. Emprega-se geralmente uma pressão de argônio de 100 MPa e temperaturas da mesma ordem da de sinterização. Isto demanda a utilização de forno de construção especial como pode ser visto em fotografia mostrada na figura 12. O primeiro uso comercial ocorreu no final dos anos 60, com larga aplicação nos anos 70.

Segundo North *et al.* (1991), estudos mostram que a sinter-HIP não leva a mudança nas propriedades elásticas (módulo de Young ou coeficiente de Poisson) e poucas no que diz respeito à tenacidade à fratura, mas sim a redução de tamanho de falhas críticas.

Após o HIP, os poros não mais agem como falhas críticas; as falhas se originam preferivelmente dos aglomerados de grãos grosseiros, das áreas ricas em Co ou de inclusões.



Figura 12 - Fotografia de um forno HIP [Tweed, 2003].

2.2.5.4 Sinterização com Pressão de Gás

Nesta a sinterização é realizada em um forno que contém um vaso de pressão intermediária. São utilizadas pressões de Ar na faixa de 1,5 – 10 MPa. De modo geral, um simples ciclo de queima conforme mostrado na figura 10 é empregado. Porém a pressão da câmara só é elevada a um nível alto após o carbetos já sinterizado, para o estágio de fechamento de poros [North *et al*, 1991].

2.2.5.5 Comparação entre Sinter-HIP e Sinterização com Pressão de Gás

- Efeito da quantidade do cobalto, do tamanho de grão e das fases cúbicas de carbetos

Muitos trabalhos falam sobre a importância do teor do Co na melhoria da resistência do metal duro sinterizado por Sinter-HIP ou sinterização com pressão de gás. Sabe-se que quanto mais elevado o teor do Co, menor é a melhoria. Pode-se ver na figura 13 que, utilizando-se Sinter-HIP, em teores baixos de Co (cerca de 3%), chega-se a obter o dobro do valor de resistência à flexão, em relação à sinterização com pressão.

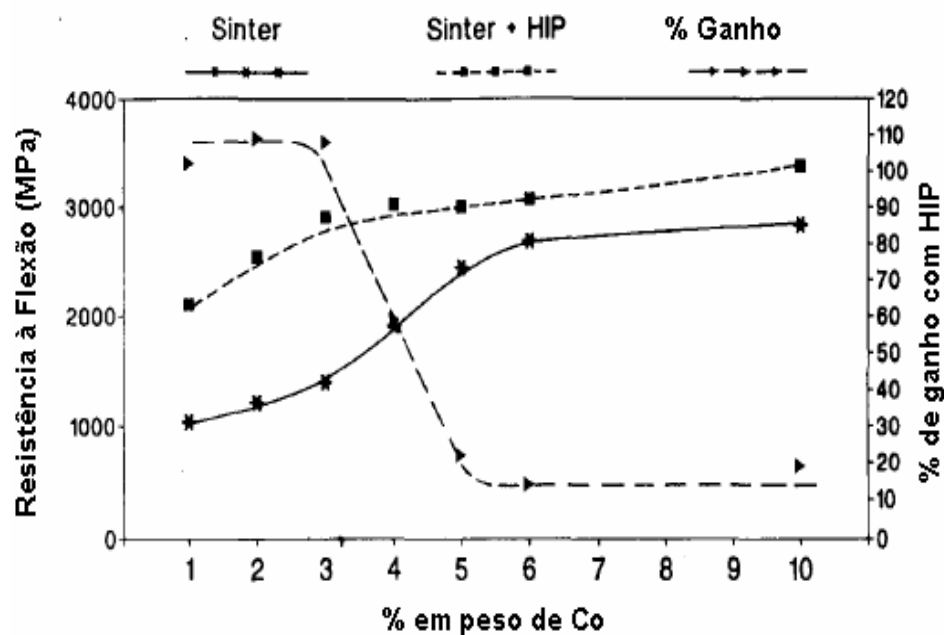


Figura 13 - Efeito do teor de Co no aumento da resistência à flexão por meio da sinter-HIP no metal duro [North *et al.*, 1991].

Já em relação ao efeito do tamanho de grão de carbeto cementado, sabe-se que quanto mais grosseiro o tamanho de grão, menor é o nível de resistência à flexão atingida. A figura 14 mostra esta relação para um material com 6% em peso de Co, para tamanho de grão muito fino, fino e grosso.

Podem ser explanadas as seguintes observações sobre esses efeitos:

- Muitos materiais de tamanho de grão fino são relativamente propensos a formar grânulos duros durante o processamento do pó. Quando submetidos à pressão para a formação do corpo verde, estes grânulos podem não se desfazer completamente, causando defeitos que podem levar à formação de poros durante a sinterização;
- Os materiais com baixa porcentagem de Co são mais propensos à sinterização incompleta;
- Com o aumento do tamanho de grão, aumenta a probabilidade de grãos grosseiros, ou de aglomerado dos grãos, iniciando assim falhas críticas que levam à fratura. Tais falhas não serão atenuadas pela Sinter-HIP ou sinterização com pressão.

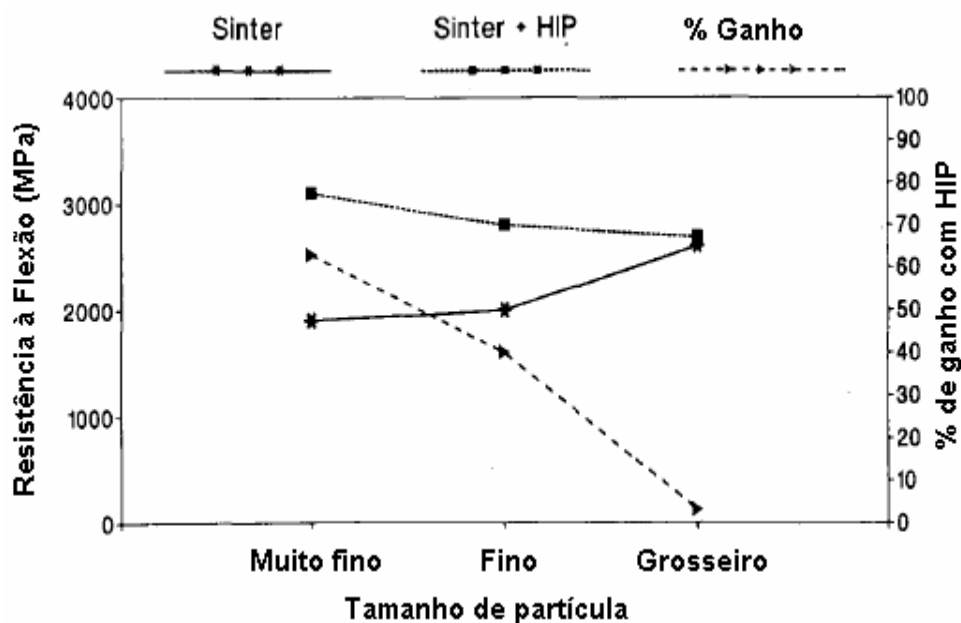


Figura 14 - Efeito do tamanho de grão no aumento da resistência à flexão por meio da sinter-HIP no metal duro [North *et al.*, 1991].

- Efeito da pressão

North e colaboradores [1991] encontraram diferenças na melhoria da resistência à flexão entre as duas técnicas. Para teores baixos de Co e com fino tamanho de grão (portanto, pequeno livre caminho médio) a sinterização com pressão em 6 MPa não conseguiu os níveis de tensão encontrados pelo HIP de 100 MPa. Uma remoção mais completa de poros grandes pode ser conseguida por HIP, visto que os pequenos poros são mais bem removidos pela sinterização com pressão, contudo as altas temperaturas da Sinter-HIP evitam as características dos lagos de Co.

- Fatores econômicos

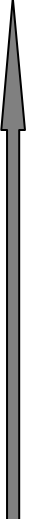

Do ponto de vista econômico, existem algumas questões importantes sobre esses dois processos mencionados. Unidades HIP representam maior investimento inicial, e sua operação como tratamento pós-sinterização adiciona custos de manuseio e maiores tempos de produção. Já a sinterização sobre pressão reduz ou evita desvantagens posteriores, mas unidades de produção ainda são substancialmente mais custosas que unidades de sinterização a vácuo, de capacidade comparável. Além da necessidade de combinar a remoção de lubrificante e gases com uma sinterização em elevadas pressões resulta num

complexo sistema de controle. Contudo, devido à ampla gama de carbetos cementados, suas diferentes propriedades, diversas aplicações e diversos tratamentos superficiais, em muitos casos não há a necessidade ou o custo não compensa a utilização de uma técnica de sinterização mais dispendiosa. Por isso, provavelmente, essas diferentes técnicas ainda devem ser utilizadas conjuntamente por algum tempo, até que se possa desenvolver algo realmente técnica e economicamente superior.

2.2.5.6 Aplicações

São diversas as aplicações do metal duro em dias atuais, e como já se viu ele é utilizado a mais de 80 anos. Isto é devido, principalmente, à sua adequabilidade ao trabalho em condições severas; ou seja, mantêm suas propriedades fundamentais, mesmo em condições adversas, garantindo a eficiência e qualidade ao trabalho realizado. A tabela 4 mostra resumidamente algumas aplicações com as propriedades requeridas para tais finalidades.

Tabela 3 - Propriedades requeridas de acordo com as áreas de aplicação do metal duro [adaptado de Durit].

Áreas de aplicação do metal duro			
Conformação e peças anti-desgaste	Propriedades		Corte e Usinagem
Com micro-grãos para aplicações especiais.	 Aumento da dureza e resistência ao desgaste	 Aumento da tenacidade e resistência ao impacto.	Para corte de metais ferrosos de apara curta e metais não-ferrosos.
Para tecnologias de conformação, proteção contra desgaste e corrosão.			Para corte de metais ferrosos de apara longa.
Para aplicações especiais anticorrosivas usando Ni/Cr como ligantes.			Para corte de metais ferrosos de apara curta ou longa.
Para conformação e indústria de mineração.			

Dentre as diversas áreas de atuação, o metal duro está fortemente presente na indústria de mineração, do petróleo, metal-mecânica e inclusive na de materiais super duros. A seguir são mostradas figuras onde se têm diversos exemplos de aplicação desse material.

Nas figuras 15, 16 e 17 observam-se algumas aplicações na indústria de petróleo e metal mecânica. A figura 15 mostra um estabilizador para coluna de perfuração de poços de petróleo, onde a parte cortante é feita em metal duro. A figura 16 mostra pastilhas de corte (*inserts*) utilizadas para usinagem de metais em geral. E a figura 17, mostra uma broca de PDC (diamante policristalino), onde o substrato é feito em metal duro, utilizada em perfuração de poços de petróleo.



Figura 15 –
Estabilizador/escareador
de coluna de brocas
PDC.

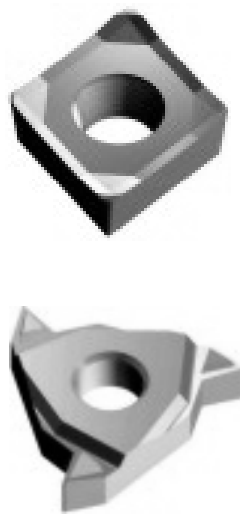


Figura 16 -
Pastilhas de corte
(inserts)



Substrato
de metal
duro

Figura 17 -
Brocas de PDC.

Na figura 18 são mostradas ferramentas de conformação de pós, produzidas em metal duro. Essas ferramentas são utilizadas para pós muito abrasivos ou na produção de grandes séries. A vida útil das ferramentas é muito superior quando comparada com ferramentas de aço convencional reduzindo assim drasticamente a frequência de substituição de ferramentas, minimizando assim o tempo de paragem da máquina.



Figura 18 - Ferramentas de prensagem de pós [Durit].

Nas figuras 19 e 20 são mostrados outros exemplos de peças e/ou ferramentas feitas em metal duro, que minimizam problemas de desgaste e torna a produção otimizada, devido ao fato de serem mais duradouras e permitirem qualidade uniforme no produto final.



Figura 19 - Diversas ferramentas de conformação, corte, puncionamento, entre outras [Durit].



Figura 20 - Fieiras para trefilação de barras e tubos de metais ferrosos e não ferrosos [Uniwidia].

2.3 Tecnologia das Altas Pressões

As altas pressões são acima de 2 GPa, a partir das quais começam a ocorrer mudanças nas propriedades dos materiais, de interesse para a engenharia, como a transformação de fases e condutividade elétrica [Ramalho, 1998]. Por isso, esta tecnologia vem sendo amplamente utilizada na produção de materiais superduros.

A síntese de materiais superduros (MSD) – como o diamante e o nitreto cúbico de boro, por exemplo - realiza-se, principalmente, nos chamados dispositivos

de alta pressão (DAP) em pressões de 4,5 a 10 GPa e temperaturas de 1200 a 2000 °C. Estes DAP são colocados dentro do espaço de trabalho das prensas hidráulicas com forças axiais de 500 até 30.000 ton. Essas prensas possuem uma estrutura altamente resistente que suporta a força gerada (figura 21).

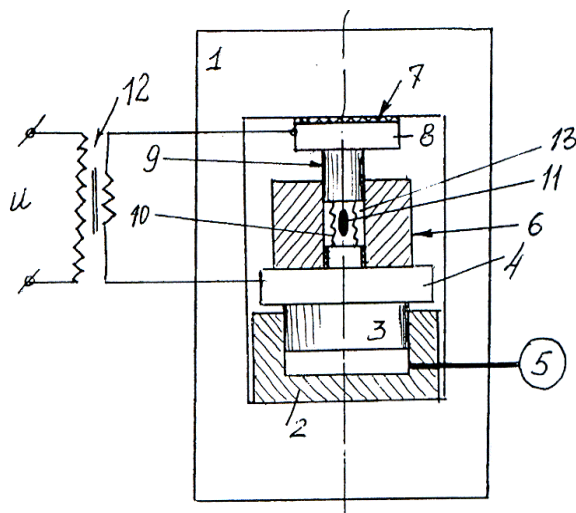


Figura 21 - Esquema de instalação usada na geração de altas pressões. (1) Estrutura de força (2) Corpo do Cilindro (3) Êmbolo (4) Trave móvel (5) Bomba (6) Recipiente (7) Isolante (8) Bloco (9) Pistão (10) Elemento aquecedor (11) Amostra (12) Transformador de aquecimento (13) Meio comprimível [Bobrovnichii, 1972].

A geração de alta pressão está intimamente ligada à capacidade das prensas e da construção dos DAP. A capacidade dos DAP está fundamentada em alguns fatores tais como: tipos de construção, métodos de construção e materiais empregados. Os tipos de DAP mais empregados serão vistos resumidamente a seguir; os métodos de construção não são focos deste trabalho, portanto não serão abordados; os materiais utilizados, inicialmente, eram unicamente os aços ferramenta de alta qualidade. Com o tempo, parte dos dispositivos, principalmente os pistões e bigornas, passaram a ser feitos de metal duro que possui a mais alta resistência à compressão entre os materiais de engenharia que tem possibilidade de serem construídos em tamanhos relativamente grandes [Ramalho, 1998]. A porcentagem de cobalto no metal duro utilizado em pistões, que traz melhores resultados nas altas pressões, está entre 4 a 6 % em peso [Bolsaitis, 1980].

Para produção de MSD atualmente são utilizados três tipos principais de DAP: o tipo Belt, o tipo Bigorna e o Multipistões. A figura 22 mostra o esquema do dispositivo de alta pressão bigorna com concavidade.

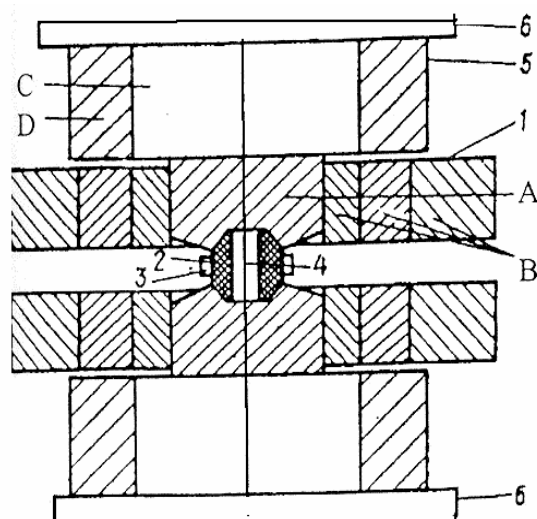


Figura 22 - Esquema do dispositivo Bigorna com concavidade. (1,5) Bloco de apoio (2) Cápsula deformável (3) Anel de formação da gaxeta (4) Mistura reativa (6) Base da prensa (A) Bigorna (B, D) Anéis de apoio (C) Disco [Novikov *et al.*, 1991].

A figura 23 traz os esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo: (a) Belt e (b) Multipistões. Em ambos os casos, a pressão é gerada quando os pistões são simultaneamente aproximados e há a formação da gaxeta que atua como estabilizadora da pressão, constituindo parte fundamental do dispositivo de alta pressão [Vianna, 2001].

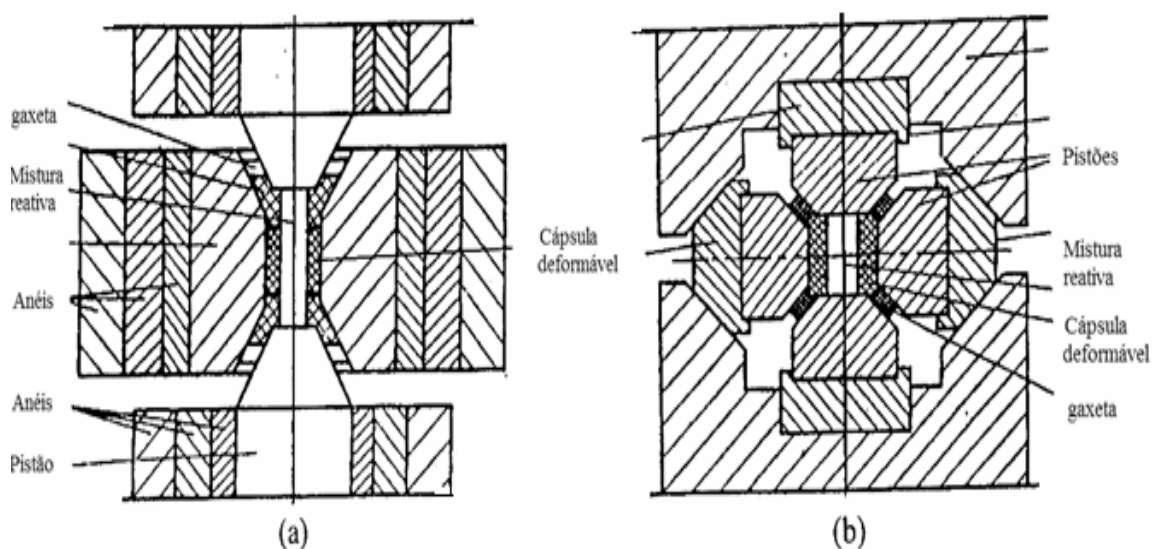


Figura 23 - Esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo: (a) Belt e (b) Multipistões [Novikov *et al.*, 1991].

A seguir, tem-se a tabela 4, onde é tecida uma comparação entre esses Dispositivos de Alta Pressão.

Tabela 4 - Quadro comparativo entre os DAP utilizados industrialmente [Ramalho, 1998].

DAP	Construção	Prensas	Tecnologia	Materiais obtidos
Belt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Muito sensível a diferença das espessuras na vedação; ▪ Mais complicada; ▪ Usa grande quantidade de metal duro e aços especiais; ▪ Necessita de guias com alto nível de precisão; ▪ Complexo dispositivo de retirada do produto. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mais complicada (maiores dimensões, alta precisão e hidráulica de alto nível); ▪ Complexo descarregamento. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maior possibilidade de regulagem da pressão dentro da câmara de alta pressão; ▪ Grande volume; ▪ Boa distribuição dos parâmetros pressão e temperatura dentro da câmara. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produz materiais em pó mais caros; ▪ Cristais até 4 mm e algumas vezes até 6 mm; ▪ Alta qualidade (forma, cor e propriedades abrasivas); ▪ Custo do quilate maior que as outras tecnologias; ▪ Pode obter compósitos de tungstênio com diamantes, nitreto cúbico de boro e outros materiais superduros.
Multipistões	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dificuldade de sincronismo no movimento dos pistões; ▪ Dificuldade na fabricação dos pistões de metal duro. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sistema hidráulico muito complexo; ▪ Manutenção complexa; ▪ Dificuldade de otimização; ▪ Utiliza muitas vedações; ▪ Grandes dimensões (um pouco maior que a do Belt). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maior volume; ▪ Melhor distribuição de pressão e temperatura dentro da câmara (tem uma região quase isostática) e possui melhor possibilidade de usar sensores para medir pressão e temperatura; ▪ Menor produtividade. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dimensões dos cristais de até 9 mm (Japão) com boas propriedades e qualidade; ▪ Pode obter os mesmos resultados do Belt e da bigorna.
Bigorna	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Simplicidade; ▪ Melhor refrigeração; ▪ Menor volume de metal duro; ▪ Menores dimensões; 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dimensões reduzidas; ▪ Grandes possibilidades de automação do processo; ▪ Hidráulica simples; ▪ Pode ser instalado no 2º andar de prédios industriais. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produtividade, em geral, pode ser maior que a do Belt e multipistões; ▪ Dificil regulagem da pressão dentro da câmara; ▪ Menor volume; ▪ Pressão e temperatura não uniformes dentro da câmara de alta pressão (o que leva o crescimento dos cristais com propriedades e dimensões diferentes em várias partes da câmara). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cristais de até 2 mm; ▪ Policristalinos de até 15 mm; ▪ Permite obter material em pó; ▪ Nitreto cúbico de boro; ▪ Diferentes compósitos, mas de tamanhos menores que o Belt.

- Obtenção de corpos densos através de sinterização no DAP Bigorna com concavidade

Na figura 24 tem-se uma fotografia de um DAP bigorna com concavidade, fabricado em aço rápido, já instalado em uma prensa. Neste dispositivo, como já mencionado, executa-se síntese/sinterização de materiais superduros. A seguir, relatam-se os procedimentos básicos para realizar uma sinterização de materiais neste dispositivo: a cápsula montada (cápsula deformável + mistura – figura 25) é colocada dentro do DAP. Este é então instalado dentro da estrutura da prensa. A seguir, gera-se uma pressão primária P_1 , que se eleva para P_2 dentro do DAP (figura 26). Após ter-se alcançado a pressão apropriada (pressão de trabalho), liga-se a corrente elétrica a qual aumenta a temperatura do interior da cápsula. A corrente passa através desta mistura encapsulada por um determinado período de tempo. Feito isto, desliga-se a corrente e diminui-se a pressão até que se atinja a pressão ambiente. O dispositivo é então desmontado e o aglomerado obtido é removido do mesmo.

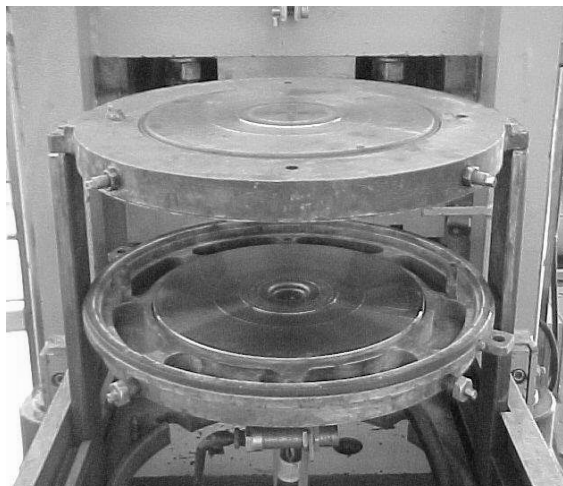


Figura 24 - DAP tipo Bigorna com concavidade.



Figura 25 - Cápsula montada com anel de PVC.

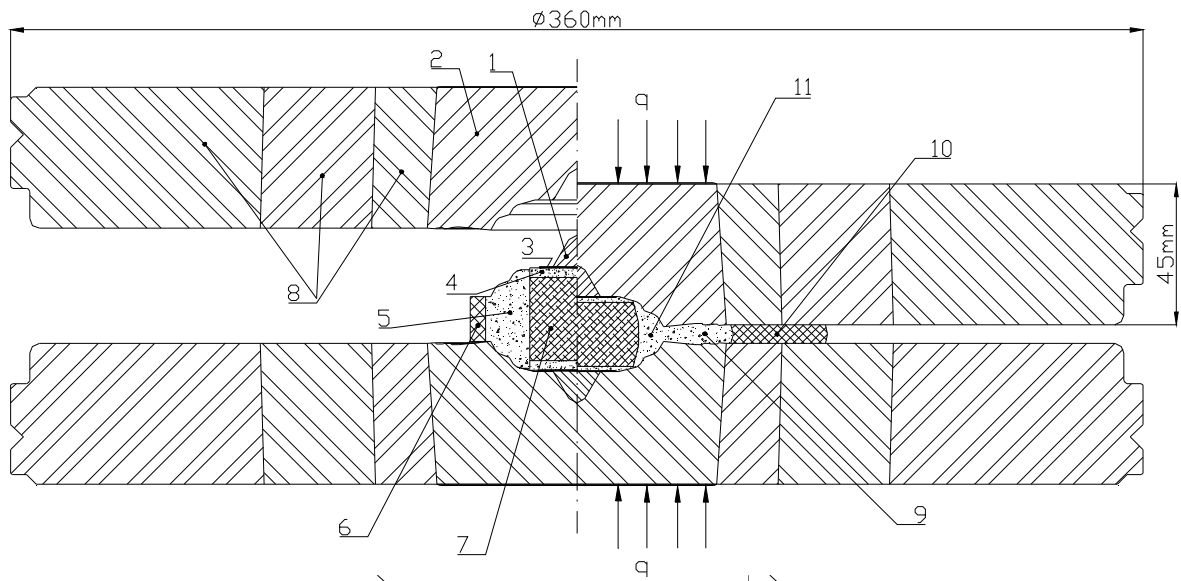


Figura 26 - Esquema mostrando a deformação da célula reativa no DAP. (1) Cone protetor (2) Bigorna (3) Disco de molibdênio (4) Tampa de calcita (5) Cápsula deformável de calcita (6) Anel de PVC (7) Mistura (8) Anéis de cintamento (9) Gaxeta formada (10) Anel de PVC deformado (11) Cápsula após deformação (q) Carga aplicada [Bobrovnitchii, 1998].

Recentemente, Rodrigues [2006] desenvolveu a sinterização da liga de metal duro WC/10%pCo, usando pós grossos de WC (tamanho médio de partícula de 11,6 μm), via uso da tecnologia das altas pressões e altas temperaturas (HPHT) onde chegou a resultados de dureza $\text{HV}_{10} = 10,6 \text{ GPa}$ e $K_{\text{IC}} = 11 \text{ MPam}^{1/2}$, para a condição 4GPa/1400°C/2min. Tratou-se de estudo exploratório, onde resultados interessantes foram obtidos.

Neste trabalho desenvolveu-se a sinterização da liga WC/10%pCo, usando pós nanométricos de WC sem e com inibidores de crescimento de grão via HPHT.

Capítulo 3: Materiais e Métodos

A figura abaixo mostra a rota que foi adotada para o desenvolvimento deste trabalho. E a seguir, as etapas enunciadas neste fluxograma serão explanadas.

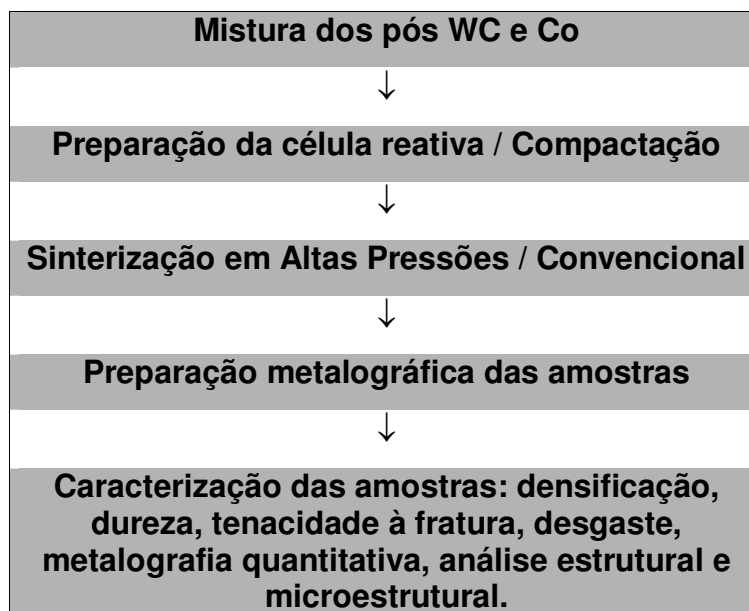


Figura 27 - Fluxograma da rota experimental neste trabalho.

3.1 Considerações Iniciais

De acordo com a literatura [Romanova *et al.*, 1972], o teor de Co no metal duro varia de 6 a 15% em peso. Em trabalho recente obtiveram-se bons resultados na sinterização metal duro via HPHT com 10%pCo [Rodrigues *et al.*, 2006].

Neste presente trabalho foram preparadas amostras com 10% em peso de Co, usando pós nanométricos de WC, sem e com aditivos inibidores de crescimento de grão (VC, Cr_2C_3), com o objetivo de verificar a efetivação da sinterização via HPHT com tamanho de grão reduzido e dopado, bem como avaliar propriedades mecânicas.

No que diz respeito às dimensões, as amostras foram preparadas tendo em vista que as mesmas propiciassem uma área mínima a ser caracterizada (metalografia, difração de raios-X, MEV e propriedades mecânicas) e também, respeitando as dimensões e capacidades máximas do dispositivo de alta pressão. Por isso foram produzidos corpos com formato cilíndrico e com dimensões em torno de 5×4 mm (diâmetro \times altura).

3.2 Materiais para a confecção dos corpos sinterizados

Para o processamento do Metal Duro foram utilizados pós de WC (formato prismático convencional) sem e com inibidores de crescimento de grão (0,6%pVC + 0,6%pCr₃C₂) gentilmente fornecidos pela *Wolfram Bergbau-und Hütten*. E pó de Co (forma esférica - atomização) produzido pela *Umicore* com tamanho médio de partícula 3,6 µm.

Abaixo seguem as tabelas 5, 6 e 7 com as análises químicas dos pós, as quais foram fornecidas pelos fabricantes. As figuras 28 e 29 mostram as distribuições de tamanho de partícula dos dois pós de WC, onde se verifica o tamanho médio de 0,5µm = 500 nm. As sedigrafias foram realizadas e fornecidas pelo fabricante.

Tabela 5 - Composição Química do pó puro de WC

Elementos	Quantidade
C total	6,09 %
C livre	0,04 %
Al	2 ppm
Ca	< 2 ppm
Co	< 5 ppm
Fe	33 ppm
Mo	14 ppm
Na	15 ppm
Ni	< 5 ppm
O	1260 ppm
S	< 5 ppm
Si	< 10 ppm

Tabela 6 - Composição Química do pó dopado de WC

Elementos	Quantidade
C total	6,14 %
C livre	0,01 %
Al	2 ppm
Ca	3 ppm
Co	< 5 ppm
Fe	82 ppm
Mo	14 ppm
Na	10 ppm
Ni	6 ppm
O	1570 ppm
S	< 5 ppm
Si	< 10 ppm
Cr ₃ C ₂	0,60 %
VC	0,60 %

Tabela 7 - Composição química do pó de Co

Elementos	O ₂	C	S	Ni	Fe	Cu	Zn	Mn	Na	Mg	Ca
Quantidade	0,55 %	1500 ppm	30 ppm	500 ppm	< 10 ppm	< 20 ppm	< 20 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm

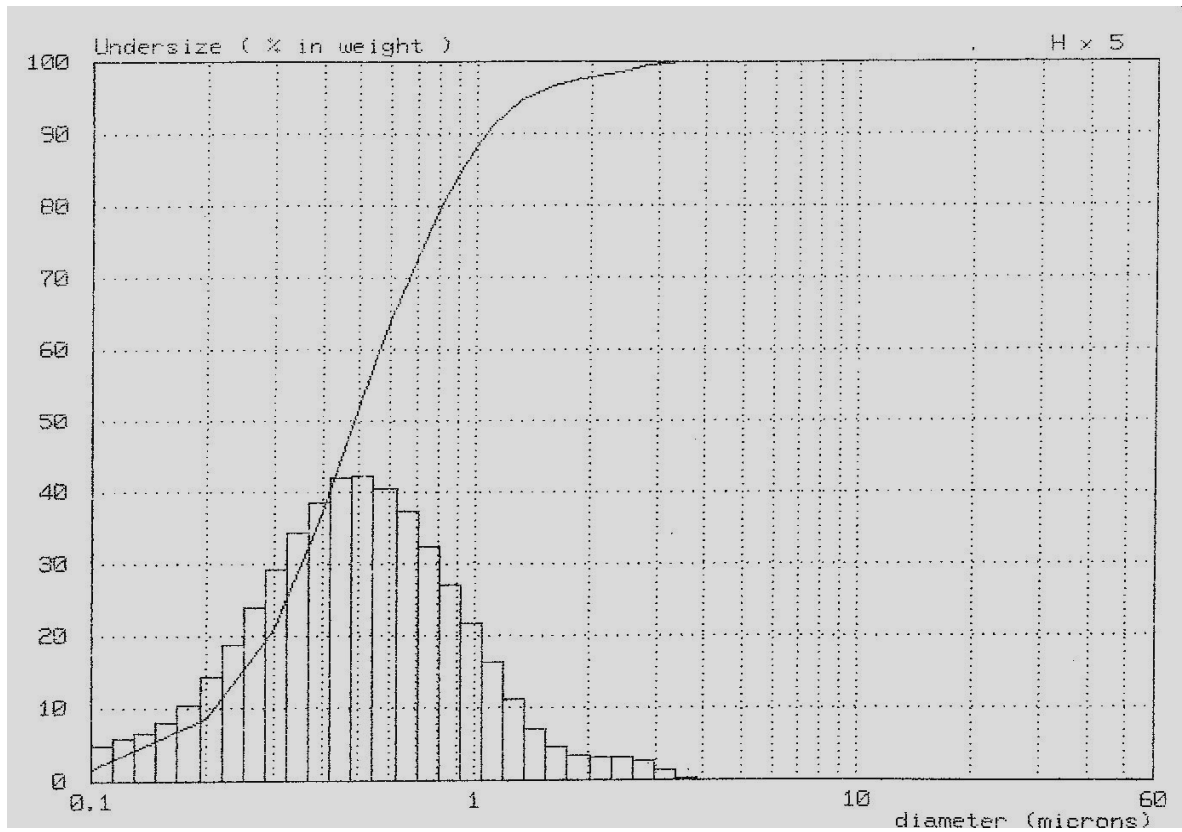


Figura 28 - Distribuição de tamanho de partícula do pó puro de WC.

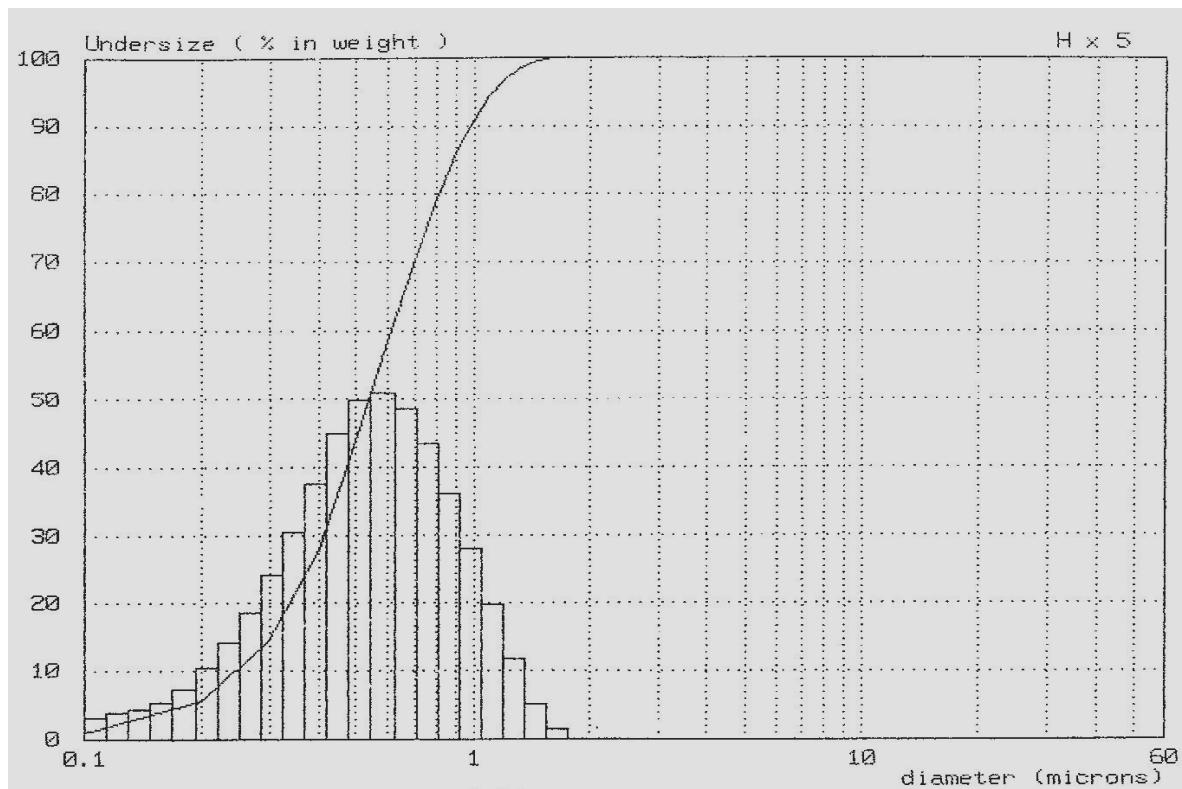


Figura 29 - Distribuição de tamanho de partícula do pó dopado de WC.

A técnica de sedigrafia para pós nanométricos, fornece o tamanho de aglomerados de partículas, sendo que as partículas menores ficam em suspensão no fluido de decantação. Os diâmetros médios para WC puro e dopado (500 nm) medidos via sedigrafia a laser (CILAS HR 850) correspondem ao tamanho médio dos aglomerados. Desta forma, a técnica de sedigrafia não é apropriada para a medida de tamanho de partícula para pós nanométricos. Sendo necessário o emprego da técnica BET, largamente empregada para esta classificação de pós.

Na técnica BET [Park *et al.*, 2007], realizada pelo equipamento Brunauer – Emmett – Teller (BET – Gemini 2360, V 5.00), todo pó fica em contato com o gás, e a medida é determinada via adsorção por um gás, que causa perda de carga e fornece a área de superfície específica, com a qual determinamos o tamanho médio equivalente esférico de partícula [Xiong *et al.*, 2007; Sánchez *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2004; Bock, 2003]. Portanto o tamanho de partícula é de 160 e 170 nm para os pós puros e dopados respectivamente – ver cálculos através da equação 1.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \times A_{BET}} \quad (\text{eq. 1})$$

Sendo: D_{BET} = diâmetro esférico equivalente das partículas de WC em μm ;

A_{BET} = área de superfície específica do pó de WC, em m^2/g ;

ρ = densidade do WC, em g/cm^3 .

Cálculo para WC não dopado (puro):

$$D_{BET\ p} = \frac{6}{15,65 \times 2,39} = 0,16 \mu\text{m} = 160 \text{ nm}$$

Cálculo para WC dopado:

$$D_{BET\ D} = \frac{6}{15,65 \times 2,24} = 0,17 \mu\text{m} = 170 \text{ nm}$$

3.3 Preparação da mistura

As densidades teóricas do WC (ρ_{TA}) e do Co (ρ_{TB}) são, respectivamente: 15,7 g/cm³ e 8,9 g/cm³. Assim, segundo a regra das misturas para sistemas particulados [German, 1992], temos que para a estequiometria WC/10%Co, a densidade teórica da mistura (ρ_T) é:

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}}} \quad (\text{eq.2})$$

Onde: m_A = massa (g) de WC e m_B = massa (g) de Co.

Considerando uma massa total de 100 g (para efeito de cálculo), ou seja, 90 g WC e 10 g de Co e utilizando os valores teóricos de densidade expostos acima, tem-se uma densidade teórica da mistura de aproximadamente 14,6 g/cm³.

3.3.1 Determinação da massa por amostra

Considerando um fator de compactabilidade (C) de 40%, valor empírico determinado por Rodrigues [2005, 2006] tem-se uma densidade a verde (densidade teórica x C) de:

$$\text{densidade a verde} = 14,6 \times 0,4 = 5,84 \text{ g/cm}^3$$

O volume de confinamento (orifícios dos cilindros de grafite – ver item 3.4) da mistura é de:

$$V = \pi \cdot d^2 \cdot h / 4 = \pi \cdot 5^2 \cdot 4 / 4 \cong 78,54 \text{ mm}^3 = 0,078 \text{ cm}^3$$

A massa por amostra é determinada por:

$$m = \text{densidade a verde} \times \text{volume} = (5,84) \times (0,078) \cong 0,41 \text{ g}$$

Ou seja, considerando-se as perdas na mistura e no enchimento das cápsulas, a massa por amostra deve ser de pelo menos 0,6g. Sendo o processamento total de 46 amostras (itens 3.5.1 e 3.6), será necessária uma massa de aproximadamente 28 g de WC/Co (25,2 g WC e 2,8 g Co); sendo 12,6 g WC puro + 1,4 g Co e 12,6 g WC dopado + 1,4 g Co. O WC dopado significa WC com os inibidores de crescimento de grão: WC (+ 0,6%pVC + 0,6%pCr₃C₂).

3.3.2 Homogeneização dos pós

Estudo anterior [Rodrigues, 2006] mostrou que os “lagos” de Co diminuem sensivelmente com o aumento no tempo de mistura. Desta forma, foram adotados 40 minutos como melhor tempo de mistura para este estudo.

A mistura foi realizada a seco em um moinho de bolas de alta energia – SPEX 8000 – figura 30. A relação bolas ($\Phi = 5$ mm) / mistura foi de 3:1, o que preencheu aproximadamente 25% da jarra, e promoveu-se uma homogeneização adequada, sem o risco de qualquer tipo de contaminação, já que a jarra e bolas são de metal duro. Após, as amostras foram sinterizadas em suas devidas condições.



Figura 30 – Moinho de alta energia, SPEX 8000.

3.4 Preparação da célula reativa

As amostras foram produzidas a partir de um corpo já compactado em matriz de aço utilizando uma prensa hidráulica marca DAN-PRESSE de capacidade de 20 toneladas (figura 31), mediante $P = 200$ MPa e de mesmo diâmetro interno e altura do cilindro de grafite da cápsula utilizada no dispositivo de alta pressão (DAP). Por estas razões foram usadas cápsulas de calcita, contendo um cilindro de grafite no centro com dimensões em torno de 5×7 mm (diâmetro \times altura), o qual atua como forno, através do qual passa corrente elétrica.

A cápsula de calcita (deformável) possui 2 discos de proteção de calcita (superior e inferior) com 0,8 mm de espessura e 2 contatos elétricos de grafite (superior e inferior) com 0,7 mm de espessura (abaixo do disco de calcita) – confeccionados na prensa hidráulica de 20 toneladas em uma matriz específica para

esta finalidade com força de compactação de 5 toneladas durante 5 segundos. A mistura pré-compactada fica dentro do cilindro de grafite, entre os discos - formando assim a célula reativa (figura 32).

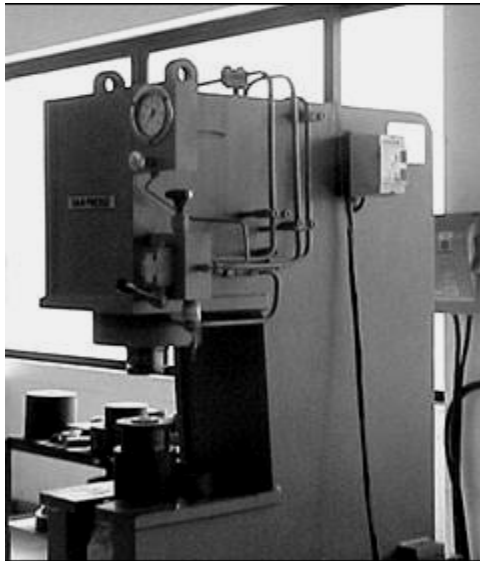


Figura 31 - Prensa de 20 toneladas.

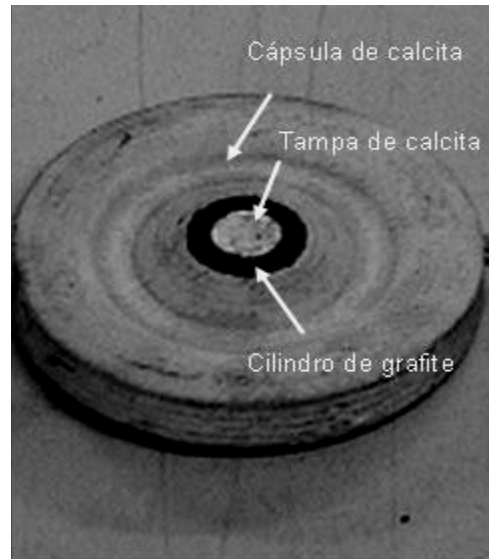


Figura 32 - Célula reativa.

3.5 Sinterização via HPHT

As sinterizações foram realizadas em uma prensa industrial da marca *Ryaziantyashpressmash*, modelo DO 138B, capacidade de 630 toneladas, de fabricação da antiga URSS utilizada para sinterização/síntese de materiais super duros (figura 33).



Figura 33 - Prensa Industrial 630 toneladas.

Na figura 34 observa-se a célula reativa colocada no dispositivo de alta pressão (DAP). Antes do início da sinterização foram colocados discos de Molibdênio (Mo) entre o DAP e a cápsula deformável, para evitar eletro – erosão decorrente das altas temperaturas e pressões. Durante a aplicação da alta pressão (5GPa) e elevadas temperaturas tem-se a deformação da cápsula de calcita (figura 35) e na figura 36 temos a pequena amostra de metal duro, como resultado final da sinterização via HPHT de diâmetro 5mm e altura 4 mm.



Figura 34 - DAP bigorna com concavidade toroidal contendo a célula reativa.



Figura 35 - Deformação da cápsula de calcita após a sinterização HPHT.

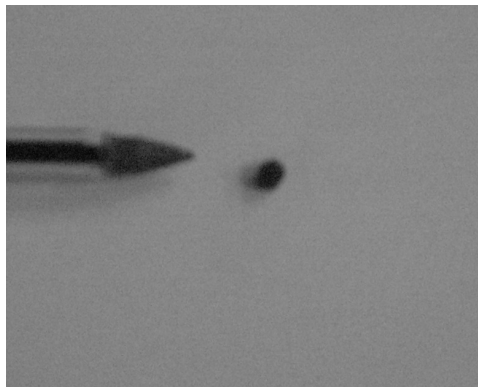


Figura 36 - Amostra de metal duro sinterizada via HPHT.

3.5.1 Condições de Sinterização

As condições de sinterização foram baseadas em aspectos distintos. A faixa de temperatura estabelecida é a usual para sinterização de metal duro produzido por metalurgia do pó convencional [Romanova *et al.*, 1972]. A pressão utilizada foi baseada nas altas pressões empregadas na produção de materiais superduros já

produzidos no PPGEEM (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais CCT/UENF), tendo elevada confiabilidade e segurança. Os tempos de sinterização estão em conformidade com investigações anteriores [Rodrigues *et al.*, 2005].

Essas condições estão listadas na tabela 8. São 6 condições de sinterização, uma única estequiometria e 3 amostras por condição, resultando em 18 sinterizações do metal duro puro – WC/10%pCo e 18 do dopado - WC(+0,6%pVC + 0,6%pCr₂C₃) /10%pCo, perfazendo um total de 36 sinterizações via HPHT. Para melhor entendimento dos resultados - como será visto no capítulo 4 – as amostras foram reunidas em 6 grupos, por terem alguma similaridade. Metal duro puro (P) significa uso de WC sem controladores de crescimento de grão e dopado (D) significa WC com adição de 0,6%pVC + 0,6%pCr₃C₂.

Tabela 8 - Condições de Sinterização via HPHT

GRUPOS	AMOSTRAS PURAS	PARÂMETROS	GRUPOS	AMOSTRAS DOPADAS	PARÂMETROS
I	P1	5 GPa –1300°C 2 minutos	I	D1	5 GPa –1300°C 2 minutos
	P2			D2	
	P3			D3	
II	P4	5 GPa –1300°C 4 minutos	II	D4	5 GPa –1300°C 4 minutos
	P5			D5	
	P6			D6	
III	P7	5 GPa –1400°C 2 minutos	III	D7	5 GPa –1400°C 2 minutos
	P8			D8	
	P9			D9	
IV	P10	5 GPa –1400°C 4 minutos	IV	D10	5 GPa –1400°C 4 minutos
	P11			D11	
	P12			D12	
V	P13	5 GPa –1500°C 2 minutos	V	D13	5 GPa –1500°C 2 minutos
	P14			D14	
	P15			D15	
VI	P16	5 GPa –1500°C 4 minutos	VI	D16	5 GPa –1500°C 4 minutos
	P17			D17	
	P18			D18	

3.6 Sinterização Convencional

Além das amostras sinterizadas via HPHT, foram obtidas 10 amostras processadas por metalurgia do pó convencional (grupo 0 – tabela 9), com o objetivo de comparação com os resultados das demais amostras.

Tabela 9 - Condições de Sinterização Convencional

GRUPO	AMOSTRAS PURAS	PARÂMETROS	GRUPO	AMOSTRAS DOPADAS	PARÂMETROS
0	Cp1 Cp2 Cp3 Cp4 Cp5	1400°C 45 minutos	0	Cd1 Cd2 Cd3 Cd4 Cd5	1400°C 45 minutos

A preparação das misturas e compactação foi realizada segundo a mesma metodologia para as amostras sinterizadas via HPHT e a sinterização foi processada em um forno resistivo da bp Engenharia (figura 37) a 1400°C, 45 minutos, sob vácuo de 10^{-2} mbar – condição observada em muitos artigos da literatura, como por exemplo, [Fang *et al.*, 2003; Schubert *et al.*, 1998]. Foram obtidas amostras com dimensões em torno de 5×4 mm (diâmetro \times altura) – mesma dimensão daquelas processadas via HPHT.

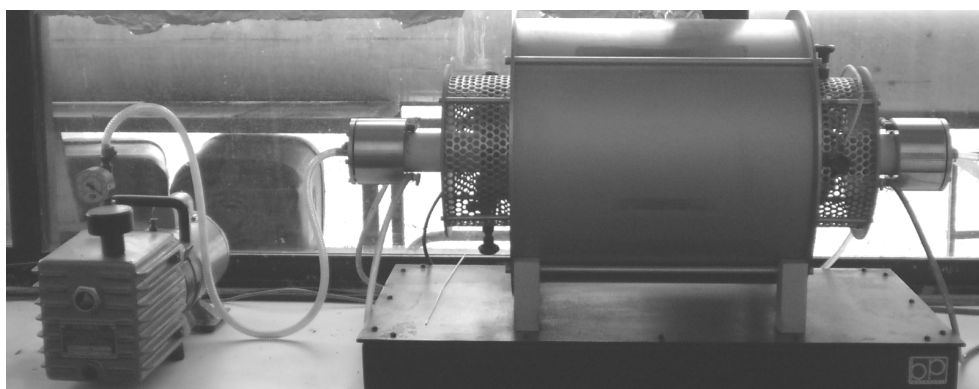


Figura 37 - Forno resistivo utilizado na sinterização convencional.

3.7 Preparação Metalográfica

As amostras foram embutidas a quente em baquelite (200°C), no equipamento da TERMOPRESS 2, fabricante Panambra, durante 7 minutos.

O lixamento das amostras embutidas foi feito manualmente usando lixas de 150-220-320-400-600 mesh subseqüentemente. O tempo de cada lixamento foi o suficiente para que desaparecessem os riscos do lixamento anterior.

O polimento mecânico das amostras foi realizado com pastas de diamante de granulometrias 9,0; 3,0 e 1,0 μm , em pano DP-DUR.

3.8 Caracterização das Amostras

3.8.1 Microscopia Ótica (MO)

No presente trabalho, a MO foi empregada para observar os aspectos microestruturais das amostras de WC/10%Co pesquisadas. Para obtermos melhores resultados, as observações estruturais foram executadas por campo claro e luz polarizada. O equipamento utilizado foi o microscópio NEOPHOT-32.

3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a análise microestrutural pode-se observar detalhes da morfologia das amostras processadas (que não puderam ser vistos via MO), avaliando a efetividade da sinterização através dos componentes estruturais, porosidade, segregação, formação de fases, etc. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Zeiss, modelo DSM 962, operado com voltagem de 10 e 15 kV, para aumentos de até 3.000X. As imagens foram obtidas através de elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*).

A preparação das amostras para o MEV, após metalografia convencional (lixamento e polimento), consistiu em aderí-las num suporte específico de alumínio através de uma fita de carbono dupla face. A condução eletrônica foi efetivada através da aplicação de alguns filetes de pasta de prata condutora entre a amostra e o suporte. Não foi necessária a metalização da amostra, pois a mesma já é condutora.

3.8.3 Densificação

A medida da densidade é um aspecto importante a ser avaliado, pois com a densificação consegue-se avaliar a efetividade da sinterização. A densidade (massa

específica aparente) foi determinada através do Método de Arquimedes, que se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado a uma balança. O cálculo da massa específica aparente (MEA) toma como base o valor da massa seca (MS), da massa imersa (MI) e da massa saturada (MA), como mostrada na equação 3.

$$MEA = \frac{MS}{(MA - MI)} \quad (\text{eq. 3})$$

A massa seca é a massa medida antes de qualquer etapa posterior, e essa foi tomada em uma balança de precisão; a massa saturada é obtida após fervura das amostras em água durante 30 minutos, e para isso as amostras devem ter sua superfície isenta de qualquer gotícula; e a massa imersa é massa medida após a amostra estar saturada, descontando-se o empuxo.

3.8.4 Difração de Raios-X

A análise por Difração de Raios-X (DRX) teve como objetivos a caracterização qualitativa do material sinterizado. Nesta análise, o objetivo foi a identificação das fases presentes, observando principalmente se houve formação de fases entre WC, C, W e Co. A quantificação dessas fases foi realizada através do método das áreas, como será visto a seguir.

Foi feita a difração de raios-x na superfície da amostra, após o devido lixamento e polimento, como descrito no item 3.7.

O equipamento utilizado foi um difratômetro marca Philips, modelo PW 1380/80, que utiliza a radiação de $\text{CuK}\alpha$. Os parâmetros utilizados para análise do material foram: voltagem de 35 kV, corrente de 40 mA, 2θ variando de 25 a 90° com passo de 0,03° e tempo de 1 segundo.

3.8.5 Tamanho Médio de Partícula de WC e Espessura do Filme de Co (Caminho Livre Médio)

Foram ambos medidos via método dos interceptos lineares onde micrografias obtidas por MEV foram utilizadas, nas quais foram tracejadas linhas verticais paralelas – 30 linhas por figura, para assegurar confiabilidade das medições. Em

cada linha são medidos os comprimentos de WC e Co, e o número dos interceptos. Vale informar que a cada dois interceptos, tem-se um comprimento de WC e o mesmo vale para o Co. Faz-se o somatório total dos comprimentos para as 30 linhas e divide-se pelo número total de duplos interceptos, para WC e Co respectivamente, obtendo-se, assim o tamanho médio dos grãos de WC e o caminho livre médio de Co nas microestruturas.

Esta metalografia quantitativa via técnica dos interceptos é bem descrita na referência [Ambrozio *et al.*, 1985].

3.8.6 Método das Áreas

Este método permite semi - quantificar as fases cristalinas do WC/10%pCo, via uso dos difratogramas de raios-x, da biblioteca JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*) e do programa Origin 6.0, onde calcula-se a integral dos picos das fases correspondente a área das mesmas.

A identificação dos compostos formados foi realizada por comparação com os dados do JCPDS. Os pós de WC e Co utilizados como matéria prima neste trabalho foram indexados tomando como referência as fichas nº 25-1047 e 05-0727, respectivamente. E as fases W_2C , Co_3W e Co_6W_6C foram comparadas, respectivamente, com as fichas padrão de nº 35-0776, 02-1298, 23-0939.

Calculadas as áreas referentes a cada fase tem-se o valor total correspondente a 100%, levando em consideração a fase Co (10%), a fim de obter a porcentagem relativa de cada pico relativo das fases para cada amostra.

3.8.7 Dureza Vickers

A dureza é uma propriedade mecânica cujo conceito se segue à resistência que um material, quando pressionado por outro, apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente. A dureza pode ser medida por diversos métodos que geram escalas diferentes. Uma destas escalas é a Vickers, cujo ensaio é aplicável a todos os materiais metálicos com quaisquer durezas, especialmente materiais muito duros, ou corpos-de-prova pequenos e irregulares [Garcia *et al.*, 2000]. Por este motivo, foram feitos ensaios de dureza Vickers, compatíveis com a maioria das medidas dos dados da literatura, para metal duro.

A dureza Vickers é medida a partir de uma marca deixada por um penetrador de diamante cuja ponta tem formato de pirâmide quadrangular com ângulo entre faces opostas de 136° . O valor da dureza é calculado através da informação de carga aplicada e do tamanho das diagonais da impressão deixada - indentação (figura 38). As medidas dessas diagonais foram feitas em microscópio metalográfico da marca Zeiss modelo Jenavert, utilizando um aumento de 125 e 200X. A expressão utilizada para o cálculo é dada por:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (\text{eq. 4})$$

Sendo: HV = dureza (kgf/mm²);

P = carga (kgf);

d = comprimento médio da diagonal da impressão (mm).

Os testes foram feitos em um durômetro marca Pantec, modelo RBS, aplicando-se uma carga de 30 kgf, que está de acordo com a literatura [Schubert *et al.*, 1998].

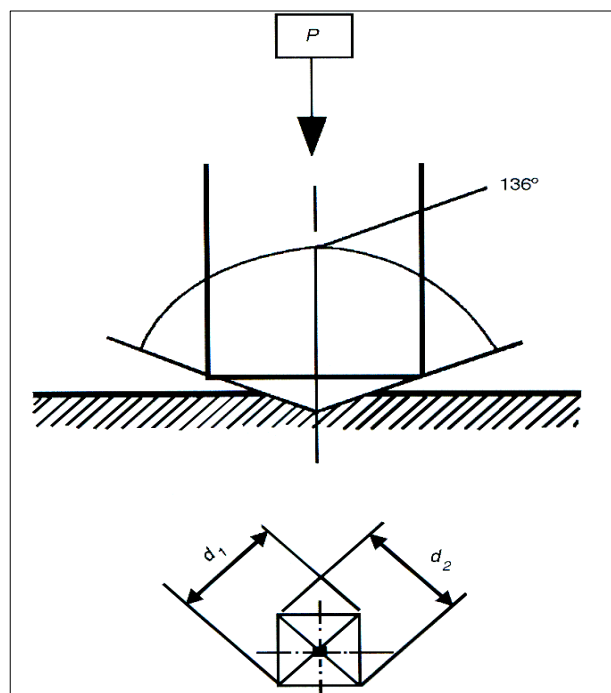


Figura 38 - Esquema representativo de aplicação do método Vickers [Schubert *et al.*, 1998].

3.8.8 Tenacidade à Fratura

Segundo a Teoria de Griffith, pode ser definido um Fator de Intensidade de Tensão (K) que estabelece a magnitude do campo de tensão causado por uma trinca. Isto é, depende da geometria e tamanho da trinca e da intensidade da carga aplicada. Existem variadas funções que definem este fator K como mostra a equação 5 [Garcia *et al.*, 2000].

$$K = f(\sigma, a) \quad (\text{eq. 5})$$

Onde:

a = dimensões da trinca;

σ = tensão

A fratura frágil é especificada através do valor crítico do fator de intensidade de tensão, que é chamado de tenacidade à fratura (K_{1c}). Na maioria das vezes utiliza-se o fator K_{1c} , que se refere a um modo específico de fratura - a plana (modo 1).

Como mencionado acima, existem várias maneiras de se obter o K_{1c} . Para isso serão utilizadas as indentações e trincas (figura 39) que se formaram nas amostras durante as medidas de dureza e a carga aplicada. A medida desta importante propriedade mecânica foi obtida através da equação 6 [Hanyaloglu *et al.*, 2001]:

$$K_{1c} = 1,705 \times (W \times HV)^{0,16} \quad (\text{eq. 6})$$

$$\text{e} \quad W = \frac{P}{L}$$

Onde:

K_{1c} = tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$);

HV = dureza Vickers (kgf/mm^2);

P = carga aplicada (kgf);

L = somatório das trincas superficiais formadas (mm);

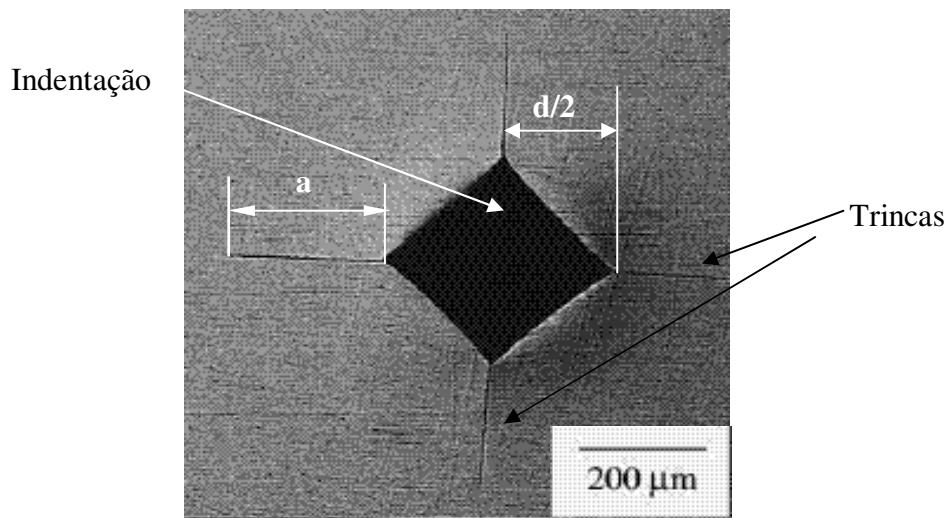


Figura 39 - Fotomicrografia ótica de uma indentação de ensaio de dureza Vickers e trincas formadas durante aplicação da carga [adaptado de Torres *et al.*, 2001].

3.8.9 Ensaios de Desgaste por Abrasão

Duas amostras de cada condição de sinterização foram submetidas a ensaios de abrasão. Estes ensaios foram conduzidos em simulador físico abrasímetro Aropol E – arotec (figura 40), o qual fornece o desgaste das amostras. Os resultados são comparativos entre as amostras produzidas.

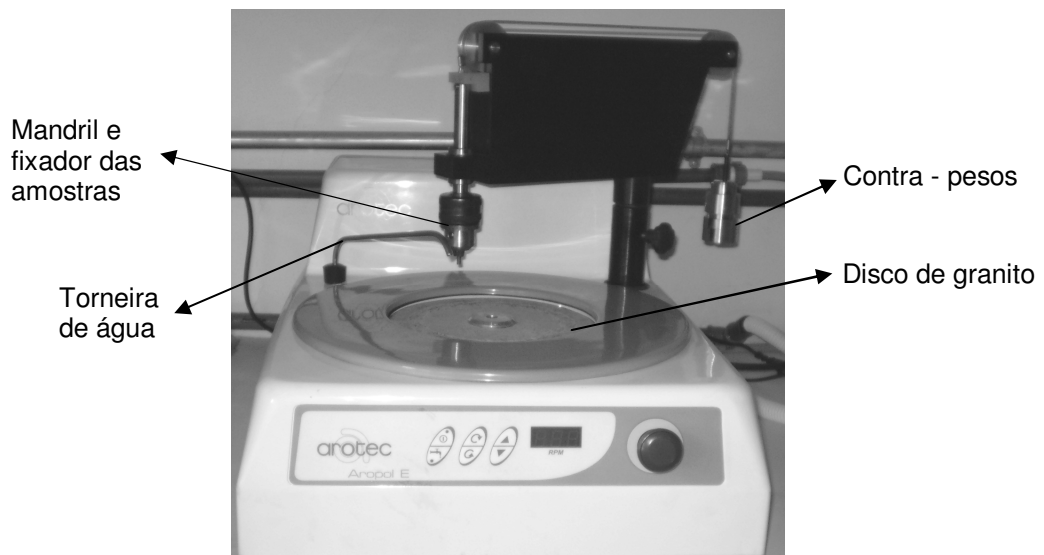


Figura 40 – Abrasímetro utilizado nos ensaios de desgaste.

As amostras foram acopladas ao mandril verticalmente ao disco de granito, em um suporte com fixador. Foi utilizada rotação de 200 RPM do disco de granito e empregada uma carga vertical de 500 g, durante 5 minutos. Uma vez posicionada

sobre o disco de granito, a amostra se mantém fixa em uma linha perimetral. A vazão de água foi de 0,5 L / min.

Todas as amostras foram pesadas antes e após a cada ensaio em balança digital Scaltec de precisão 0,0001g, para medir a variação de massa – equação 7 e averiguar a resistência à abrasão - equação 8, que são iguais a:

$$\Delta M = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{eq. 7})$$

Onde: ΔM = perda de massa (%)

m_i = massa inicial e m_f = massa final.

$$RA = \frac{1}{\Delta M} \quad (\text{eq. 8})$$

Onde RA é a resistência à abrasão (%).

Foram feitas comparações entre as amostras processadas via altas pressões e temperaturas (HPHT) com as sinterizadas convencionalmente.

Cabe ressaltar que nestes ensaios as amostras foram submetidas a condições bem mais severas que quando em operação de corte, pois há uma carga vertical aplicada e as irregularidades do disco de granito geram grandes impactos na zona de corte.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados deste trabalho. Tais resultados foram obtidos por meio da caracterização do metal duro processado, esta se baseou em medidas de densificação, dureza, tenacidade à fratura, análise estrutural qualitativa via Difração de Raios-X, semi-quantitativa com auxílio do método das Áreas, análise microestrutural via MO e MEV, metalografia quantitativa (método dos interceptos) e desgaste.

As amostras foram sinterizadas em determinadas condições de pressão, temperatura e tempo. Estas condições de sinterização podem ser verificadas na tabela 8 que se encontra no capítulo 3.

4.1 Caracterização Microestrutural

As imagens feitas por MO e por MEV foram obtidas como descrito nos itens 3.8.1 e 3.8.2, respectivamente.

A microestrutura do metal duro de composição mais simples pode ter os seguintes elementos: (1) grãos facetados de carbeto de tungstênio; (2) matriz de uma solução do metal ligante, tungstênio e carbono; (3) poros das mais variadas formas e tamanhos; (4) trincas; (5) inclusões; (6) carbetos mistos (usualmente denominados fase η) e (7) precipitados de carbono (grafite) de tamanhos e formatos diversos [Costa, 2003].

Observa-se nas figuras 41 a 52 as microestruturas das amostras, feitas por MO, em 3 ampliações (250X, 400X, 500X) e suas devidas condições de sinterização convencional e via HPHT.

As micrografias obtidas pela técnica de microscopia revelaram que as amostras apresentam entre si semelhanças em suas estruturas, devido a isto foi selecionado um grupo suficiente de micrografias para caracterização.

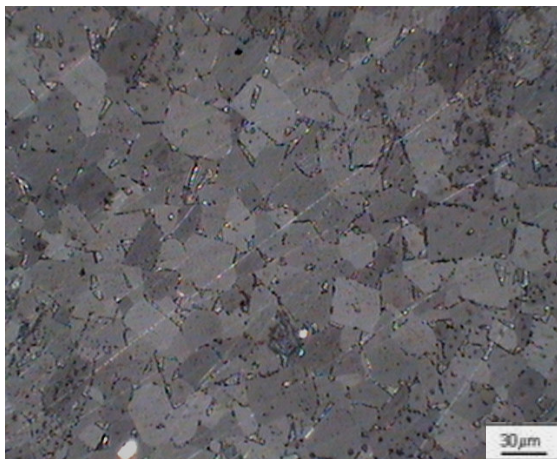


Figura 41 - Micrografia da amostra convencional pura C1 - 250X.

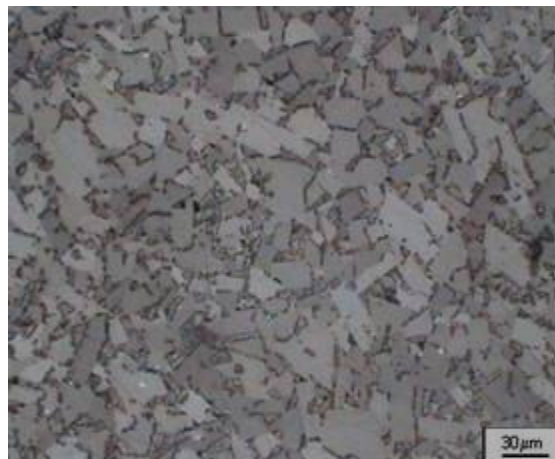


Figura 42 - Micrografia da amostra convencional dopada C2 - 250X.

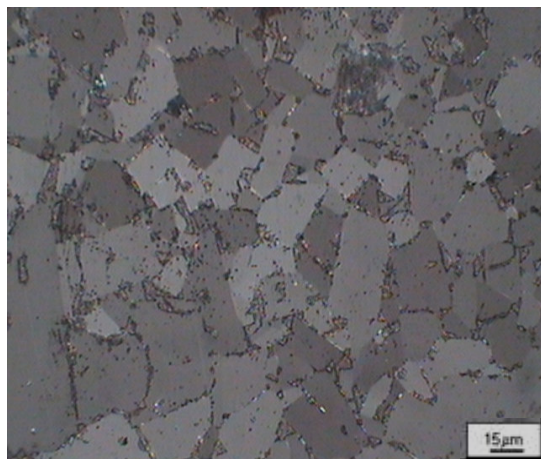


Figura 43 - Micrografia da amostra P1 (5GPa/1300°C/2min) - 400X.

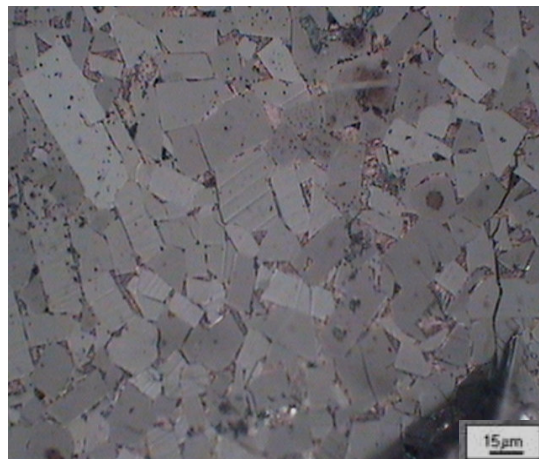


Figura 44 - Micrografia da amostra D1 (5GPa/1300°C/2min) - 400X.

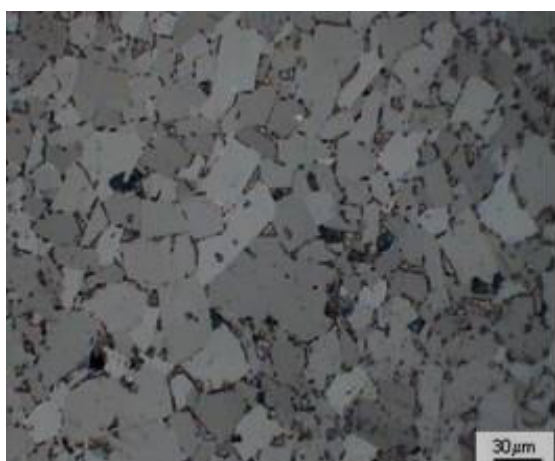


Figura 45 - Micrografia da amostra P6 (5GPa/1300°C/4min) - 250X.



Figura 46 - Micrografia da amostra D6 (5GPa/1300°C/4min) - 250X.

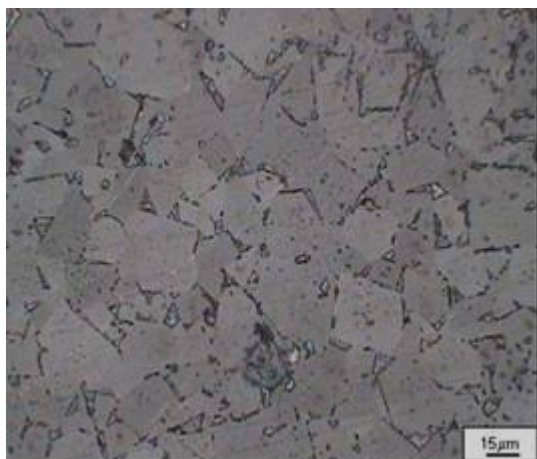


Figura 47 - Micrografia da amostra P9 (5GPa/1400°C/2min) - 400X.

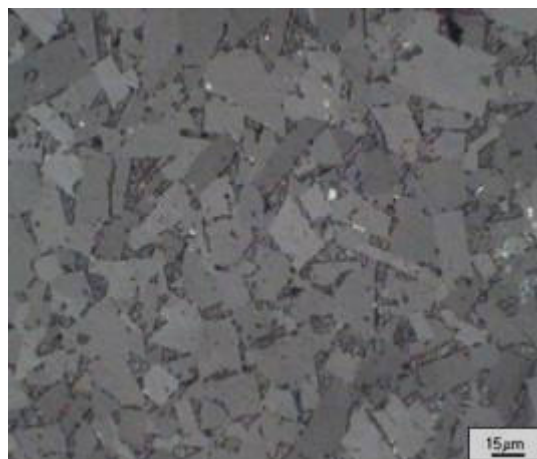


Figura 48 - Micrografia da amostra D9 (5GPa/1400°C/2min) - 400X.



Figura 49 - Micrografia da amostra P11 (5GPa/1400°C/4min) - 250X.



Figura 50 - Micrografia da amostra D11 (5GPa/1400°C/4min) - 250X.

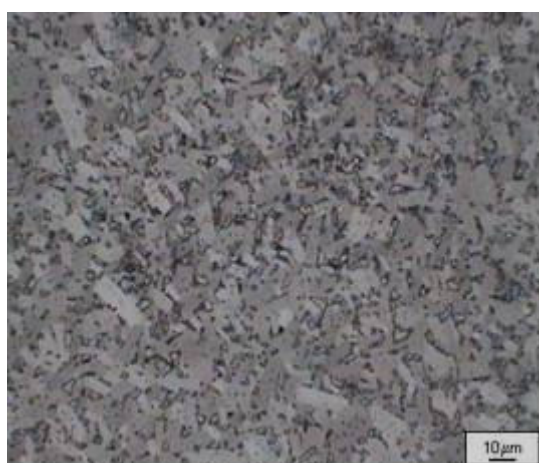


Figura 51 - Micrografia da amostra P17 (5GPa/1500°C/4min) - 500X.



Figura 52 - Micrografia da amostra D17 (5GPa/1500°C/4min) - 500X.

De uma forma geral, observa-se que com o aumento da temperatura ocorre substancialmente crescimento de grão, e que os inibidores de crescimento de grão foram efetivos, como era de se esperar.

As análises realizadas por MEV estão apresentadas nas figuras 53 a 59, onde se observa microestrutura característica do metal duro.

A figura 53 mostra a micrografia da amostra C1, sinterizada convencionalmente na condição de 1400°C / 45min. Nesta, consegue-se distinguir algumas fases que se diferenciam por tonalidades não muito acentuadas (ver setas).

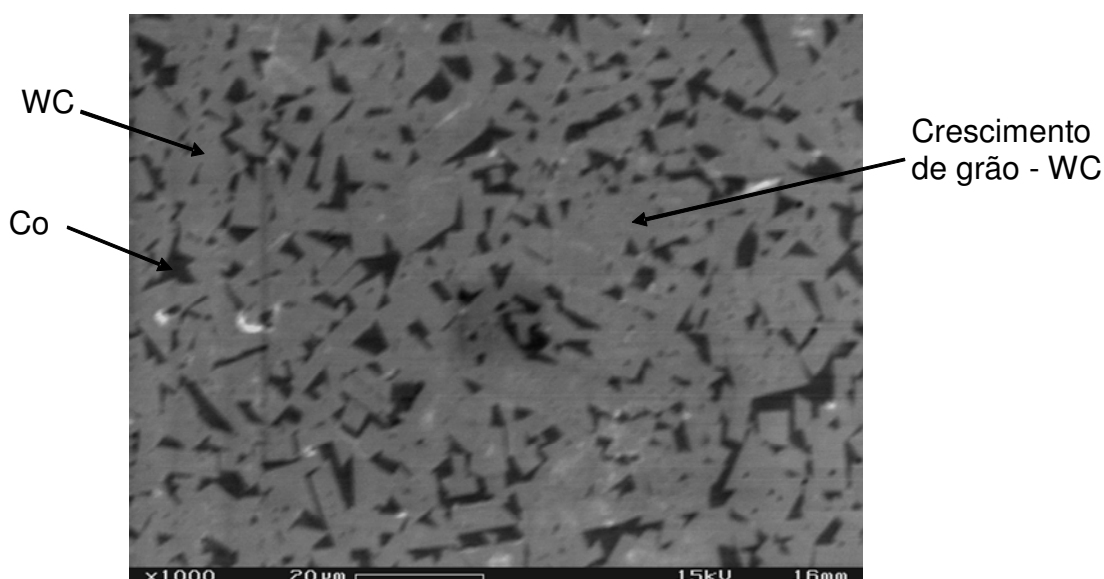


Figura 53 - Micrografia da amostra convencional pura C1.

Observa-se em sua microestrutura a presença majoritária da fase WC (fase principal – formato poligonal) revestida pela fase tenaz ligante Co e áreas com crescimento de grão – WC.

A amostra dopada C2 (figura 54), também sinterizada convencionalmente, apresentou em sua microestrutura a fase WC, em grandes proporções, revestida pela fase metálica Co. Nota-se a presença de pequena porosidade, indicando, possivelmente uma má distribuição da fase ligante Co nesta região da microestrutura.

As “manchas” brilhantes foram geradas por descargas, quando do direcionamento do feixe de elétrons sobre a amostra, o que se deve provavelmente à baixa aceleração empregada.

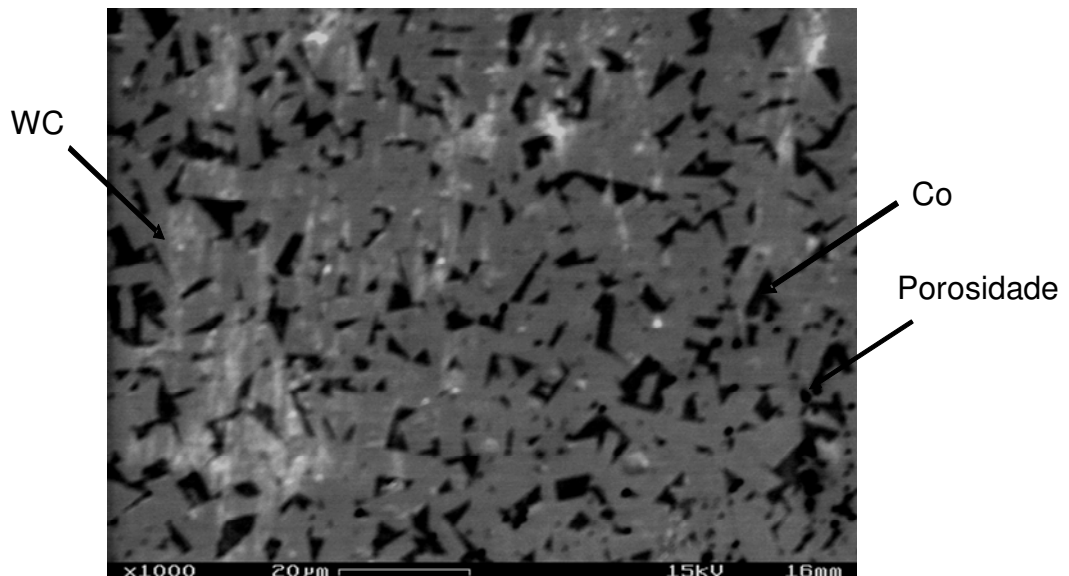


Figura 54 - Micrografia da amostra convencional dopada C2

Na micrografia 55 o que se vê de mais proeminente é que a fase ligante não está com uma homogeneidade/distribuição adequada, devido aos “lagos” de Co estarem isolados na microestrutura, face ao crescimento dos grãos de WC.

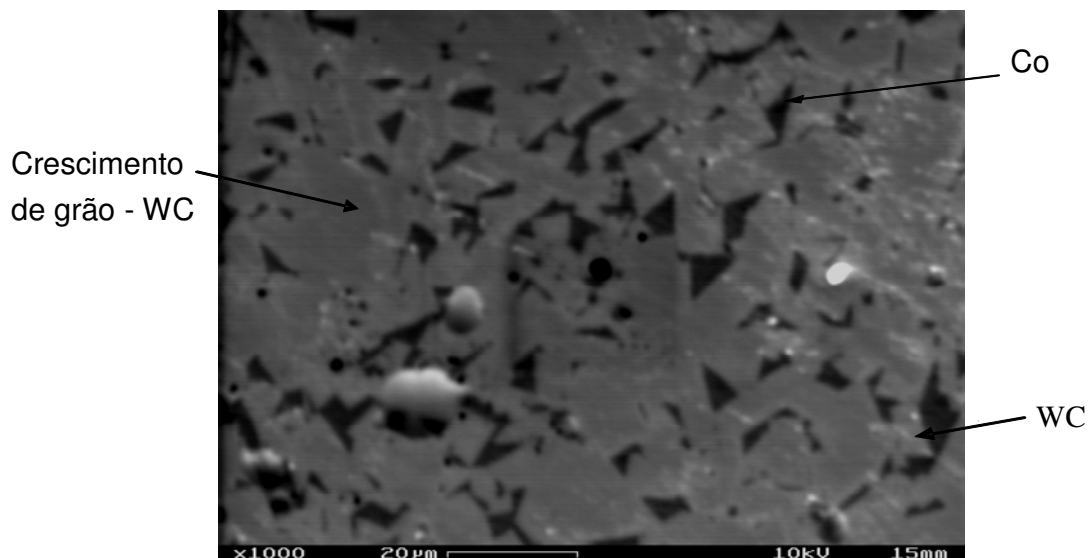


Figura 55 - Micrografia da amostra P1 (5GPa/1300°C/2min).

Isto pode ter ocorrido por: (1) o processo de mistura dos pós não foi muito satisfatório – fato pouco ou não atuante, pois a mistura realizada na amostra convencional foi feita de forma idêntica e tem-se uma boa distribuição da fase ligante; (2) segundo Bobrovnitchii [2005], há o aprisionamento do ligante na estrutura rígida formada durante a compactação inicial. Isto faz com que o ligante não se

espalhe corretamente, dificultando o preenchimento dos espaços vazios, prejudicando assim a sinterização em fase líquida; (3) de acordo com North [1991], quando pressões são aplicadas durante a sinterização, ocorre a formação de “lagos” de fase ligante em algumas regiões, sendo que algumas destas persistem em altas temperaturas, apesar do rearranjo estrutural do WC. Se alguns desses parâmetros forem elevados ao extremo para inibir uma boa distribuição do Co, há um risco de excessivo crescimento de grão.

Já nas figuras 56 e 57 nota-se uma boa distribuição da fase ligante (Co) - cor cinza escuro. Verifica-se pouco ou nenhum crescimento anômalo de grão. A cor cinza mais clara indicaria a fase carbídica (WC) com seus grãos facetados. E, por fim, a cor preta estaria indicando a porosidade, a qual é finalmente distribuída e de formato variando de irregular a esférico.

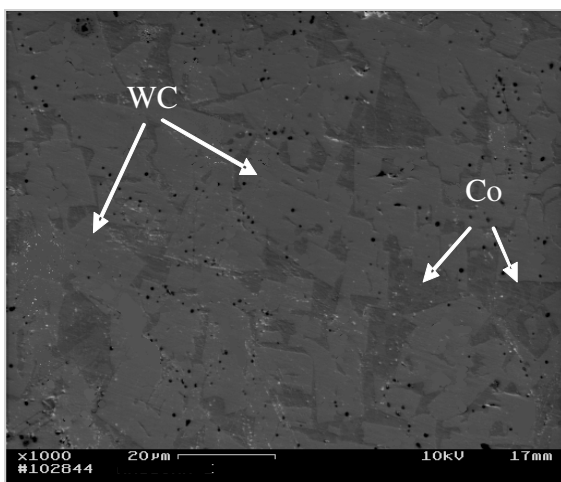


Figura 56 - Micrografia da amostra P7 (5GPa/1400°C/2min)

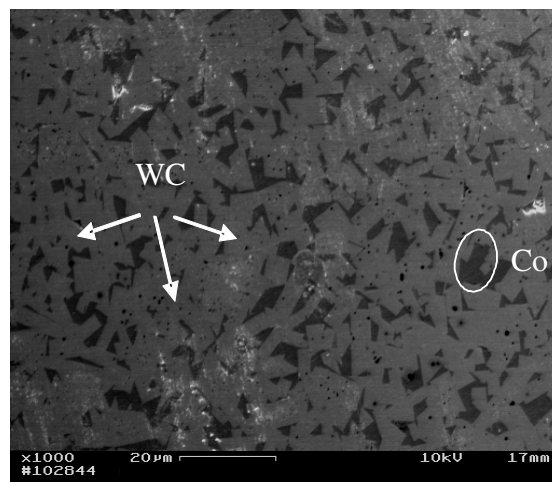


Figura 57 - Micrografia da amostra P12 (5GPa/1400°C/4min)

Observa-se, também, uma microestrutura mais homogênea na figura 57 (P12), a qual apresenta uma maior distribuição do cobalto, e com lagos de Co da ordem de 0,5 a 10 μm, quando comparada à microestrutura apresentada pela figura 56 (P7), onde os “lagos” de Co são da ordem de 5 a 15 μm. A porosidade é de aproximadamente 0,5 μm na figura 57. Isto ilustra porque a amostra P12 possui uma microestrutura mais homogênea e maior valor de dureza (17,14 GPa) para uma expressiva K_{1c} (12,76 MPa.m^{1/2}).

Na figura 58 pode-se observar áreas com pequenos “lagos” de fase ligante (~ 3 μm), porosidade fina (~ 0,3 μm) e crescimento de grão. Com relação ao crescimento de grão, têm-se alguns mecanismos de crescimento relatados para o metal duro. O

mais importante deles é o crescimento através da solução e posterior precipitação do WC no metal ligante [Costa, 2003] – *Ostwald Rippening*.

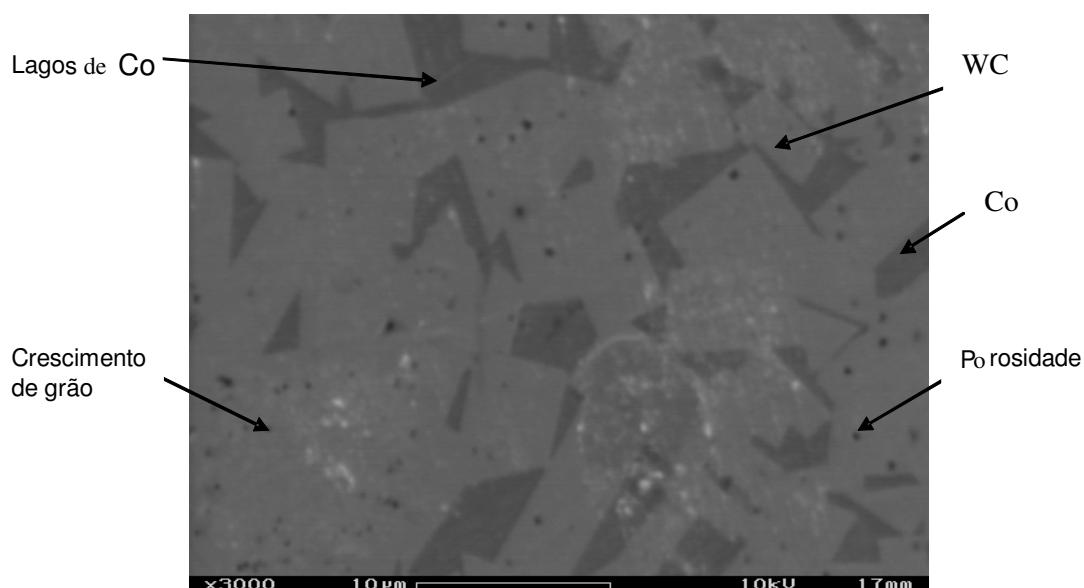


Figura 58 - Micrografia da amostra P15 (5GPa/1500°C/2min)

Durante a sinterização, os grãos de carbeto de tungstênio crescem. Este crescimento é inevitável, mas pode ser atenuado com a introdução de alguns aditivos tais como: Cr_2C_3 , VC, NbC, TiC, MoC [North *et al.*,1991]. Como esta amostra em questão foi produzida sem qualquer aditivo, é natural que se tenha crescimento de grão. Contudo não se sabe até que ponto as altas pressões e o curto tempo de sinterização influenciam neste evento.

O maior crescimento dos grãos de WC verificado em algumas micrografias das amostras puras corresponde à evolução dinâmica de distribuição dos tamanhos de WC, em relação ao tempo. Segundo Allibert [2001] um dos processos que governam o coalescimento das partículas de WC (crescimento anômalo) é o processo de dissolução-precipitação, embora isto seja ainda um campo em aberto, e carente de maiores estudos.

De acordo com Lavergne [1999] a dissolução ocorre pela rápida difusão do soluto W em Co líquido. O processo é limitado pela precipitação, e governado pelos mecanismos de nucleação e crescimento, como afirmado por Hanyaloglu [2001]. Muito interessante que mesmo para curtos intervalos de tempo de sinterização houve neste presente trabalho, crescimento exagerado de grão de WC. Isto pode

ser explicado pela afirmação de Exner [1966] e Rees [1971] que tal crescimento não é governado pela difusão, portanto ocorre independentemente do tempo.

Observa-se que na microestrutura da figura 59 formou-se uma região de sinterização efetiva, onde a fase ligante (Co) conseguiu percolar e cobrir as partículas de WC, promovendo uma sinterização adequada. Visto se tratar de uma amostra dopada percebe-se a ausência do crescimento excessivo de grão, constatando-se a eficácia dos inibidores de crescimento de grão.

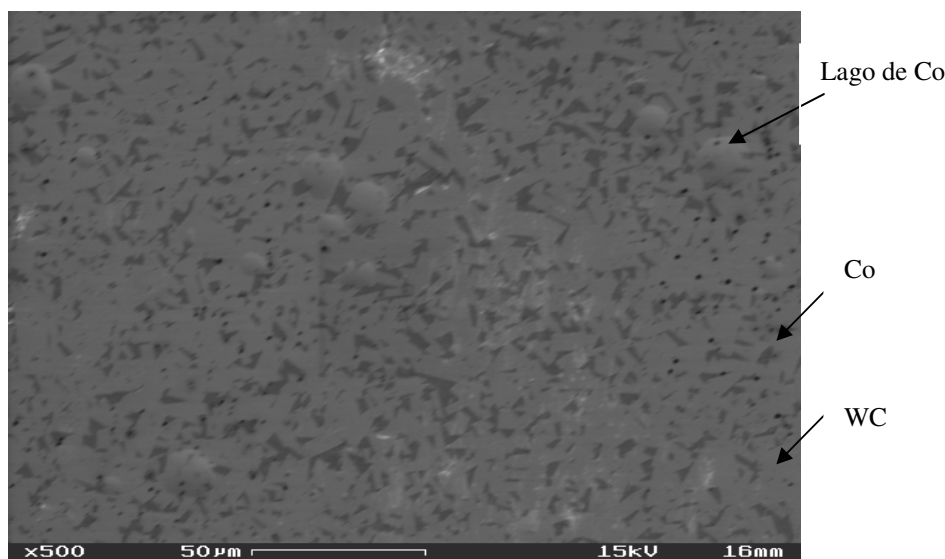


Figura 59 - Micrografia da amostra D7 (5GPa/1400°C/2min).

4.2 Densificação

Com o processamento do material, conforme condições estabelecidas nos itens 3.2 ao 3.6 foram obtidos compactos sinterizados cujas medidas de densificação foram realizadas como mencionado no item 3.8.3.

As tabelas 10 e 11 mostram que níveis satisfatórios de densificação foram encontrados para todas as amostras HPHT, e que houve pouca variação da densificação com os parâmetros de processamento – menor valor 97,53% e maior 99,58%. Observa-se que as amostras sinterizadas no grupo V, tanto as puras quanto as dopadas, apresentaram densificações superiores a 99% da teórica, com desvio padrão insignificante. As amostras do grupo II apresentaram os menores valores de densificações, mostrando que a temperatura influencia sensivelmente na consolidação deste material.

Tabela 10 – Densificação das amostras puras sinterizadas via HPHT

GRUPOS	AMOSTRAS PURAS	PARÂMETROS	MASSA ESPECÍFICA MÉDIA	DENSIFICAÇÃO	DESVIO PADRÃO
I	P1 P2 P3	5 GPa –1300°C 2 minutos	14,33 g/cm ³	98,15 %	0,02
II	P4 P5 P6	5 GPa –1300°C 4 minutos	14,24 g/cm ³	97,53 %	0,09
III	P7 P8 P9	5 GPa –1400°C 2 minutos	14,43 g/cm ³	98,83 %	0,11
IV	P10 P11 P12	5 GPa –1400°C 4 minutos	14,39 g/cm ³	98,56 %	0,08
V	P13 P14 P15	5 GPa –1500°C 2 minutos	14,52 g/cm ³	99,45 %	0,03
VI	P16 P17 P18	5 GPa –1500°C 4 minutos	14,43 g/cm ³	98,83 %	0,03

Tabela 11 – Densificação das amostras dopadas sinterizadas via HPHT

GRUPOS	AMOSTRAS DOPADAS	PARÂMETROS	MASSA ESPECÍFICA MÉDIA	DENSIFICAÇÃO	DESVIO PADRÃO
I	D1 D2 D3	5 GPa –1300°C 2 minutos	14,36 g/cm ³	98,34 %	0,06
II	D4 D5 D6	5 GPa –1300°C 4 minutos	14,28 g/cm ³	97,80 %	0,03
III	D7 D8 D9	5 GPa –1400°C 2 minutos	14,44 g/cm ³	98,90 %	0,04
IV	D10 D11 D12	5 GPa –1400°C 4 minutos	14,45 g/cm ³	98,97 %	0,08
V	D13 D14 D15	5 GPa –1500°C 2 minutos	14,54 g/cm ³	99,58 %	0,01
VI	D16 D17 D18	5 GPa –1500°C 4 minutos	14,47 g/cm ³	99,11 %	0,08

Pode-se, também, observar um leve ganho de densificação nas amostras sinterizadas num tempo de 2 minutos (grupos I, III, V) frente às amostras sinterizadas num tempo de 4 minutos (grupos II, IV, VI) tanto para as amostras puras quanto para dopadas.

A explicação para tal fato se divide em duas frentes: (1) efeito da temperatura – temperaturas mais elevadas promovem a formação do eutético W-C-Co com maior eficiência e em maiores quantidades, valendo lembrar que em $P = 1\text{atm}$ este eutético ocorre a $1275\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas mediante emprego de altas pressões este valor é superior, porém nunca foi determinado. Por isso a razão dos melhores resultados de densificação a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2) efeito do tempo – como observado tempos menores conduzem a maiores densificações. A alta pressão com o decorrer do tempo, promove gradientes de tensões dentro da célula reativa gerando forças de cisalhamento nas amostras, sobretudo na presença de uma fase líquida – o que reduz a densificação. Estes efeitos foram observados previamente por Bobrovnitchii, Rodrigues e colaboradores [Bobrovnitchii *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2005] e por Rodrigues [2006]. Entretanto, o efeito do tempo é pequeno.

Nas tabelas 12 e 13 podemos observar a densificação das amostras puras e dopadas (grupo 0) sinterizadas convencionalmente.

Tabela 12 – Densificação das amostras puras sinterizadas convencionalmente

GRUPO	AMOSTRAS PURAS	PARÂMETROS	MASSA ESPECÍFICA APARENTE MÉDIA	DENSIFICAÇÃO	DESVIO PADRÃO
0	Cp1 Cp2 Cp3 Cp4 Cp5	1400 $^{\circ}\text{C}$ 45 minutos	14,28 g/cm ³	97,81 %	0,12

A literatura [Da Silva *et al.*, 2001] relata que os carbeto cementados são sinterizados por fase líquida. Após ser atingida a temperatura do eutético, o Co líquido fluirá para molhar e formar um filme ao redor das partículas sólidas (WC). O filme líquido causa uma tensão superficial, resultando no rearranjo das partículas. Como consequência, uma grande quantidade de porosidade é eliminada do compactado verde. Estas amostras apresentaram uma densificação de 97,81% e 98,56%, sem e com inibidores de crescimento de grão.

Constata-se um ganho de densificação mediante o uso dos inibidores de crescimento de grão, principalmente nas amostras sinterizadas convencionalmente, isto pode ser atribuído ao fato de que o efeito de tais inibidores é intensificado em maiores tempo de sinterização e quando na sinterização de pós de WC na escala nanométrica. Na sinterização HPHT as diferenças são ainda menores. Isto sugere

que, aparentemente, pós de WC nanométricos densificam bem, sem a presença de aditivos inibidores de crescimento de grão. Contudo, só se poderá afirmar tal ocorrência após a caracterização da dureza, tenacidade à fratura, análise de raios-X e método das áreas das amostras e considerando os teores de C livre de cada pó de WC de partida.

Tabela 13 – Densificação das amostras dopadas sinterizadas convencionalmente

GRUPO	AMOSTRAS DOPADAS	PARÂMETROS	MASSA ESPECÍFICA APARENTE MÉDIA	DENSIFICAÇÃO	DESVIO PADRÃO
0	Cd1 Cd2 Cd3 Cd4 Cd5	1400°C – 45 minutos	14,39 g/cm ³	98,56 %	0,13

Observam-se na figura 60 (dados das tabelas 10, 11, 12 e 13) os resultados da densificação das amostras sinterizadas por altas pressões e altas temperaturas (HPHT), e as convencionais. Os resultados mostraram que, para as condições estudadas, a adição dos compostos VC/Cr₃C₂ influenciou positivamente na densificação do carbeto nanométrico cementado WC/10%pCo durante o processo de sinterização.

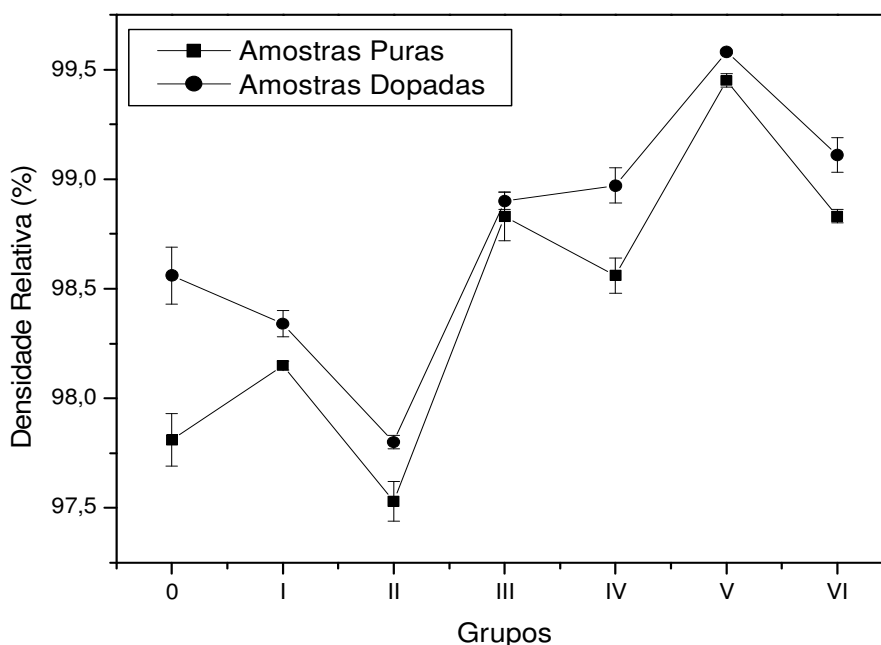


Figura 60 - Densidade Relativa das amostras sinterizadas

Percebe-se também um ganho na densificação das amostras sinterizadas via HPHT às convencionais, isto pode ser atribuído à alta pressão, que causa um maior

empacotamento dos pós, eliminando as porosidades residuais e aumentando o contato entre as partículas, promovendo assim uma rápida sinterização e melhores densificações. As amostras sinterizadas a 5GPa/1500°C/2min foram as que apresentaram maiores valores de densificação. Ainda assim é necessário salientar que o ganho em densificação mediante uso de inibidores foi pequeno, sobretudo para sinterização via HPHT. Ganho maior foi observado na sinterização convencional.

4.3 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural das amostras sinterizadas foi realizada através da análise por difração de raios-x com objetivo de verificar as fases presentes no material produzido, bem como semi-quantificá-las através do Método das Áreas. A figura 61 mostra um agrupamento dos espectros de difração de raios-x obtidos para as amostras sinterizadas neste trabalho. Observa-se que não há praticamente diferença entre os espectros das amostras. São observados picos bem pronunciados relativo à fase de WC e picos relativos às fases de WC e Co em 2 picos sobrepostos aos de WC. Contudo, ao analisar os difratogramas em separado (figuras 62 a 75), observam-se picos relativos a outras fases como W_2C , Co_3W e Co_6W_6C .

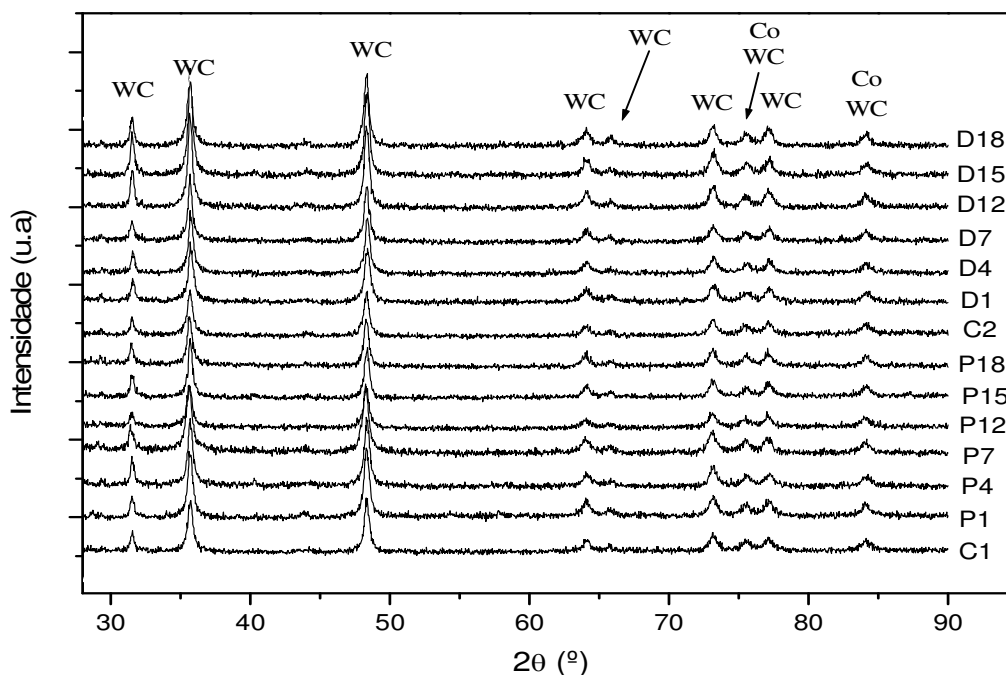


Figura 61 - Difratograma das amostras sinterizadas.

As figuras 62 e 63 mostram os difratogramas das amostras sinterizadas convencionalmente, puras e dopadas, respectivamente onde se tem a presença dos picos principais (mais intensos) deste material – WC e WC/Co e das fases Co_3W ($\sim 50^\circ$) e $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ($\sim 42^\circ$ e 60°).

A formação das fases Co_3W , W_2C e η será extensivamente discutida a seguir.

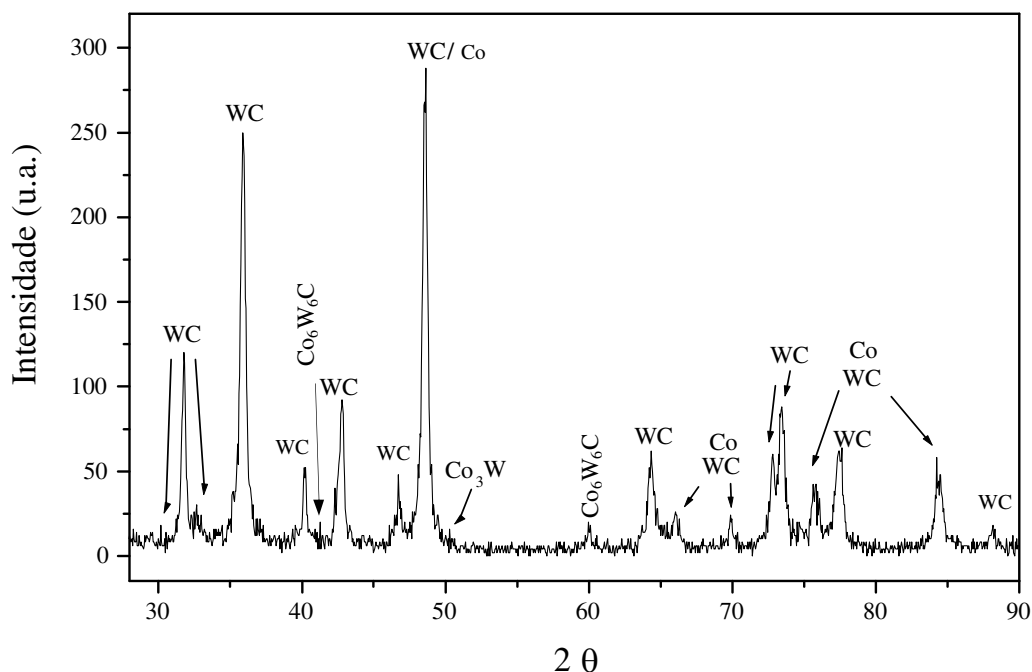


Figura 62 - Difratograma da amostra C1 (convencional pura).

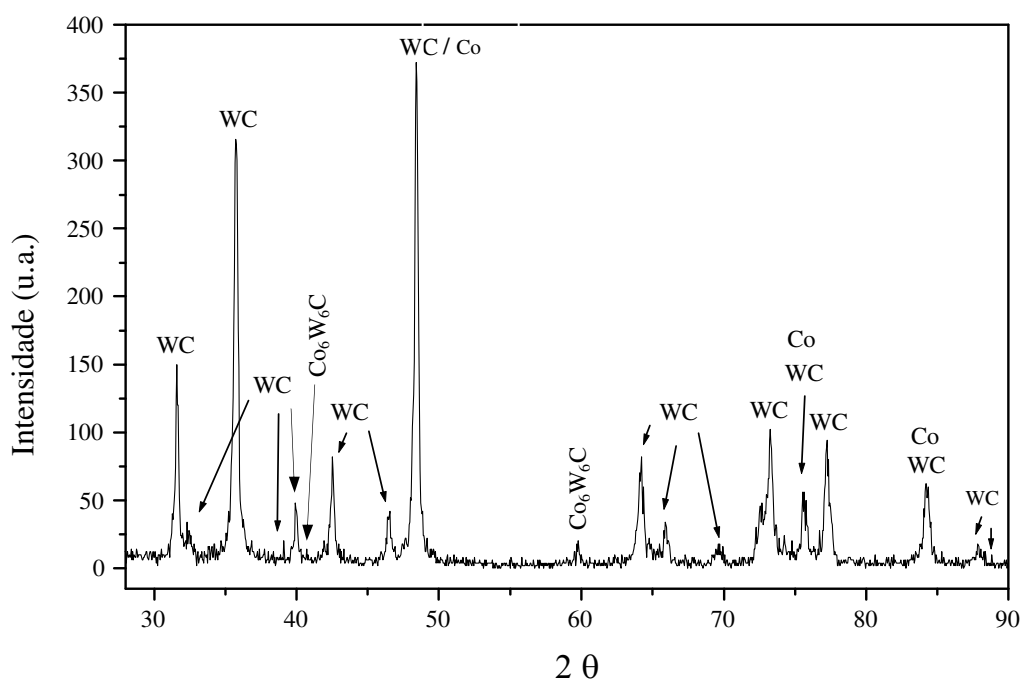


Figura 63 - Difratograma da amostra C2 (convencional dopada).

Analisando todos difratogramas (figuras 64 a 75) das amostras puras e dopadas sinterizadas via HPHT, observamos que durante a sinterização, ocorreu a formação, mesmo que em pequenas quantidades (picos de baixa intensidade), dos compostos W_2C e/ou Co_3W - o que será visto na quantificação destas fases via Método das Áreas.

A fase W_2C surge na amostra pura P1 e na maioria das amostras dopadas D1, D4, D7, D12, D15 – figuras 64, 70 - 74 respectivamente. Geralmente esta fase surge para as condições mais brandas de sinterização, por ser a primeira depleção do WC em C, e com o aumento da temperatura e tempo o WC se dissocia, formando Co_3W – o que será mais bem discutido a seguir.

Vale informar que esta fase secundária, Co_3W , é formada porque durante a sinterização HPHT (que foi muito rápida) o carbono reage com o oxigênio adsorvido quase que instantaneamente, promovendo, então, depleção no teor de carbono do WC. Como consequência, o carbono livre não se dissolve efetivamente na fase líquida, eliminando, via difusão, tal fase indesejável.

Deve-se considerar que os picos das fases, exceto para fase WC que tem os seus picos bem pronunciados, são de difícil identificação. Isto se deve ao fato dos difratogramas estarem com uma baixa resolução, ou seja, muito ruído. Com isso, fica, em alguns casos, difícil distinguir o que é pico de baixa intensidade ou ruído.

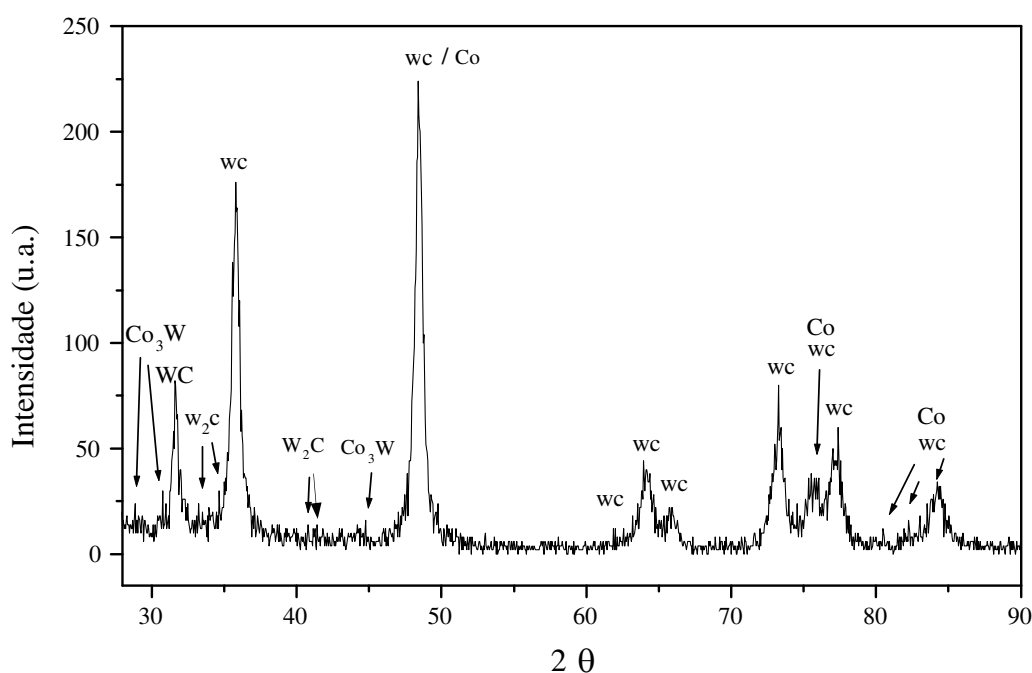


Figura 64 - Difratograma da amostra P1 (5GPa/1300°C/2min)

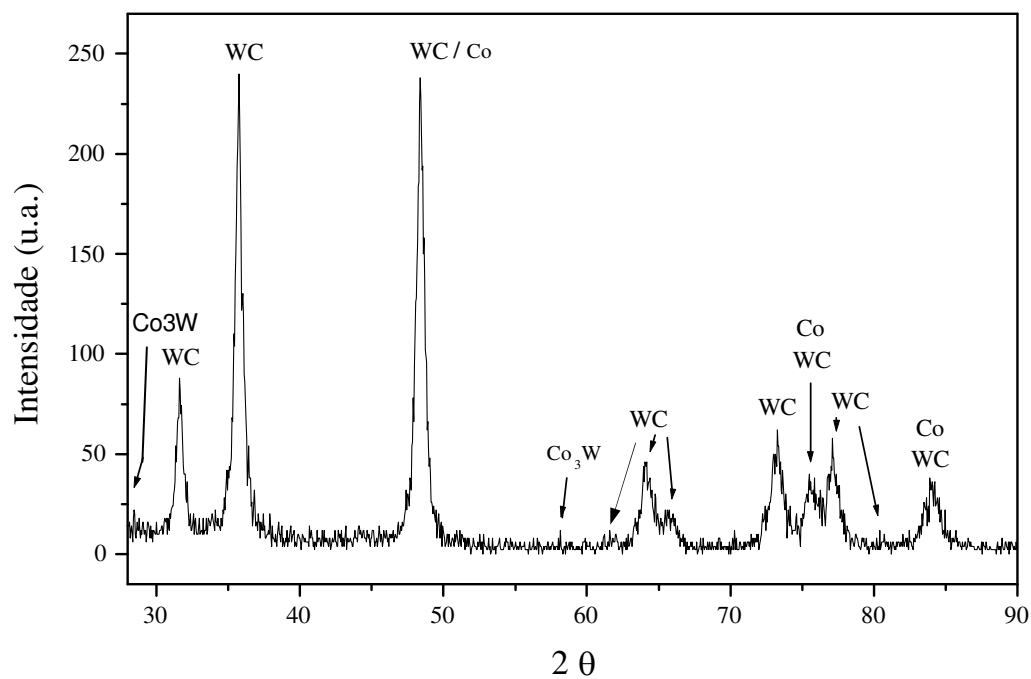


Figura 65 - Difratoograma da amostra P4 (5GPa/1300°C/4min)

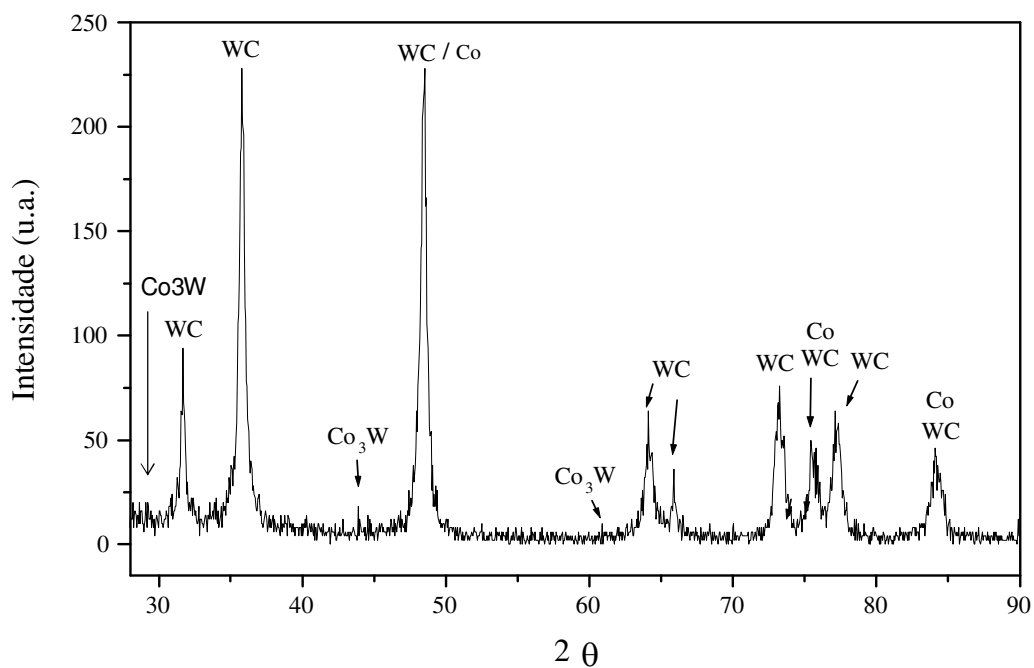


Figura 66 - Difratoograma da amostra P7 (5GPa/1400°C/2min).

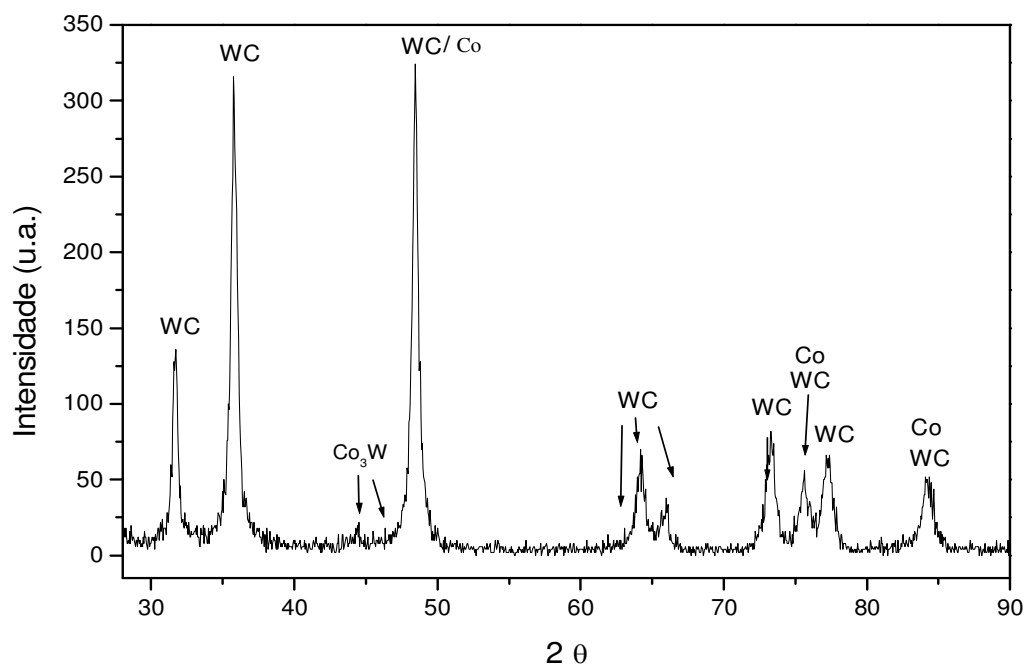


Figura 67 - Difratoograma da amostra P12 (5GPa/1400°C/4min).

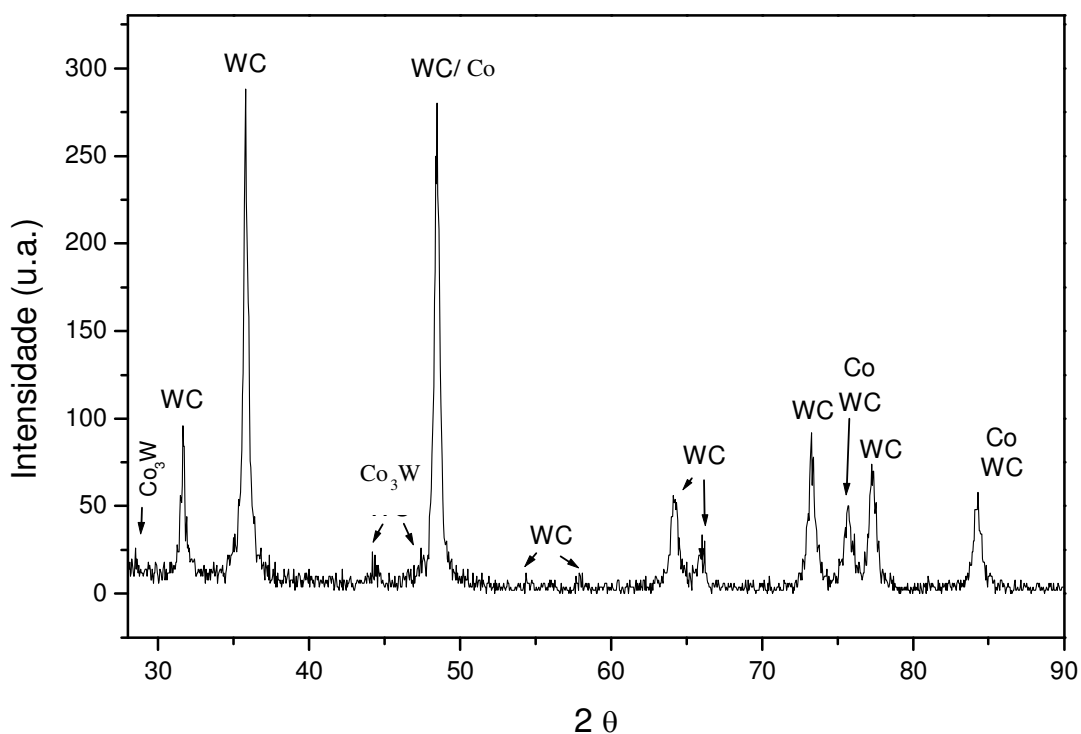


Figura 68 - Difratoograma da amostra P15 (5GPa/1500°C/2min).

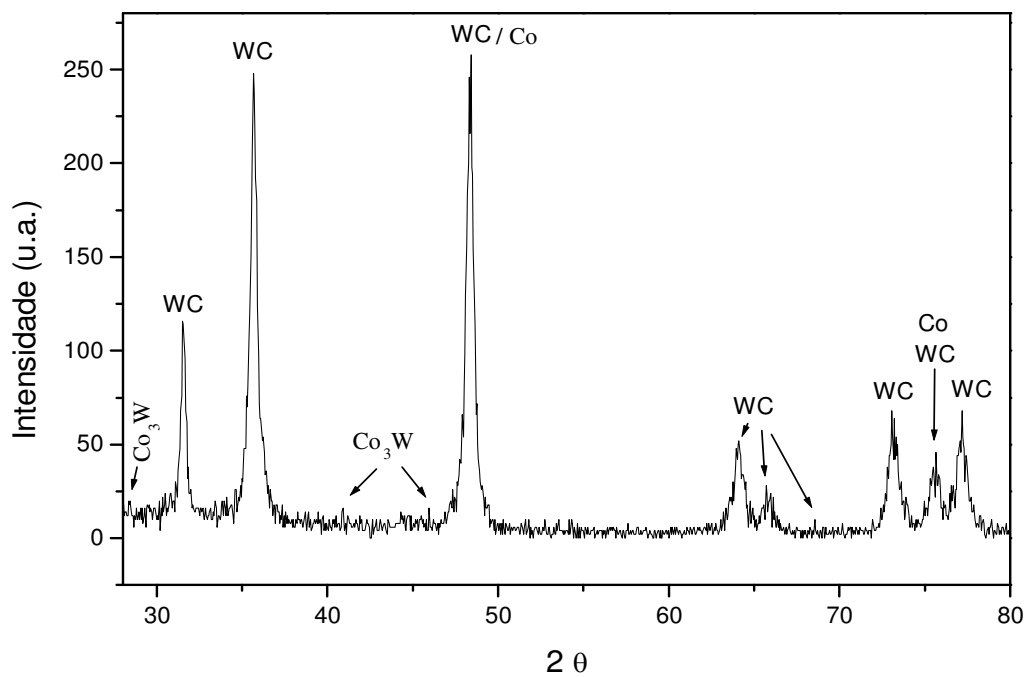


Figura 69 - Difratoograma da amostra P18 (5GPa/1500°C/4min).

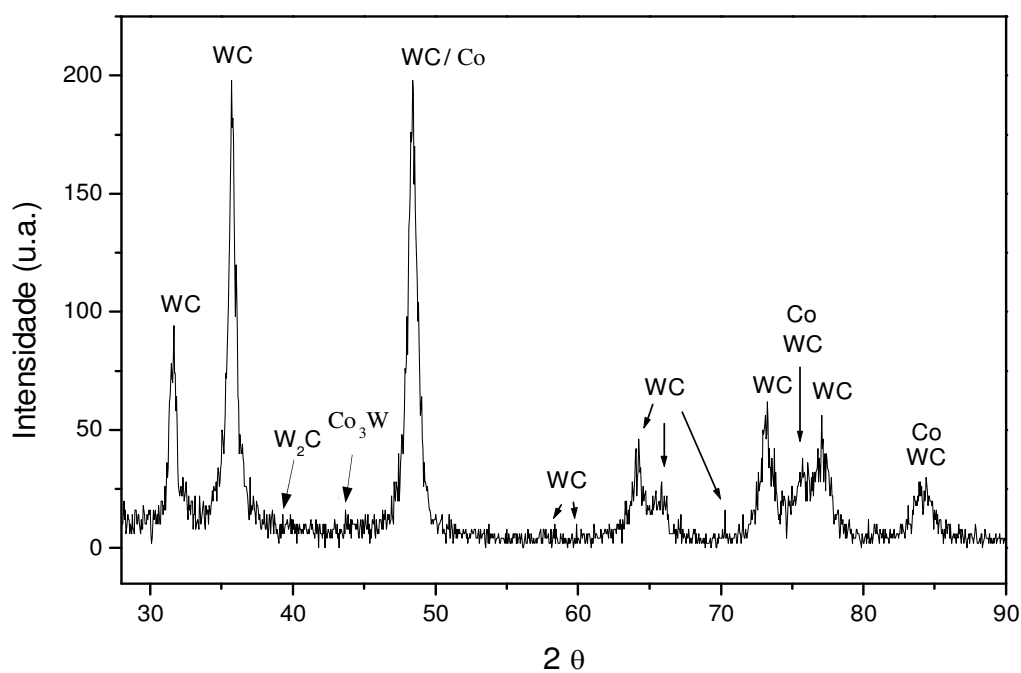


Figura 70 - Difratoograma da amostra D1 (5GPa/1300°C/2min).

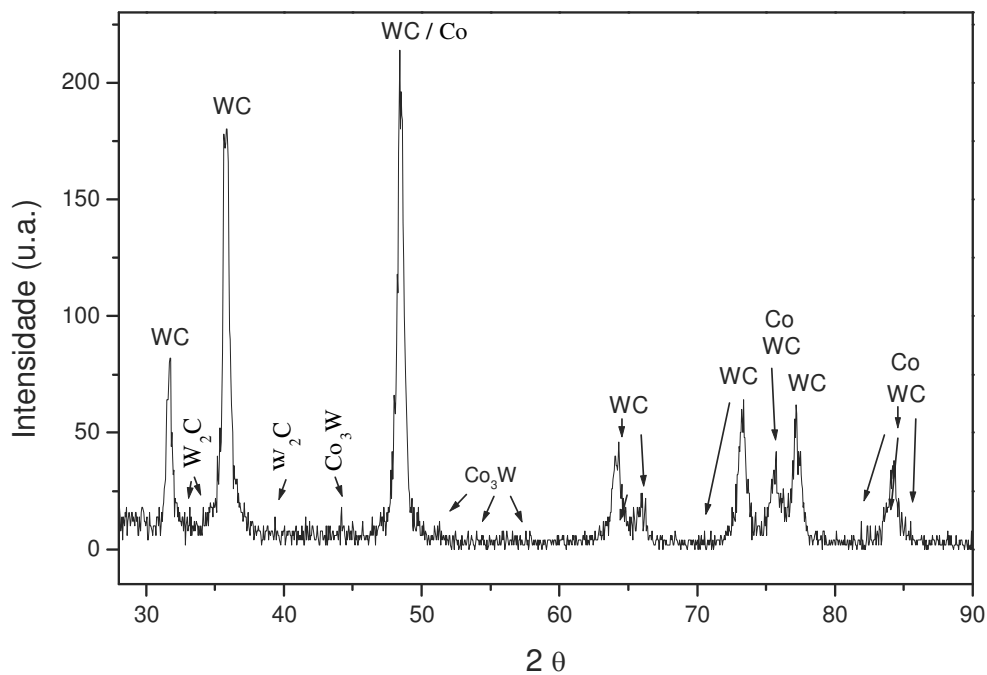


Figura 71 -Difratograma da amostra D4 (5GPa/1300°C/4min).

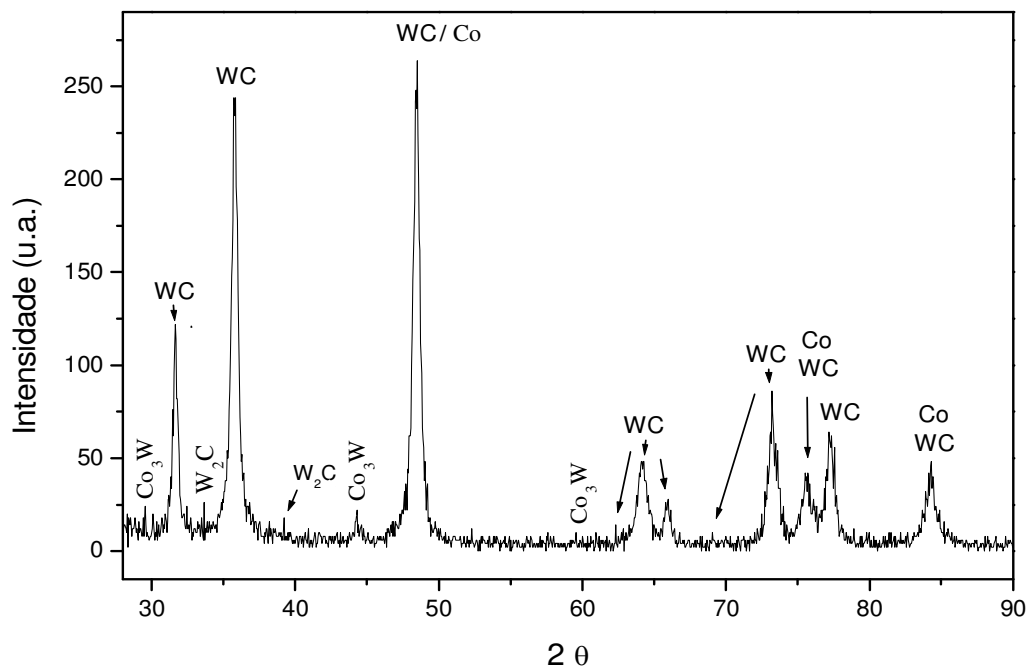


Figura 72 - Difratograma da amostra D7 (5GPa/1400°C/2min).

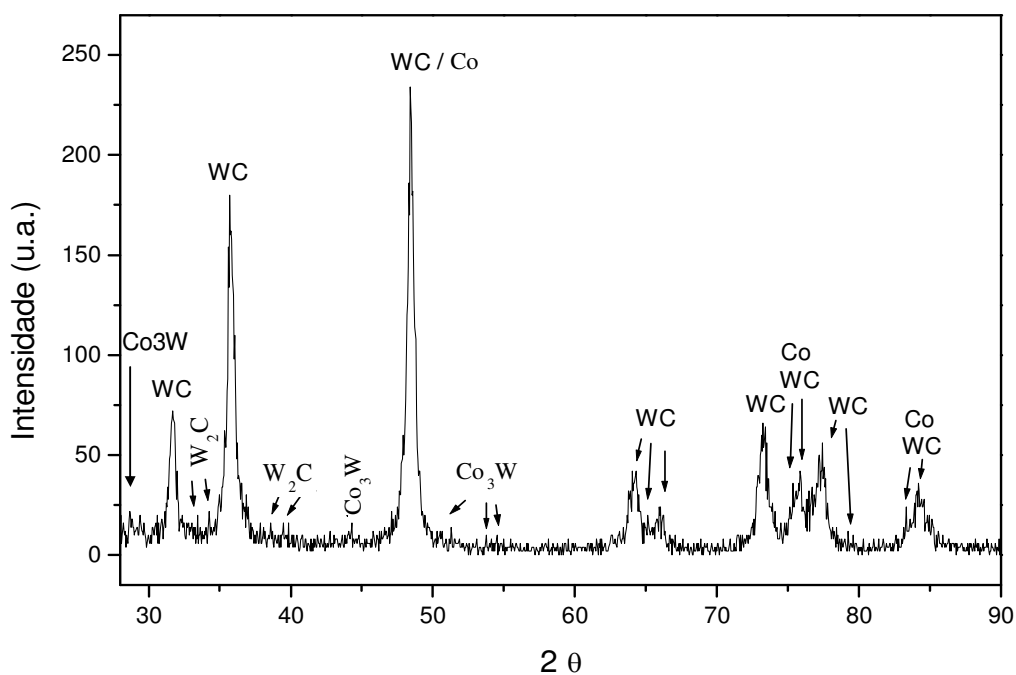


Figura 73 - Difratoograma da amostra D12 (5GPa/1400°C/4min).

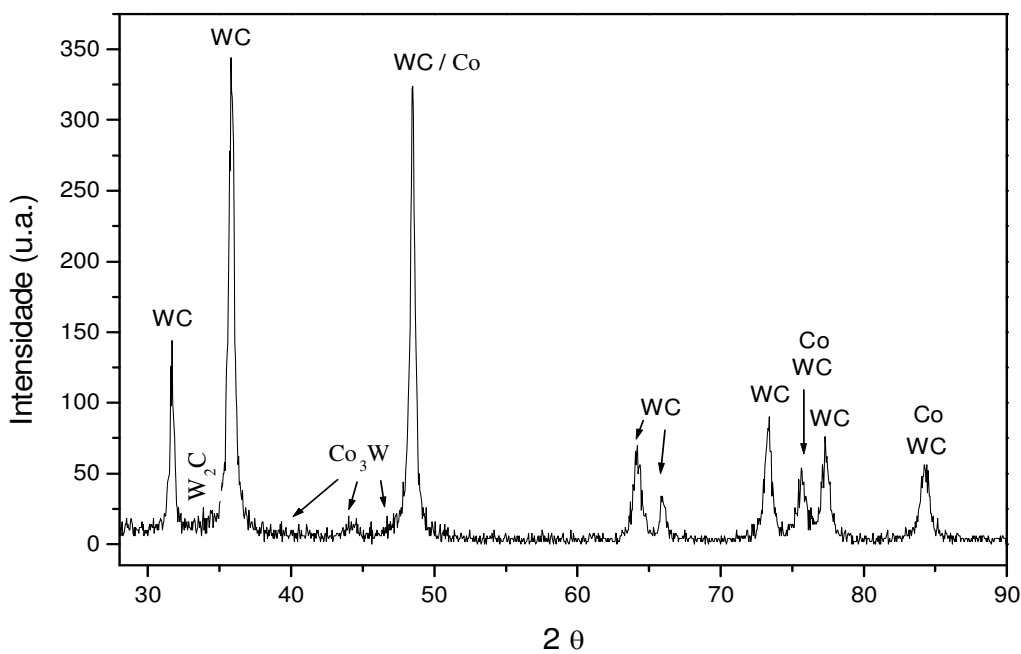


Figura 74 - Difratoograma da amostra D15 (5GPa/1500°C/2min).

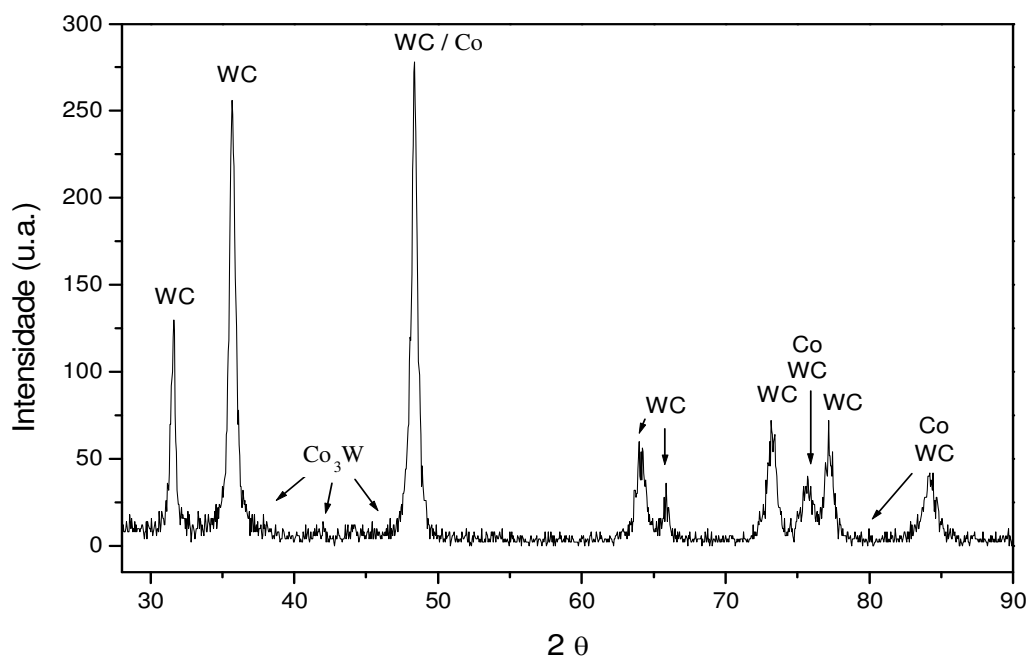


Figura 75 - Difratograma da amostra D18 (5GPa/1500°C/4min).

Os resultados numéricos, relativos às análises semiquantitativas dos compostos W_2C , Co_3W e Co_6W_6C presentes, foram baseados no pico mais intenso de WC de cada difratograma. Assim, os 10% em peso de cobalto presentes nas ligas foram ignorados. Desta forma, para considerar os valores reais dessas fases e de WC, considere-se a base de cálculo de 90%, conforme mostram as tabelas 14 e 15. Foram feitas análises em uma amostra por grupo, pois se concebeu que os resultados obtidos nestas amostras já seriam representativos do total.

Tabela 14 - Quantidades de WC e das fases presentes nas amostras puras

AMOSTRA	PARÂMETROS	WC	W_2C	Co_3W	Co_6W_6C
C1	convencional	73,16	-	3,95	12,89
P1	5 GPa/1300°C/2 min	69,84	5,42	14,74	-
P4	5 GPa/1300°C/4 min	81,44	-	8,56	-
P7	5 GPa/1400°C/2 min	79,24	-	10,76	-
P12	5 GPa/1400°C/4 min	83,28	-	6,72	-
P15	5 GPa/1500°C/2 min	78,13	-	11,87	-
P18	5 GPa/1500°C/4 min	80,36	-	9,64	-

Tabela 15 - Quantidades de WC e das fases presentes nas amostras dopadas

AMOSTRA	PARÂMETROS	WC	W ₂ C	Co ₃ W	Co ₆ W ₆ C
C2	convencional	79,07	--	--	10,93
D1	5 GPa/1300°C/2 min	80,42	2,15	7,43	-
D4	5 GPa/1300°C/4 min	72,06	4,13	13,81	-
D7	5 GPa/1400°C/2 min	71,75	3,96	14,29	-
D12	5 GPa/1400°C/4 min	77,60	2,57	9,83	-
D15	5 GPa/1500°C/2 min	75,66	2,93	11,41	-
D18	5 GPa/1500°C/4 min	80,15	--	9,85	-

Importante ressaltar que a fase Co₃W foi observada na amostra C1 e não na C2. Isto, provavelmente, deve-se ao fato do teor de carbono livre presente no pó de WC puro ser 4 vezes superior ao do WC dopado. Isto também pode explicar o fato que, de uma forma geral, amostras HPHT puras quase não apresentam W₂C e apresentam quantias menores de Co₃W. Sabe-se que quanto maior a quantidade de C livre menor as quantias de W₂C, Co₃W e fases η, o que já foi explicado e discutido por vários pesquisadores, como por exemplo, [Shi *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2004; Petersson *et al.*, 2004; Frykholm *et al.*, 2002; Allibert *et al.*, 2001; Ban *et al.*, 2001]. O composto W₂C foi verificado em pequenas quantidades. Isto quer dizer que dois eventos podem ter ocorrido: (1) as amostras apresentaram muito pouco carbono livre, promovendo a rápida depleção em WC; ou, muito mais provavelmente (2) de alguma forma, as altas pressões colaboraram com a dissociação do WC, difusão do W pela fase líquida de Co, formando rapidamente a fase Co₃W. A razão atômica Co/W de 3:1 explica-se pelo fato das regiões de difusão ser mais ricas em Co, obviamente, devido à fase líquida deste. O carbono remanescente fica sob a forma de W₂C ou fica livre na fase líquida formada de Co, não formando compostos com este último, face à baixa solubilidade e reatividade entre o par Co-C.

Aparentemente, não ocorreu a formação de outros compostos, como Co₂C, Co₃C, os quais são reportados na literatura [Rodrigues *et al.*, 2005] quando do uso da alta pressão em materiais que contém C e Co. Esses carbetos de cobalto provavelmente não se formaram devido à maior afinidade química do C pelo W do que pelo Co. Isto é um ponto positivo, pois os carbetos de Co são mais duros e quebradiços que os carbetos de tungstênio, o que poderia levar a uma considerável

redução das propriedades mecânicas. Outro aspecto importante nestas análises é que as amostras não apresentaram picos de C, o que indica a manutenção do teor de C no carbeto e não inclusão de carbono.

4.4 Sobre a formação das fases W_2C , Co_3W e Co_6W_6C (fase η)

Carbetos cementados à base de WC/Co apresentam limitações na escolha do teor de C, do ponto de vista termodinâmico, segundo Uhrenius [1994]. Com elevado teor de C, o grafite se torna estável e seus compostos ficam presentes na microestrutura final do sinterizado. O composto Co_6W_6C (fase η) se forma com baixo teor de C. Nem grafite ou fase η são desejáveis, pois os mesmos promovem redução nas propriedades mecânicas do metal duro [Gurland, 1954]. Desta forma, se faz necessário o controle do balanço de C no metal duro.

Como exemplo, a figura 76 mostra a microestrutura típica de metal duro com adição de TiC, sinterizado a $1270^\circ C$ por prensagem a quente, com depleção de C. Vê-se a similaridade desta com da amostra convencional C1 (figura 83), do ponto de vista microestrutural e formação de fase η ($M_6C = Co_6W_6C$).

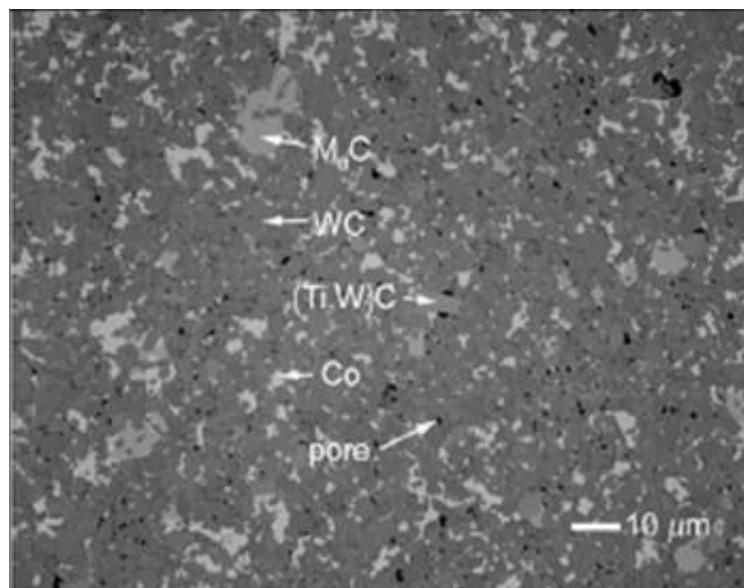


Figura 76 - Microestrutura de metal com baixo teor de carbono prensado a quente a $1270^\circ C$ [Pettersson *et al.*, 2004].

Durante a sinterização do metal duro (WC/Co), muitos compostos podem ser formados. Dentre eles, o primeiro a ser formado, devido à depleção de C, é o W_2C , o qual é estável acima de $1250^\circ C$ (próximo ao ponto eutético Co-W-C) e o WC é o único carbeto de tungstênio estável à temperatura ambiente. A dureza do WC é de 2400 Kgf/mm^2 e do W_2C é de 3000 Kgf/mm^2 [Tu *et al.*, 1995]. Apesar de ser menos duro, o WC é preferido por ser menos frágil que o W_2C . Como já mencionado, o WC cementado por Co é largamente usado como ferramentas de corte e matrizes em geral e o Co supre a deficiência de tenacidade à liga WC/Co.

Devido às interações complexas entre os elementos constituintes, e a reação destes com o oxigênio do ar (sobretudo no caso da sinterização HPHT que não emprega vácuo ou atmosfera positiva), surgem microestruturas multifásicas, conforme também observado por Yu e colaboradores [2004] quando produziu coberturas de WC-Co por plasma spray no ar. Neste experimento formou-se W_2C , $W_2(C, O)$, Co_6W_6C e Co_3W_3C . Ou seja, houve descarbonetação do WC pelo O. Isto leva a drástica redução de dureza e resistência à abrasão do metal duro. Estudos feitos por Stewart [2003] e Kear [2001] mostraram que o WC dissolve-se no Co líquido. Assim, o C é removido do líquido seja pela reação com O, na interface líquido/gás, seja pela difusão do O no núcleo do líquido eutético, formando CO. Durante a solidificação, formam-se W_2C , W, Co (W, C) – todos compostos indesejáveis.

Uma seção isotérmica do diagrama de fase ternária Co-W-C a $1350^\circ C$ é mostrada na figura 77. As composições são dadas em frações atômicas. Assim pode-se reiterar a influência do teor de C, onde pequenas variações promovem o surgimento de fases adicionais. Mais uma vez vê-se que para baixos teores de C, a fase M_6C (Co_6W_6C) é estável e para elevados teores o grafite é estável - sendo que nenhum dos dois é desejável ao metal duro após a sinterização. Também pode observar-se que as regiões das fases CFC-Co+WC e Liq.-Co+WC se reduzem com a diminuição do teor de Co, como era de se esperar.

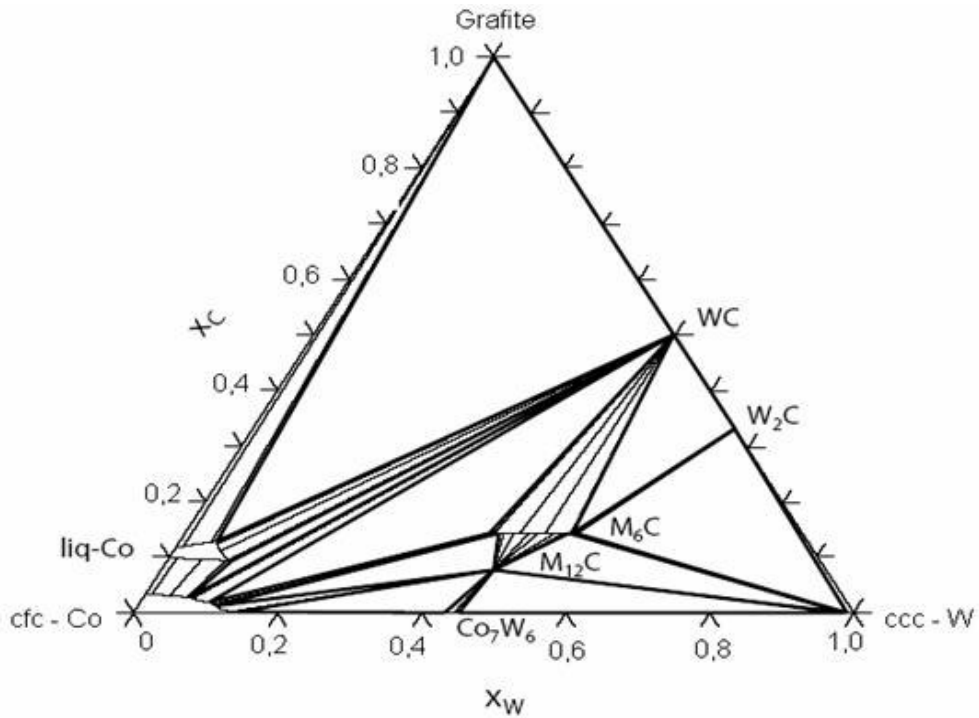


Figura 77 - Seção isotérmica do diagrama Co-W-C a 1350°C [Pettersson, 2004].

Em adição, como pode ser visto na seção vertical do sistema W-Co-C, na figura 78, uma faixa estreita de composição é disponível para formar a mistura bifásica WC+Co. Qualquer remoção de W ou C desta composição induz a formação de fase η ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) ou inclusões de grafite [Allibert, 2001].

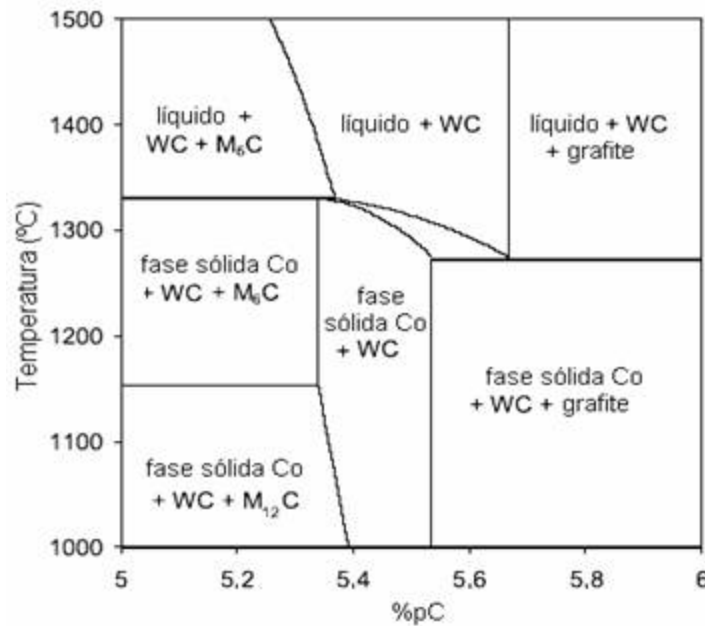


Figura 78 - Seção vertical de WC/10%pCo para uma razão atômica W/Co = 2,71 [Allibert, 2001].

Durante a sinterização variações da composição inicial de WC e Co resultam da depleção em C do material das partes do forno de sinterização e de C e H provenientes da decomposição dos aglomerantes orgânicos, bem como do O adsorvido nos pós ou presente na atmosfera de sinterização [Allibert, 2001]. No caso particular deste trabalho, a maior contribuição à descarburização do WC deve-se à depleção de C pelo O adsorvido e trapeado pelo ar do ambiente.

Shi e colaboradores [2005] estudaram a sinterização de ligas de WC/Co, obtidas por sinterização a plasma (SPS), seguida ou não por prensagem isostática a quente (HIP). Foi observado que durante o processo SPS o C reage com O rapidamente formando os compostos W_2C , Co_3W e Co_6W_6C , porque o tempo de sinterização SPS é curto (10 minutos), de forma que o C livre não pode se dissolver totalmente na fase líquida e eliminar as citadas fases, por difusão. Quando utilizaram HIP (Ar a 120MPa, 1350°C por 60 minutos) após SPS, o C livre se difundiu no líquido e eliminou as fases indesejáveis, de forma que as fases W_2C , Co_3W e Co_6W_6C não foram encontradas nos difratogramas do metal duro processado por SPS seguido de HIP, ao contrário do sinterizado só via SPS conforme figura 79.

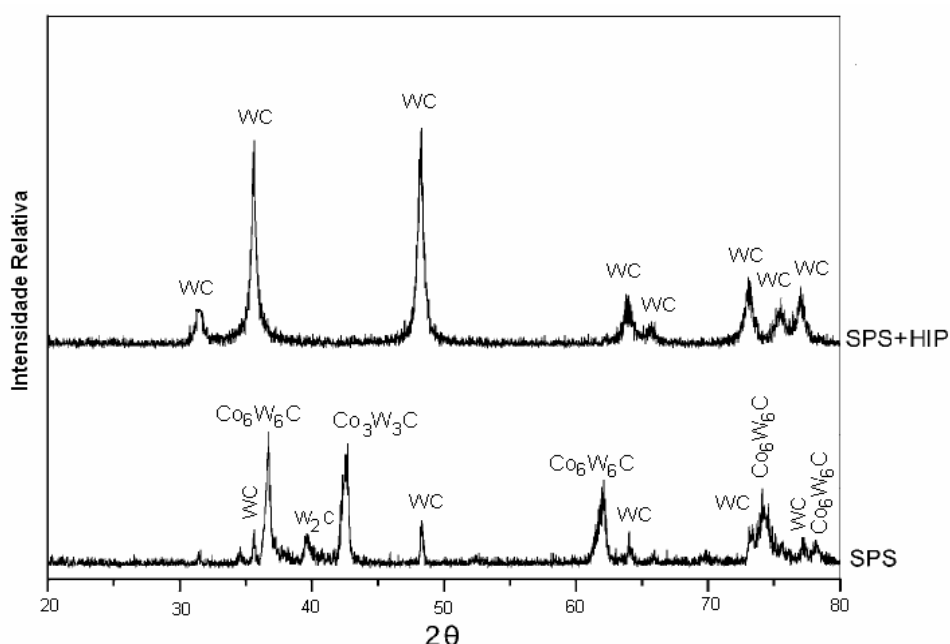


Figura 79 - Difratogramas de carbetos cementados ultrafinos WC-6,29Co preparados via SPS e via SPS com HIP [adaptado Shi *et al.*, 2005].

Diante de toda esta fundamentação, vale informar que os tempos utilizados no presente trabalho, que envolve o emprego de altas pressões e altas temperaturas

(HPHT) para sinterizar a liga WC/10%pCo, foram muito mais curtos que o da sinterização SPS realizada por Shi [2005], onde foram utilizados tempos de 2 e 4 minutos apenas. Diante disto, acredita-se que nas amostras sinterizadas via HPHT não houve tempo suficiente para a formação da fase η $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (conforme surgiu nas amostras puras e dopadas sinterizadas convencionalmente a 1400°C /45min / 10^{-2} mbar) formando em algumas amostras HPHT o composto Co_3W e em poucas amostras o composto W_2C . Assim sendo, sugere-se que a depleção de C (do WC) ocorre pelo O do ar (no caso de sinterização sem controle de atmosfera) ou pelo O adsorvido pelos pós, formando CO e W_2C , e o W remanescente migra, via difusão pelo Co líquido, formando o composto Co_3W (regiões ricas em Co). O próximo passo seria a formação do composto $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, via oxidação do C, mas não há tempo hábil para que isto ocorra.

4.5 Dureza Vickers

A dureza foi tomada como indicada no item 3.8.7 e as figuras 80 a 87 mostram algumas indentações em 200X de aumento (impressão deixada na amostra pelo penetrador do ensaio de dureza) obtidas no referido ensaio. Para isso as amostras foram preparadas metalograficamente conforme item 3.7. Nestas figuras podem-se observar trincas oriundas da penetração do indentador do ensaio de dureza (setas finas) e algumas poucas trincas pré-existentes (setas largas). Nas figuras 86 e 87 (amostras sinterizadas convencionalmente) quase não se observa tais trincas pré-existentes. Com isto, pode-se afirmar que estas trincas são provenientes da etapa de sinterização via HPHT, ou seja, a alta pressão promove o surgimento de trincas, devido às tensões de cisalhamento geradas no material, que são oriundas de gradiente de pressão, o que certamente influenciará nos resultados de tenacidade à fratura, que serão apresentados adiante.

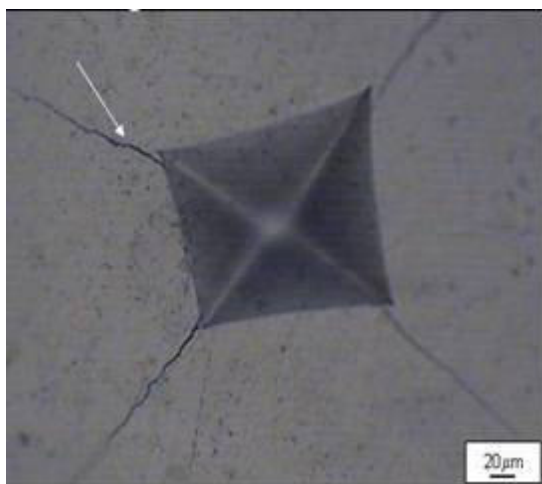


Figura 80 - Indentação na amostra P1 (5GPa/1300°C/ 2min).

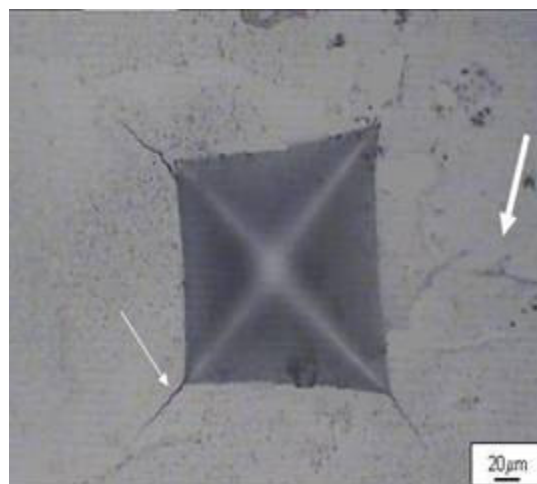


Figura 81 – Indentação na amostra D1 (5GPa/1300°C/ 2min).

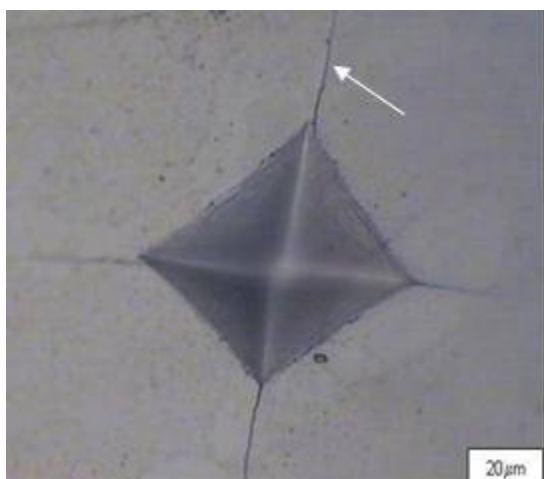


Figura 82 - Indentação na amostra P10 (5GPa/1400°C/ 4min).



Figura 83 - Indentação na amostra D10 (5GPa/1400°C/4 min).

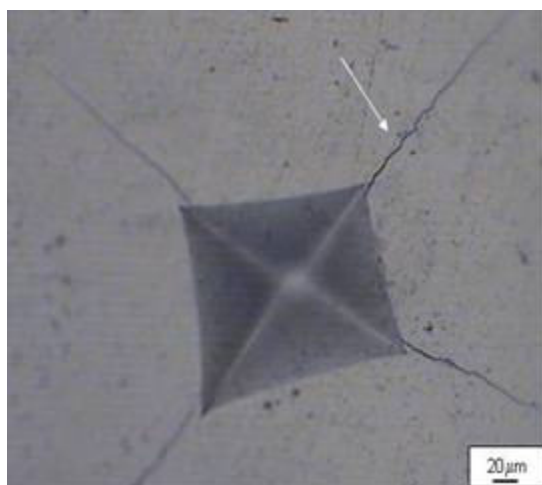


Figura 84 - Indentação na amostra P15 (5GPa/1500°C/ 2min).

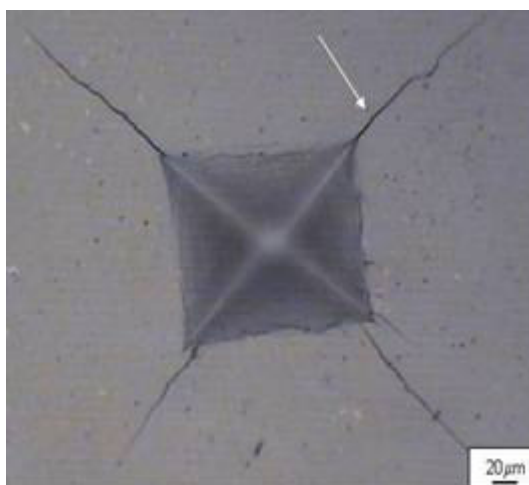


Figura 85 - Indentação na amostra D15 (5GPa/1500°C/ 2min).

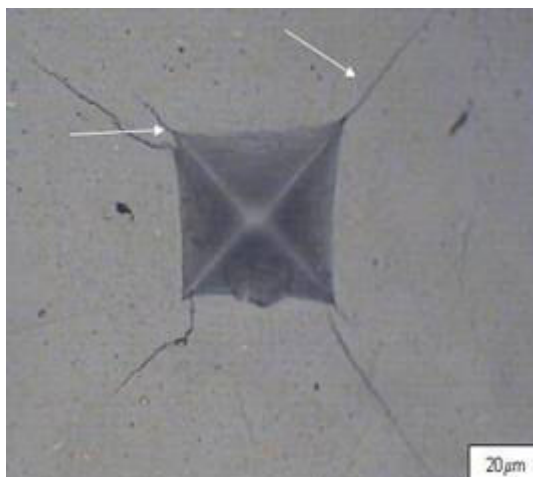


Figura 86 - Indentação na amostra C1
(convencional pura).



Figura 87 - Indentação na amostra C1
(convencional dopada).

A existência de trincas, distribuição da fase líquida e possível presença de fases indesejadas (que será mais bem esclarecida no item 4.4) são os prováveis fatores responsáveis pelos valores de dureza encontrados. A tabela 16 mostra os valores de dureza Vickers para as amostras de metal duro sinterizado em altas pressões e para as sinterizadas via metalurgia do pó convencional.

Tabela 16 - Dureza Vickers (HV30) das amostras sinterizadas

GRUPOS	PARÂMETROS	AMOSTRAS PURAS HV30 (GPa)	DESVIO PADRÃO	AMOSTRAS DOPADAS HV30 (GPa)	DESVIO PADRÃO
0	CONVENCIONAL	16,76	0,27	17,67	0,43
I	5 GPa – 1300°C 2 min	15,96	0,21	16,47	0,57
II	5 GPa – 1300°C 4 min	16,41	0,24	17,03	0,13
III	5 GPa – 1400°C 2 min	16,15	0,08	18,38	0,57
IV	5 GPa – 1400°C 4 min	17,14	0,08	17,96	0,13
V	5 GPa – 1500°C 2 min	18,36	0,27	18,65	0,37
VI	5 GPa – 1500°C 4 min	18,77	0,30	19,10	0,18

Pode-se observar que as amostras puras e dopadas sinterizadas convencionalmente (grupo 0) apresentaram, respectivamente, dureza em torno de 16,76 GPa e 17,67 GPa, o que está na média dos valores citados na literatura para metal duro (WC nanométrico) com 10%pCo, sinterizado convencionalmente [Park *et al.*, 2007; Sánchez *et al.*, 2005; Gille *et al.*, 2002; Cha *et al.*, 2001; Gille *et al.*, 2000].

Os valores de dureza foram consideravelmente expressivos, mas houve pouca diferença entre as durezas das amostras puras - WC/10%pCo e das dopadas - WC (0,6%pVC + 0,6%pCr₃C₂) / 10%pCo, provavelmente devido à pouca efetividade dos inibidores de crescimento de grãos durante a sinterização. Estes resultados estão em pleno acordo com os obtidos para o estudo de densificação, portanto, ambos são consistentes.

Fazendo um paralelo entre densidade e dureza, conclui-se que as amostras mais densas (grupos V, VI) apresentaram os maiores valores de dureza, o que condiz com Shi e colaboradores [2005], pois densificação e dureza são conseguidas pelo aumento de áreas de contato interpartículas e por melhor empacotamento das partículas, os quais foram proporcionados pelo tamanho nanométrico dos grãos de WC de partida.

O ganho em dureza das amostras dos grupos IV, V e VI em relação ao grupo 0 (ver figura 88) podem ser atribuídos à aplicação de 5GPa de pressão, promovendo maior consolidação, obrigando a formação de um elevado número de pontos de contato entre as partículas, sobretudo WC-WC. Vale informar que na temperatura de 1400°C, espera-se uma vasta formação de fase líquida – eutético W-C-Co, que em pressão atmosférica, ocorre em torno de 1275°C. A citada fase líquida pôde ser observada na avaliação microestrutural das amostras no item 4.1. Outro fator que também concorre para tal efeito é que a sinterização ocorre para tempos muito reduzidos, inibindo a formação de fases indesejáveis, por exemplo, as fases η (M₆C e M₃C) – Co₆W₆C e Co₃W₃C. O qual foi provado por Rodrigues [2006]. Porém os compostos W₂C e Co₃W foram encontrados pelo mesmo quando da sinterização HPHT de pós-grosseiros de WC e Co, que apresentam inferior reatividade, face à menor área de superfície específica.

Como era de se esperar – já sugerido por Rodrigues e colaboradores [2005] - as pequenas dispersões dos resultados de dureza são provenientes da etapa de pré-compactação realizada antes da sinterização termobárica, as quais

proporcionaram pouca porosidade inicial minimizando a formação de trincas, oriundas das altas pressões.

Não se pode deixar de mencionar que, de acordo com Schubert e colaboradores [1998], obtém-se uma dureza elevada quando se tem redução na granulometria do pó, e/ou quando são adicionados inibidores de crescimento de grãos. Isto é comprovado através da figura 88, onde se observa uma tendência geral do aumento da dureza das amostras sinterizadas com aditivos inibidores de crescimento de grão (VC/Cr₃C₂) por altas pressões e convencionalmente em comparação com as puras.

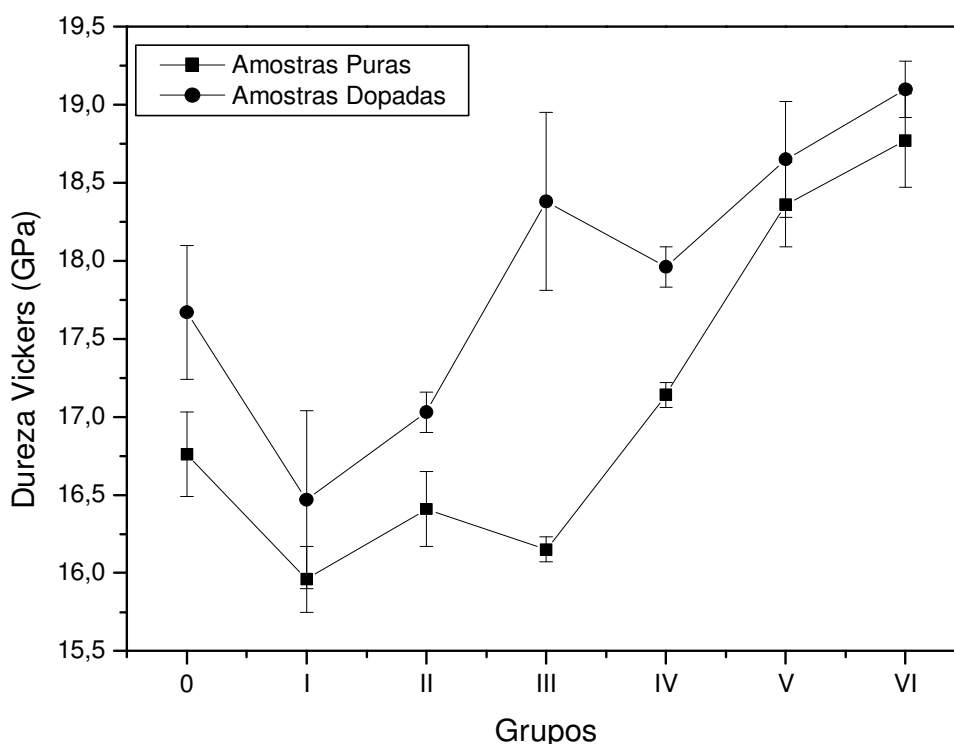


Figura 88 – Dureza Vickers das amostras de metal duro sinterizadas.

As amostras sinterizadas a 5GPa/1500°C durante 2 e 4 minutos foram as que apresentaram maiores durezas – com valores muito próximos, praticamente iguais se os desvios forem considerados. Isto se explica que a 1500°C há extensiva formação do eutético Co-W-C (fase líquida), o que aumenta a difusividade do WC. É interessante notar que, para a pressão aplicada, o tempo de sinterização de 2 minutos foi o suficiente para a obtenção de valores de dureza satisfatórios, para temperatura de 1400°C, com o uso de inibidores de crescimento de grão.

Nota-se também, no gráfico da figura 89, que a elevação da temperatura de sinterização das amostras puras e dopadas (grupos I, III e V – 2 minutos) propiciou uma sinterização mais efetiva – culminando com maiores valores de dureza - mesmo tendo utilizado a pressão de 5GPa, esta não atuou de forma deletéria (não produzindo trincas indesejadas).

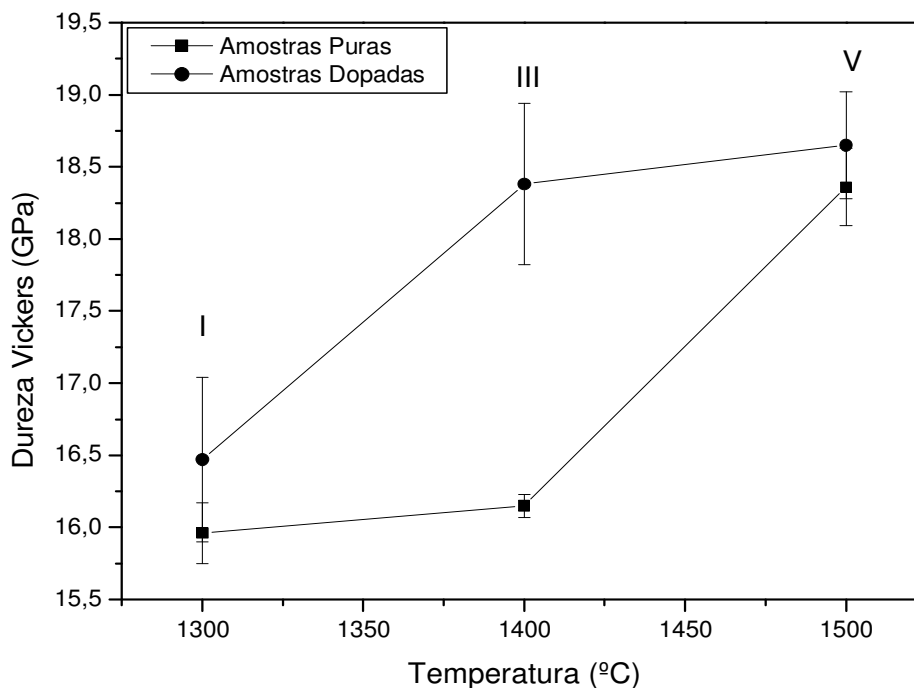


Figura 89 – Variação da Dureza versus a temperatura das amostras de metal duro sinterizadas via HPHT.

4.6 Tenacidade à Fratura

Os valores de tenacidade à fratura foram calculados utilizando os procedimentos descritos no item 3.8.8 e são mostrados na tabela 17.

Em geral, a tenacidade apresenta valores uniformes considerando os valores de cada grupo. Contudo quando mantidos constantes o tempo e a pressão e, elevando a temperatura temos um leve aumento da tenacidade.

Tabela 17 – Tenacidade à Fratura (K_{Ic}) das amostras sinterizadas

GRUPOS	PARÂMETROS	AMOSTRAS PURAS K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	DESVIO PADRÃO	AMOSTRAS DOPADAS) K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	DESVIO PADRÃO
0	CONVENCIONAL	14,23	0,18	15,11	0,09
I	5 GPa – 1300°C 2 min	13,34	0,18	14,25	0,25
II	5 GPa – 1300°C 4 min	12,62	0,18	13,71	0,35
III	5 GPa – 1400°C 2 min	13,94	0,19	14,38	0,36
IV	5 GPa – 1400°C 4 min	12,76	0,14	15,20	0,26
V	5 GPa – 1500°C 2 min	13,45	0,84	14,21	0,18
VI	5 GPa – 1500°C 4 min	13,76	0,18	14,30	0,18

Levando-se em conta os desvios das medidas, além de termos que considerar que estes valores foram calculados com base no ensaio de dureza, pode-se dizer que os resultados estão aproximadamente entre 13 – 15 MPa.m^{1/2} - o que está próximo aos resultados reportados por Gille [2002], e acima dos valores 8 – 10 MPa.m^{1/2} encontrados por [Park *et al.*, 2007; Sánchez *et al.*, 2005] o que será discutido a posteriori.

As amostras convencionais (grupo 0) obtiveram melhores valores de K_{Ic} , o que era esperado, pois observando as figuras 86 e 87, têm-se amostras livres de trincas de processamento. Quando o material apresenta trincas oriundas do processamento, como ocorrido e observado nas figuras 80 a 85, para amostras processadas via HPHT, a trinca formada pela indentação pode ser amplificada pelas trincas de processamento, cujo somatório será maior do que o comprimento das trincas de indentação, o que se traduz na redução do valor da tenacidade à fratura. Apesar disto, tal efeito foi muito pequeno neste trabalho, uma vez que poucas e pequenas trincas foram geradas pelas altas pressões.

No gráfico da figura 90 (valores da tabela 17), fica claro que bons resultados de tenacidade à fratura foram conseguidos. Isto pode ser atribuído ao tamanho do grão nanométrico do pó de WC e aos carbeto adicionados (VC e Cr₃C₂).

Nos grupos II e V das amostras dopadas tem-se uma queda mais intensa nos valores da tenacidade à fratura, possivelmente por causa de defeitos microestruturais (poros e/ou trincas) nas amostras, os quais atuam como fatores de

concentração de tensões, diminuindo a tenacidade do material. Porém, conforme já explorado, esta variação de tenacidade à fratura é pequena, sobretudo quando os desvios das medidas são considerados.

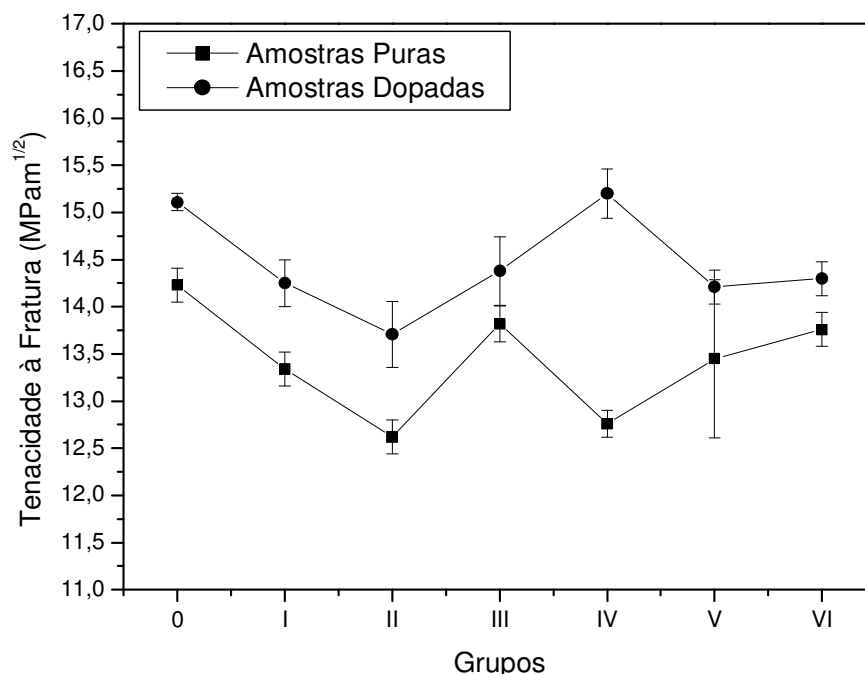


Figura 90 - Tenacidade à Fratura das amostras de metal duro sinterizadas.

Observa-se na figura 91 a influência da temperatura sob a tenacidade à fratura em alguns grupos (II, IV, VI) das amostras puras e dopadas, sinterizadas via HPHT.

Na sinterização do metal duro, a fase tenaz ligante (Co) é a maior responsável pela densificação, via formação do eutético. Elevando-se a temperatura tem-se o aumento da porcentagem de densificação do metal duro, aumentando também a fluidez do Co - eutético, o qual através do molhamento, espalhamento e formação de aglomerados fecha as porosidades do material mais rapidamente e o deixa mais tenaz [Fang *et al.*, 2005].

Neste caso, então, o grupo VI (1500°C) deveria apresentar maiores valores de tenacidade à fratura, mas isto provavelmente não ocorreu devido à formação de fases indesejáveis, as quais são deletérias às propriedades mecânicas do metal duro - como visto na seção 4.4.

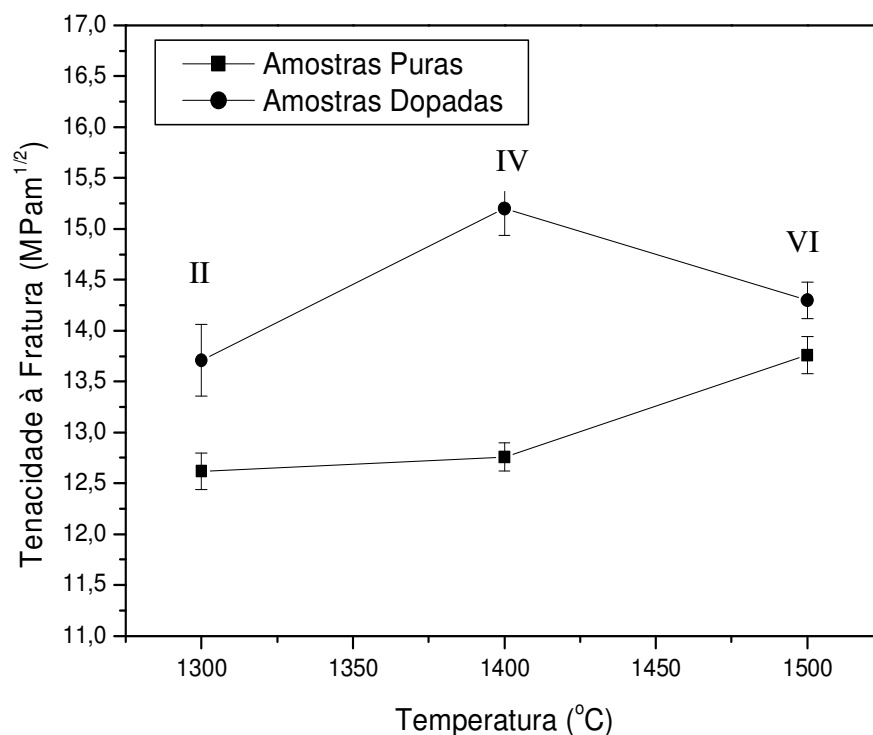


Figura 91 – Variação da Tenacidade à Fratura versus a Temperatura das amostras sinterizadas via HPHT.

Sabe-se, para os materiais convencionais, que a tenacidade à fratura diminui geralmente enquanto sua dureza aumenta; mas para os materiais nanoestruturados pode-se conseguir uma maior tenacidade à fratura do que o esperado para um determinado nível de dureza [Jia *et al.*, 1998]. Os materiais com nano grão possuem maiores áreas específicas de contorno de grão e conseqüentemente mais espaço livre para a fase ligante (Co) percolar. Essa diferença está representada na figura 92, onde se vê a variação da dureza e tenacidade à fratura dos grupos das amostras puras sinterizadas.

Observa-se também que as amostras dos grupos V (5GPa/1500°C/2min) e VI (5GPa/1500°C/4min) apresentaram expressivos resultados de dureza-tenacidade, mostrando que, possivelmente, os gradientes de tensões provenientes da sinterização HPHT não foram tão influentes, visto ser o WC nanométrico, portanto provavelmente o considerável maior número de contatos intergrãos WC-WC, mediante a aplicação da alta pressão amenizou a geração de trincas dos gradientes de tensões, por meio de uma melhor distribuição de carga, do que em grãos, por exemplo, micrométricos, conforme ocorrido nos trabalhos [Rodrigues *et al.*, 2005;

Rodrigues *et al.*, 2006; Rodrigues, 2006] e também verificado por Lima [2005] e Bobrovnichii [2005].

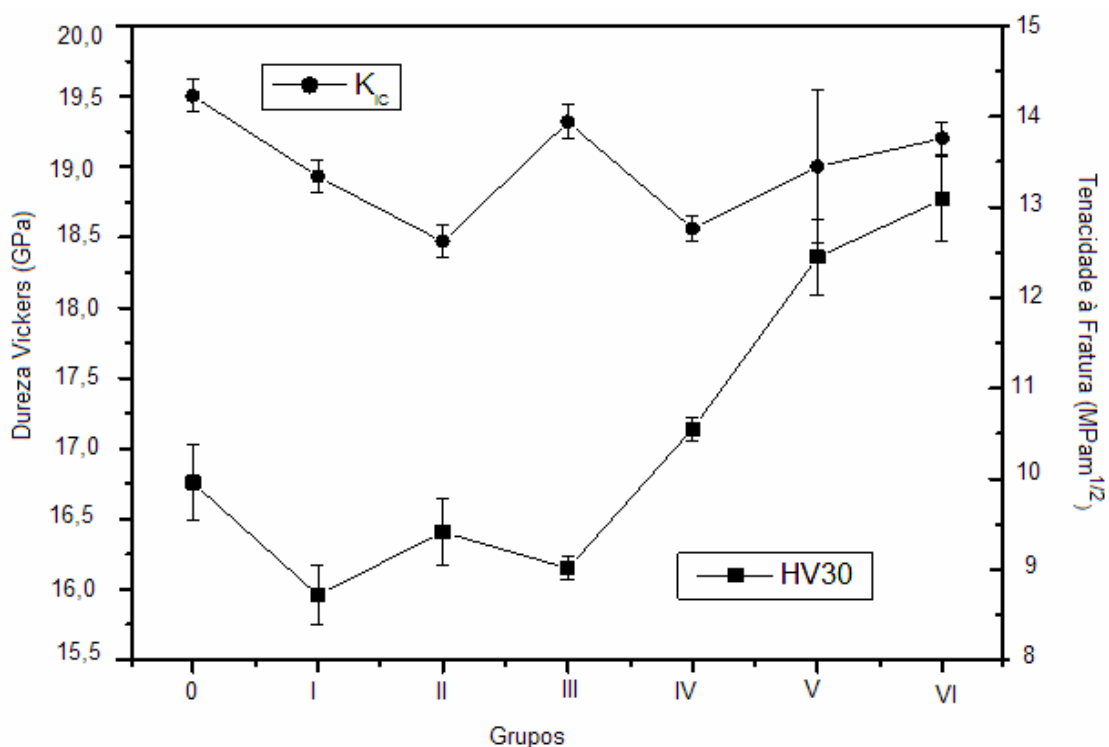


Figura 92 – Variação da Dureza Vickers versus Tenacidade à Fratura dos grupos das amostras puras.

Desta forma, as amostras puras que apresentaram as melhores combinações HV e K_{IC} foram às do grupo VI.

Nas amostras dopadas têm-se resultados um pouco melhores para a combinação da variação da dureza e tenacidade à fratura (vide figura 93). Conclui-se, então, que o uso dos inibidores de crescimento de grão proporciona uma microestrutura mais homogênea ao metal duro (será visto a posteriori); pois os carbeto aditivos são solúveis na fase ligante (Co), e pode segregar as interfaces de WC/Co reduzindo a energia de interface, diminuindo, assim a força motriz de crescimento de grão; conferindo às amostras dopadas os melhores resultados das propriedades mecânicas, como citado por Upadhyaya [2001]. Contudo, vale salientar que as diferenças nas propriedades do metal duro com e sem inibidores não são muito consideráveis, para o presente trabalho.

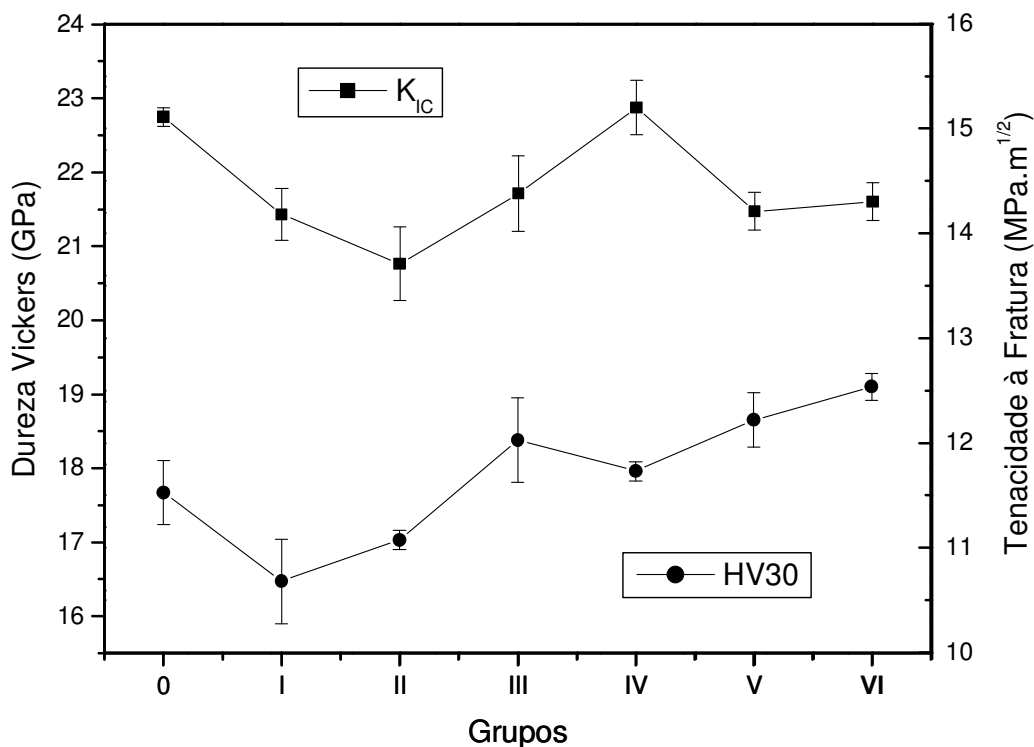


Figura 93 – Variação da Dureza Vickers versus Tenacidade à Fratura dos grupos das amostras dopadas.

Verifica-se, então, que as amostras dopadas do grupo VI (5GPa/1500°C/4min), novamente, apresentaram a melhor combinação de dureza Vickers com tenacidade à fratura.

4.7 Metalografia Quantitativa (Método dos Interceptos)

A tabela 18 abaixo mostra a correlação entre tamanho médio de grão de WC com a dureza, e do caminho livre médio de cobalto (na verdade, do eutético formado) com a tenacidade à fratura. A densidade relativa também é considerada.

Conforme era de se esperar, comparando-se C1 com C2, observa-se o efeito dos inibidores de crescimento de grão (VC, Cr₃C₂), os quais retiveram em 14% o crescimento de grãos de WC. Isto se refletiu na densificação (conforme já discutido), assim como é bem observado na dureza. Para tais amostras, a espessura do filme do eutético formado – caminho livre médio de Co (CLM) foi a mesma, entretanto as amostras com inibidores de crescimento de grão apresentaram tenacidade à fratura superior. Além do efeito da densidade, aqui se observa que também concorre para

este efeito no ganho em K_{IC} a obtenção de uma microestrutura mais refinada (devido aos inibidores).

Tabela 18 - Correlação do tamanho médio de grão de WC x HV e caminho livre médio de Co x K_{IC}

Amostra	TGM (μm) ⁽⁷⁾	HV (GPa) ⁽⁸⁾	CLM (μm) ⁽⁹⁾	K_{IC} (MPa ^{1/2}) ⁽¹⁰⁾	DR (%) ⁽¹¹⁾
Pura C1 ⁽¹⁾	10,5	16,76	3,0	14,23	97,81
Dopada C2 ⁽²⁾	9,0	17,67	3,0	15,11	98,56
P1 –1300°C/2min ⁽³⁾	10,0	15,96	4,5	13,34	98,15
P7 –1400°C/2min ⁽⁴⁾	12,0	16,15	5,0	13,94	98,83
P15–1500°C/2min ⁽⁵⁾	12,5	18,36	4,0	13,45	99,45
D7 –1400°C/2min ⁽⁶⁾	8,5	18,38	5,0	14,38	98,90

(1) fig. 53; (2) fig. 54; (3) fig. 55; (4) fig. 56; (5) fig. 58; (6) fig. 59;

(7) Tamanho médio de grão de WC; (8) Dureza Vickers; (9) Caminho livre médio de Co;

(10) Tenacidade à fratura; (11) Densidade Relativa.

Um aspecto interessante é acompanhar o efeito da temperatura (1300 – 1400 - 1500°C) nas amostras sinterizadas a 5GPa durante 2 minutos (HPHT) – P1, P7 e P15. Observa-se que o acréscimo de temperatura de 1300 a 1400°C (P1- P7) propicia um aumento no tamanho de grão de WC – isto provavelmente deve estar ligado diretamente à formação da fase líquida do eutético, a qual, mediante alta pressão, deve ser deslocada de 1275°C para algum valor entre 1300/1400°C. Entretanto o ganho em dureza é insignificante, até porque as densificações atingidas estão no mesmo patamar. Uma vez que o CLM de P7 é superior, justifica-se seu maior valor de K_{IC} . Considerando-se a amostra P15 observamos que o aumento no TGM com relação a P7 é insignificante, contudo P15 apresenta dureza consideravelmente superior a P7, o que pode estar ligado ao ganho em densificação. Embora o CLM de P15 seja inferior ao de P7, as tenacidades à fratura não são muito distintas. Tal ocorrido pode ser explicado pelo fato de que a 1500°C forma-se eutético em maiores quantidades, o qual provavelmente percola os grãos de WC com mais eficiência.

Um fato de enorme significado surge quando se compara P7 (pura) com D7 (dopada), ambas sinterizadas nas mesmas condições HPHT. A inibição de crescimento de grão é substancialmente maior do que na sinterização convencional (C1 e C2). Nesse caso, a inibição do crescimento de grãos de WC foi de 29%, ou

seja, o dobro do que foi alcançado via sinterização convencional. Isto se deve, principalmente, ao tempo de apenas 2 minutos durante a sinterização HPHT, nestas amostras. Outro fator que de alguma forma concorreu para isto foi o emprego da alta pressão. Essa elevada inibição é responsável por uma estrutura mais refinada e homogênea, a qual propiciou propriedades mecânicas otimizadas.

É pertinente observar o crescimento de grão de WC sob o ponto de vista do pó de partida ($TGM = 170 \text{ nm} = 0,17\mu\text{m}$). Assim sendo, tomando como referência a amostra D7 ($TGM = 8,5 \mu\text{m}$), ainda quando do uso de inibidores, os grãos de WC cresceram em média 50 vezes, o que está acima (aproximadamente 50%) do que foi encontrado na referência [Park *et al.*, 2007]. Isto é explicado pelo fato deste último ter utilizado maior teor de inibidores (1%pTiC + 3%pTaC) e ter sinterizado a temperaturas inferiores.

Utilizando-se a equação de *Hall-Petch*, onde $HV \sim 1/TGM^{1/2}$, bem descrita pelas referências [Park *et al.*, 2007; Gille *et al.*, 2000; Cha *et al.*, 2001], observamos do gráfico da figura 94 (dados calculados a partir dos valores da tabela 18) que a dureza é realmente sensível ao tamanho de grão de WC. Contudo, isto não se verifica para as amostras P1 e P15. Isto pode estar associado diretamente ao crescimento de grãos distribuído de forma heterogênea nestas duas amostras – vide figuras 55 e 58. Assim, quando da indentação (medidas de HV), pode-se ter obtidos valores de regiões com mais coalescência que outras, e a recíproca é verdadeira.

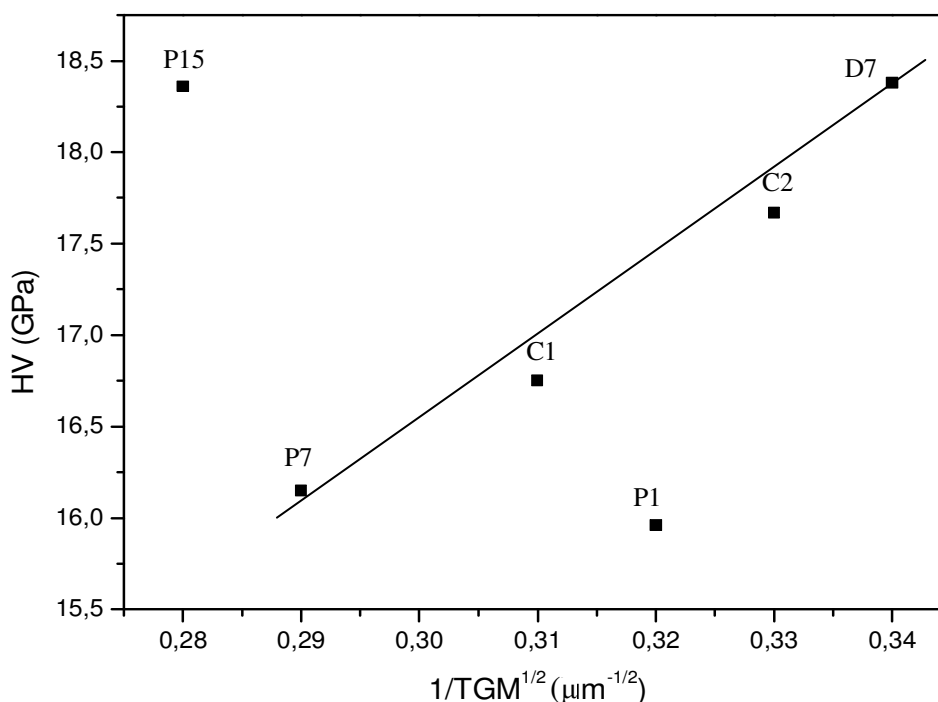


Figura 94 - Relação de *Hall-Petch* para as amostras C1, C2, P1, P7, P15 e D7.

4.8 Ensaios de Desgaste por Abrasão

Os ensaios de desgaste foram feitos utilizando os procedimentos descritos no item 3.8.9, com o objetivo de avaliar e comparar a resistência à abrasão das amostras puras WC/10%Co e dopadas WC (+0,6%pVC + 0,6%pCr₂C₃) /10%pCo sinterizadas convencionalmente e via HPHT.

As tabelas 19 e 20 apresentam a variação de massa (equação 7 – item 3.8.9) após a abrasão das amostras puras e dopadas. Observa-se que as maiores variações de massa foram as das amostras sinterizadas convencionalmente, puras e dopadas (grupos 0), provavelmente por não adquirirem expressiva resistência mecânica durante a sinterização e/ou por causa de defeitos ou fases indesejadas possivelmente apresentadas em suas microestruturas.

Tabela 19 – Variação de massa das amostras puras sinterizadas

GRUPOS	PARÂMETROS	m _i	m _f	m _i - m _f	ΔM (%)	DESVIO PADRÃO
0	CONVENCIONAL	0,4839 g	0,4500 g	0,0339 g	7,006	0,0134
I	5 GPa – 1300°C 2 min	0,5442 g	0,5436 g	0,0006 g	0,110	0,0014
II	5 GPa – 1300°C 4 min	0,4839 g	0,4833 g	0,0006 g	0,124	0,0102
III	5 GPa – 1400°C 2 min	0,5417 g	0,5409 g	0,0008 g	0,148	0,0063
IV	5 GPa – 1400°C 4 min	0,4810 g	0,4803 g	0,0007 g	0,146	0,0108
V	5 GPa – 1500°C 2 min	0,4905 g	0,4898 g	0,0007 g	0,143	0,0054
VI	5 GPa – 1500°C 4 min	0,5345 g	0,5337 g	0,0008 g	0,150	0,0039

Tabela 20 – Variação de massa das amostras dopadas sinterizadas

GRUPOS	PARÂMETROS	m_i	m_f	$m_i - m_f$	ΔM (%)	DESVIO PADRÃO
0	CONVENCIONAL	0,4825 g	0,4619 g	0,0206 g	4,269	0,0163
I	5 GPa – 1300°C 2 min	0,5154 g	0,5150 g	0,0004 g	0,078	0,0053
II	5 GPa – 1300°C 4 min	0,4956 g	0,4951 g	0,0005 g	0,101	0,0108
III	5 GPa – 1400°C 2 min	0,5166 g	0,5159 g	0,0007 g	0,135	0,0036
IV	5 GPa – 1400°C 4 min	0,4931 g	0,4923 g	0,0006 g	0,162	0,0021
V	5 GPa – 1500°C 2 min	0,4829 g	0,4823 g	0,0006 g	0,124	0,0113
VI	5 GPa – 1500°C 4 min	0,5096 g	0,5089 g	0,0007 g	0,137	0,0073

No geral, a perda de massa das amostras sinterizadas via HPHT foi bem pequena, demonstrando o quanto este material é resistente frente às amostras sinterizadas convencionalmente.

Na tabela 21 foram calculados os valores da resistência à abrasão (RA) – conforme equação 8 (item 3.8.9), para todas as amostras.

Tabela 21 – Resistência à abrasão das amostras sinterizadas

GRUPOS	PARÂMETROS	AMOSTRAS PURAS RA (%)	AMOSTRAS DOPADAS RA (%)
0	CONVENCIONAL	0,143	0,234
I	5 GPa – 1300°C 2 min	9,091	12,821
II	5 GPa – 1300°C 4 min	8,065	9,901
III	5 GPa – 1400°C 2 min	6,757	7,407
IV	5 GPa – 1400°C 4 min	6,849	6,173
V	5 GPa – 1500°C 2 min	6,993	8,065
VI	5 GPa – 1500°C 4 min	6,667	7,300

A figura 95 (dados da tabela 21) mostra a resistência à abrasão para as amostras puras e dopadas sinterizadas via HPHT.

Dessa figura podem-se obter alguns pontos interessantes, e que merecem análise: (1) de forma geral as amostras de metal duro com inibidores de crescimento de grão apresentaram resistência à abrasão superior. Para as amostras dos grupos III a VI, o ganho em RA variou de 8,67 a 13,30%. Já nas amostras do grupo I, este valor foi de 29,10%, e para o grupo II, de 18,53%. Para as amostras sinterizadas convencionalmente, o ganho em RA para o metal duro com inibidores, foi de 38,89%. Estes ganhos em RA, mediante uso de inibidores de crescimento de grão deve-se, em parte, ao refinamento microestrutural destas amostras; (2) neste mesmo raciocínio as amostras do grupo I apresentaram o valor mais elevado de ganho em RA, mediante a presença dos inibidores. Este fato merece a atenção nas tabelas 14 e 15, onde se observa que a amostra D1 (dopada – grupo I) apresenta cerca de 13% a mais de WC em sua composição, em relação à amostra P1 (pura – grupo I) mesmo com W e C formando fases indesejáveis, obteve ganho expressivo em resistência à abrasão; (3) nos grupos II a VI, o ganho em RA também se justifica pelo fato de ter sido retido o composto W_2C , via uso dos inibidores, o que aumentou a resistência à abrasão via dispersão por segunda fase.

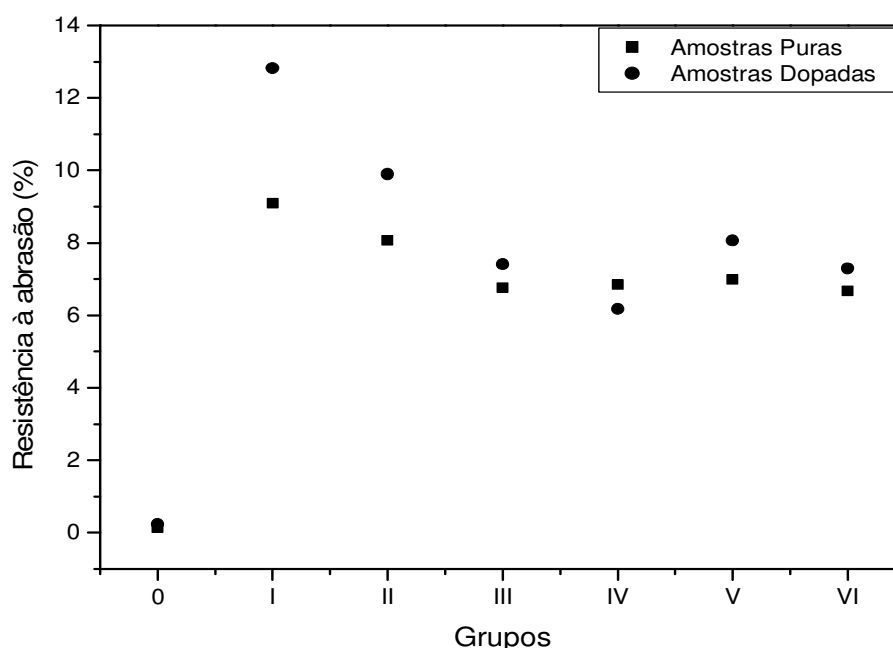


Figura 95 – Resistência à abrasão das amostras sinterizadas via HPHT.

Assim, de alguma forma o W_2C desempenha um papel importante. Portanto, isto leva a crer que a fase mais indesejável, no caso das amostras HPHT, é a Co_3W , já que não se verificou a formação de Co_6W_6C ; (4) no caso das amostras

sinterizadas convencionalmente, as dopadas apresentaram maior dureza, face ao mais elevado teor de WC, menor formação de fase η ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$), e ausência de fase Co_3W , portanto estas são mais resistentes à abrasão que as sem inibidores de crescimento de grão; (5) os valores de RA das amostras sinterizadas convencionalmente foram substancialmente inferiores aos de todas as amostras HPHT. Isto pode ser atribuído ao fato destas últimas não terem apresentado a fase η em sua composição; (6) como observado há dois parâmetros concorrentes no ganho em RA – refinamento microestrutural e a formação de fases W_2C , Co_3W , $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ e suas quantidades.

Um aspecto interessante é que nem sempre a dureza elevada corresponde a uma elevada RA, pois isto depende fundamentalmente do modo de desgaste – o que não é alvo deste trabalho.

Assim sendo, a melhor combinação seria o uso de inibidores, sinterização HPHT, amostras que não apresentam elevado RA, mas a melhor combinação RA x HV x K_{IC} . Como as amostras do grupo VI apresentaram melhor relação HV x K_{IC} , e RA não variaram substancialmente, a partir dos grupos II a VI, especificamos as amostras dopadas (grupo VI) como as melhores, do ponto de vista de propriedades mecânicas.

4.9 Considerações finais

Os valores de densidade das amostras foram medidos pelo método de Arquimedes. Verificamos o quanto a densificação alcançou altos valores. No entanto não houve quase nenhuma diferença da densificação das amostras puras de metal duro em relação às dopadas. Os melhores resultados de densificação foram das amostras sinterizadas a 5GPa/1500°C/2min.

No que tange à dureza, foi utilizado o método padrão de medidas, usando penetrador piramidal de diamante – escala Vickers. Podem-se constatar excelentes valores de dureza (~ 15 a 19 GPa). Tal fato pode ser atribuído ao tamanho nanométrico de grão de WC e aos inibidores de crescimento de grão ($\text{VC}/\text{Cr}_3\text{C}_2$). Assim, notou-se diferença entre os valores de dureza das amostras puras e dopadas, verificando alguma efetividade dos inibidores de crescimento de grãos, durante a sinterização. Inicialmente pode-se afirmar que o elevado valor de dureza (16 -19 GPa) obtido para todas as amostras sinterizadas via HPHT, devem-se, mais

notadamente à etapa de pré-compactação realizada antes da sinterização, a qual propicia pouca porosidade inicial minimizando a formação de trincas, provenientes das altas pressões. Observa-se sensível aumento de dureza com o aumento da temperatura. Isto pode ser atribuído ao fato de que o eutético Co-W-C inicia-se (forma fase líquida) a 1275°C a pressão atmosférica, em altas pressões este valor deve ser um pouco mais elevado. Os melhores resultados de dureza, para sinterização HPHT, foram dos grupos V (5GPa/1500°C/4min) e VI (5GPa/1500°C/4min) tanto para as amostras puras quanto para as dopadas: aproximadamente entre 18 - 19 GPa. Assim sendo, os melhores resultados de dureza foram obtidos mediante a aplicação das mais elevadas temperaturas (1500°C), pois forma fase líquida, que em parte, auxilia no fechamento parcial de trincas do processamento e em tempos (2 e 4 minutos) suficientes para o fluxo do eutético líquido molhar as partículas de WC. As amostras sinterizadas convencionalmente (grupo 0) apresentaram valores de dureza em torno de 16,76 GPa e 17,67 GPa, o que são valores expressivos visto estas apresentarem, também, a fase η Co₆W₆C. Vale informar que os maiores valores aqui obtidos estão no mesmo nível dos valores reportados na literatura [Schubert *et al.*, 1998; Gille *et al.*, 2002].

A tenacidade à fratura foi determinada segundo a Teoria de *Griffith*, utilizando as indentações obtidas no ensaio de dureza. As amostras puras e dopadas sinterizadas convencionalmente apresentaram $K_{IC} = 14,23$ e $15,11$ MPa \sqrt{m} respectivamente. Todas as demais amostras (sinterização HPHT) apresentaram K_{IC} situando aproximadamente entre 12 e 14 MPa \sqrt{m} . Estes valores mais baixos do que a das amostras sinterizadas convencionalmente, é explicado pelo fato das trincas promovidas pelo processamento (altas pressões) ser somadas às trincas oriundas das indentações. Mesmo assim, estes resultados estão dentro dos valores apresentados pela literatura corrente para ligas WC-10%pCo, visto este material possuir poucas trincas. Houve um aumento da tenacidade à fratura nas amostras dopadas em relação às puras, demonstrando que o uso dos inibidores proporciona uma microestrutura mais refinada e homogênea ao metal duro; pois os carbetos aditivos são solúveis em meio ao Co, podendo segregar as interfaces de WC/Co reduzindo sua energia, diminuindo assim a força motriz de crescimento de grão (coalescência – *Ostwald Rippening*).

Resultados de algumas propriedades mecânicas (densidade, HV e K_{IC}) são mostrados na tabela 22 para efeito de comparação.

Tabela 22 - Composição nominal, densidade, tenacidade à fratura (K_{IC}) e dureza Vickers (HV) de vários carbetos sinterizados.

MATERIAL	REFERÊNCIA	DENSIDADE	K_{IC} (MPam ^{1/2})	DUREZA (GPa)
WC – 10%pCo WC 0,1 µm + 0,1%p VC/Cr ₃ C ₂	Gille <i>et al.</i> , 2002	98,85%	11,10	HV30 =20,10
WC – 15%pCo	Ingelstrom <i>et al.</i> , 1974 Laugier, 1985	--	--	HV30 = 11,0
WC – 15%pCo WC 3-4µm	Viswanadham <i>et al.</i> , 1977	95%	--	HV30 = 10,5
WC–10%pCo ultrafino de WC < 0,5µm + 0,8 %p VC	Schubert <i>et al.</i> , 1998	--	--	HV30 =19,79
WC – 14%pCo WC 1,4µm WC 1,4µm WC 0,82µm	Parasiris <i>et al.</i> , 2000	96% 98% 95%	--	HV30 = 11,3 HV30 = 15,0 HV30 = 12,0
WC – 15%pCo WC 5µm	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005	92,25%	--	HV10 =11,24
WC – 10%pCo WC 0,5µm WC 1-2µm WC 3-4µm	Richter <i>et al.</i> , 1999	-- -- --	18,00 -- --	HV10 =15,69 HV10 = 14,5 HV10 = 13,0
WC – 9,5%pCo WC 6-10µm	Scieszka <i>et al.</i> , 1998	99%	15,90	HV30 = 10,5
WC – 8%pCo e 2%pAl	Arenas <i>et al.</i> , 2001	91%	10,50	HV30 = 12,8
WC – 10%pCo	Shing <i>et al.</i> , 2001	--	13,30	HV30 = 14,2
WC – 10%pCo	Arenas <i>et al.</i> , 1999	--	12,70	HV30 = 10,8
WC – 10%pCo WC 0,8 µm WC 2,5 µm	Torres <i>et al.</i> , 2001	--	10,50 15,20	HV30 = 15,5 HV30 = 14,0
WC – 10%pCo	Rosa <i>et al.</i> , 2002	98%	14,20	HV30 =12,56
WC – 10%pCo WC 6 -12µm	Rodrigues, 2006	94%	12,50	HV10 = 10,6
WC – 10%pCo WC 200 nm	Borges <i>et al.</i> , 2007	98,9%	15,57	HV30 =10,77
WC-15%pCo nanopó de WC < 0,1µm + 0,8%p VC	Schubert <i>et al.</i> , 1998	--	--	HV30 = 14,8
WC – 15%pCo WC 1µm WC 5µm WC 10µm	Gille <i>et al.</i> , 2000	94% 93% 92%	--	HV30 = 13,0 HV30 = 11,0 HV30 = 9,0

No trabalho de Borges [2007] houve a aplicação de HPHT, 5GPa/1500°C/2min e 4min, mas com amostras não pré-compactadas - colocou-se o pó solto dentro da cápsula de grafite - antes da sinterização HPHT, com isso não obteve-se um corpo verde com uma densidade razoável e os valores de dureza foram consideravelmente baixos, visto a granulometria do pó ser de 200 nm.

Observa-se que os valores de densificação, dureza e tenacidade à fratura obtidos neste trabalho foram satisfatórios. Estão no limite superior dos valores apresentados na tabela 22, para metal duro com WC nanométrico.

No que diz respeito à caracterização estrutural observa-se que a fase W_2C surge apenas em três amostras, para as condições mais brandas de sinterização, indicando que esta fase, que é a primeira depleção do WC em C, é formada nas condições iniciais de sinterização e com o aumento da temperatura e tempo a mesma se dissocia, formando Co_3W . Poucas amostras apresentaram a fase Co_3W – sendo esta uma possível razão pelos expressivos valores de dureza obtidos. Só a amostra sinterizada convencionalmente apresentou a fase Co_6W_6C - fase indesejável que surge devido à descarbonetação do WC pelo O, formando W_2C , depois Co_3W , e depois Co_6W_6C . Na sinterização HPHT foram utilizados tempos curtos de sinterização, não tendo tempo para a formação de fase Co_6W_6C . As quantidades das fases cristalinas foram quantificadas via método das áreas pelos difratogramas de raios-X (padrão JCPDS e referências da área).

Microestruturalmente tem-se amostras com micro-regiões diferenciadas onde pôde ser observada boa distribuição do ligante Co, porosidade bem distribuída e pequena (aproximadamente 0,5 μm), em algumas amostras tem-se também crescimento exagerado de grãos (coalescimento).

Foram encontrados valores expressivos de resistência à abrasão mediante metodologia comparativa. Os inibidores de crescimento de grão desempenharam papel importante, bem como a formação e teores de W_2C , Co_3W e Co_6W_6C . As amostras HPHT foram superiores no que tange à resistência à abrasão.

Desta forma, acredita-se que houve contribuição para a consolidação do metal duro, onde se utilizou uma rota alternativa de processamento altas pressões e altas temperaturas, para tempos muito curtos de sinterização.

Capítulo 5: Conclusões

Neste trabalho exploratório, que trata da proposta de sinterização e caracterização de corpos densos de metal duro (WC/10%pCo), a partir de pós nanométricos de WC, e com aditivos (VC/Cr₃C₂), através de um rota alternativa de processamento – altas pressões e altas temperaturas, chegou-se a resultados interessantes no que diz respeito ao avanço no conhecimento de sinterização de metal duro. Apresenta-se a seguir as principais conclusões:

1. A distribuição da fase ligante foi homogênea, levando à formação de pequenos “lagos” de Co observados em poucas amostras. A porosidade é pequena e bem distribuída. Observaram-se regiões de crescimento de grãos;
2. A melhor densificação conseguida foi de aproximadamente 99,65% para amostra sinterizada via HPHT, compatível com os valores das referências. Os demais resultados também foram muito bons estando aproximadamente entre 97 – 99%;
3. Foram alcançados excelentes valores de dureza, o maior valor foi de HV30 = 19,10 GPa. Isto se deve à formação de microestrutura refinada, a presença de carbetos (VC/Cr₃C₂) inibidores de crescimento de grão e a ausência de fases η nas amostras sinterizadas via HPHT;
4. O resultados de tenacidade à fratura foram maiores para as amostras sinterizadas convencionalmente, entre 14 e 15 MPa \sqrt{m} e aproximadamente entre 13 e 15 MPa \sqrt{m} , para as amostras sinterizadas via HPHT, o que condiz com a literatura;
5. A presença da fase intermediária Co₃W foi observada em quase todas as amostras. A fase W₂C foi observada em algumas amostras. Não foram encontradas as fases Co₃W₃C, Co₂C, Co₃C e inclusão de grafite, em qualquer amostra HPHT. Contudo a fase η Co₆W₆C foi identificada em todas as amostras sinterizadas convencionalmente, como era de se esperar (literatura);

6. As melhores condições de sinterização foram de 5GPa/1500°C/2min e 5GPa/1500°C/4min, pois apresentaram as melhores combinações de HV x K_{IC} ;
7. Para mesmas condições de pressão e tempo, em praticamente todos os casos, tem-se acréscimo nos valores das propriedades medidas com o aumento da temperatura;
8. A resistência ao desgaste (RA) das amostras sinterizadas via HPHT é muito superior a das amostras sinterizadas convencionalmente. Dentre as amostras HPHT, os valores de RA não variaram muito;
9. De acordo com as relações dureza x tenacidade à fratura x resistência à abrasão, a melhor condição de sinterização é a de 5GPa/1500°C/2min., com uso de VC/Cr₃C₂;
10. Os resultados do trabalho mostraram que é possível processar metal duro a partir de pós de WC nanométrico via HPHT com boas propriedades mecânicas. Contudo, estudos mais aprofundados devem ser conduzidos.

Capítulo 6: Sugestões para trabalhos futuros

A fim de contribuir para trabalhos futuros que possam vir a ser realizados nesta área de estudo, aqui são sugeridos alguns pontos a desenvolver:

1. Redução da granulometria do pó de Co para uma melhor distribuição em meio ao WC;
2. Redução no tempo da sinterização convencional para 4 minutos e sua comparação através das rampas de aquecimento e resfriamento com a sinterização HPHT em 4 minutos;
3. Análise da cinética de sinterização via altas pressões;
4. Realização da sinterização direta de WC nanométrico e a descrição do seu ciclo térmico completo;
5. Utilização de outros métodos da metalografia quantitativa para o cálculo do tamanho médio de partícula de WC e a espessura do filme de Co;
6. Produção de uma ferramenta de corte (como um *insert*) e testá-lo, frente aos *inserts* comerciais de WC/Co, bem como estudar a viabilidade técnica e econômica do uso de HPHT no processamento desta classe de material;

Referências Bibliográficas

Allibert, C.H. *Sintering Features of Cemented Carbides WC-Co Processed from Fine Powders*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 19 (2001) 53-61.

Arenas, F. J. et al, *Densification, Mechanical Properties and Wear Behavior of WC – VC – Co – Al Hardmetals*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 19 (2001) 381-387.

Arenas, F. J. et al, *Influence de VC on the Microestruure and Mechanical Properties of WC – Co Sintered Cemented Carbides*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 17 (1999) 91-97.

Ban, Z. G.; Shaw, L.L. *On the Reaction Sequence of WC-Co Formation Using an Integrated Mechanical and Thermal Activation Process*. Acta Mater. 49 (2001) 2933-2939.

Berger, S.; Porat, R.; Rosen R. *Nanocrystalline Materials: A study of WC – Based Hard Metals*. Progress in Materials Science, 42, (1997) 311- 320.

Bobrovnitcii, G. S., *Citação oral. Professor do Laboratório de Materiais Avançados – Setor de Materiais Super Duros, CCT-UENF (2005)*.

Bobrovnitcii, G. S., *Introdução à Tecnologia Industrial de Produção de Materiais Superduros*. Apostila. LAMAV-CCT-UENF (1998) 01-20.

Bolsaitis, P. *Materials for Use in High Pressure Equipament*. (1980) 1ed, Vol.1, Chapter 9, Nova York: Spain, I. L., Paauwe, J. (ed.), High Pressure Technology, 741p.

Borges, L.H.F.; Oliveira, H.C.P.; Guimarães, R.S; Kobayashi, T.; Filgueira, M. *Pressure aided Sintering of Ultrafine Powders of WC with Addition of Co*. In.: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, PTECH, Armação de Búzios, Brasil, (2007) p.1-6.

Brookes, K. J. A. *Half a Century of Hardmetals*. Metal Powder Reporter (1995) 22 – 28.

Bock, A. *Tungsten Carbide Powder Characterisation as a Tool for Product Development*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 21 (2003) 81-103.

Callister, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC, (2002) Quinta Edição p 361.

Cha, S.I.; Hong, S.H.; Kim, K.B. *Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders*. Mat. Sci. Eng. A351 (2003) 31-38.

Cha, S.I.; Hong, S.H.; Kim, K.B. *Mechanical Properties of WC-10Co Sintered from Nanocrystalline spray conversion Processed Powders*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 19 (2001) 397-403.

Conner, C. L. *Production and properties of high quality submicron tungsten carbide powders*. In: Proceedings of the 1998 international conference and exhibition on powder metallurgy and particulate materials. MPIF; (1999) p. 1.17-1.27.

Da Silva, A.G.P.; Schubert, W. D.; Lux, B. *The Role of Binder Phase in the WC-Co Sintering*. Materials Research, v. 4, n. 2, (2001) 59-62.

Durit [on line] Disponível em www.durit.com.br [capturado em 15 de setembro de 2006].

Escobar, J.A.G. et al. *Sintering of Hard Metal in Plasma Reactor: Maintenance of Carbon Content*. Proc. In.: Of the Third Int. Latin-American Conference on Powder Technology. (2001).

Exner, H.E. *Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. Rev. 4 (1979) 194.

Exner, H.E.; Fischmeister, H. *Structure of sintered WC-Co alloys*. Archiv Eisenhütten. n.s.v.37 (1966) 417-426.

Fang, Z.; Maheshwari, P.; Wang, X.; Sohn, H. Y.; Griffo, A.; Riley, R. *An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC-Co powders*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. (2005).

Frykholm, R.; Jansson, B.; Andrén, H. O. *The Influence of Carbon Content on Formation of Carbo-Nitride Free Surface Layers in Cemented Carbides*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 20 (2002) 345-353.

Garcia, A. et al. *Ensaio dos Materiais*. LTC Editora. (2000) 165 – 176.

German, RM. *Principles of Powder Metallurgy*. MPIF. New Jersey. (1992).

Gille, G.; Bredthauer, J.; Heinrich, W. *Advanced and New Grades of WC and Binder Powder – Their Properties and Application*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 18 (2000) 87-102.

Gille, G.; Szesny, B.; Dreyer, K.; Berg, H.; Shmidt, J.; Gestrich, T.; Leitner, G. *Submicron and Ultrafine Grained Hardmetals for microdrills and metal cutting inserts*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 20 (2002) 3-22.

Gomes, U.U. *Tecnologia dos Pós*. UFRN. (1995).

Gurland, J. *A study of effect of carbon content on the structure and properties of sintered WC-Co alloys*. Trans. Am. Inst. Met. Eng. 200 (1954) 285-290.

Hanyaloglu, C. et al. *Production and Indentation Analysis Of WC/Fe-Mn as an Alternative to Cobalt Bonded Hardmetals*. Materials Characterization. n.47 (2001) 315-322.

Hofmann, G. et al. *Proceedings of the 10th International Plansee Seminar*. Reutle, Innsbruck. vol. 2 (1984) 527-538.

Hugosson, H.W.; Engqvist, H. *The Connection Between the Electronic Structure and the Properties of Binderless Tungsten Carbides*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 21 (2003) 55-61.

Ingelstrom, N.; Nordberg, H. *The Fracture Toughness of Cemented Carbides*. Eng. Fract. Mech. 6 (1974) 597-606.

Jia, K.; Fischer, T. E.; Gallois, B. *Microstructure, Hardness and Toughness of Nanostructured and Conventional WC-Co Composites*. NanoStructured Materials. 10 (1998) 875-891.

Kammermeier, D. et al. *Pulvermetallurgie in Wissenschaft and Praxis*. Bd.16, Hrsg. H. K. Ob. (2000) 113-136.

Kear, B.H. et al. *Factors controlling decarburization in HVOF sprayed nano WC-Cohard coatings*. Scripta Materialia. 44 (2001) 1703-1707.

Lardner, E. et al. In: Ortner H, editor. *Proceedings of the 10th International Plansee Seminar*. Reutle, Innsbruck. vol.1 (1981) 549-579.

Laugier, M.T. *Palmqvist Cracking in WC-Co Composites*. J. Mater. Sci. Lett. 4 (1985) 207-210.

Lavergne, O.; Allibert, C.H. *Dissolution mechanism of WC in Co based liquids*. High Temp-High Pressures. 31(1999) 347- 355.

Lima, F.T.C.; Bobrovnitchii, G. S.; Filgueira, M. *Study of the Diamond 5%wt Cobalt Sintering under the HPHT Lowest Limit*. Materials Science Forum Vols. 498-499 (2005) 225-230.

Lin, C.; Kny, E.; Djuricic, B. *Microstructure and Properties of Ultrafine WC-0.6VC-10Co Hardmetals Densified by pressure-assisted Liquid Phase Sintering*. Journal of Alloys and Compounds 383 (2004) 98-102.

McColm, I.J. *Ceramic Science for Materials Technologists*. New York: Chapman and Hall. (1983). 321p.

Niihara, K. et al, *Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent ratios*. J. Mater. Scie. Lett. 1 (1982) 13 - 16.

North, B.; Pfouts, W.R.; Greenfield, M.S. *Pressure Sinter and HIP on Cemented carbides*. Metal Powder Report. PM Special Feature. (1991) 40-45.

Novikov, N. V.; Ivakhnenko S.A.; Katsay, M.Y. *Kinetics on diamond crystals growth at high static pressure*. New Diamond Science and Technology (1991) 71 – 81.

Onodera, A., *Octahedral-anvil high-pressure devices*. High Temperatures – High Pressures 19 (1987) 579 – 609.

Osipov, O.; Bobrovnitchii, G.; Filgueira, M. *Uma Contribuição ao Estudo da Sinterização de Estado Sólido do Diamante*. Cerâmica. 49 (2003) 151-157.

Parasiris, A.; Hartwig, K.T. *Consolidation of Advanced WC-Co Powders*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 18 (2000) 23-31.

Park, S.J.; Cowan, K.; Johnson, J.L.; German, R.M. *Grain size measurement methods and models for nanograined WC-Co*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. (2007).

Petersson, A. *Cemented carbide sintering: constitutive relations and microstructure evolution*. Dissertation. Royal Institute of Technology. Department of Materials Science and Engineering. (2004) Stockholm/Sweden. 37p.

Padilha, A.; Filho, F. *Técnicas de Análise Microestrutural*. São Paulo, Bisordi (1995).

Petersson, A.; Jansson, B.; Qvick, J.; Zackrisson, J. *M_6C Formation During Sintering of Cemented Carbides containing (Ti, W)C*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 22 (2004) 21-26.

Poehch M. H., Fischmeister H. F., *Deformation of Two-Phase Materials: A model Based on Strain Compatibility*. Acta Metall. Mater. 40 (1992) 487 – 94.

Rees, G.J.; Young, B. *Study of the factors controlling grain size in sintered hardmetal*, Powder metallurgy. n.14 v.27 (1971) 185-198.

Richter, V.; Ruthendorf, M.V. *On Hardness and Toughness of Ultrafine and Nanocrystalline Hard Materials*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 17 (1999) 141-152.

Rodrigues, M. F.; Bobrovnitchii, G. S.; Ramalho, A. M.; Filgueira, M. *Pressure Assisted WC-15%wt Co Sintering*. Materials Science Forum, 498-499 (2005) 231 – 237.

Rodrigues, M. F.; Bobrovnitchii, G. S.; Quintanilha, R.; Cândido, R.; Silva, G. Filgueira, M. *Sinterização da Liga WC/10Co Por Altas Pressões*. Revista Matéria, v.11, n. 3 (2006) 174-180.

Rodrigues, M. F. *Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC-10%pCo*, dissertação de mestrado da Universidade Estadual do Norte Fluminense, (2006) 99p.

Roebuck, B. *Terminology, Testing, Properties, Imaging and Models for Fine Grained Hardmetals*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 13 (1995) 265-279.

Romanova, N. et al. *Sintered Metal Carbides*. Mir Publishers. Moscow. (1972) 332p.

Rosa, L. G. et al, *Fracture Toughness of Solar-Sintered WC with Co Additive*. Ceramics International 28 (2002) 345–348.

Sánchez, J.M.; Ordóñez, A.; González, R. *HIP After Sintering of Ultrafine WC-Co Hardmetals*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 23 (2005) 193-198.

Schubert, W.D.; Neumeister, H.; Kinger, G.; Lux, B. *Hardness to Toughness Relationship of Fine Grained WC-Co Hardmetals*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 16 (1998) 133-142.

Schwarzkopf, P.; Kieffer, R. *Cemented carbides*. New York: MacMillan. (1986).

Scieszka S.F., Filipowicz, K. *An integrated testing method for cermet abrasion resistance and fracture toughness evaluation*. Wear 216 (1998) 202-212.

Scieszka, S.F. *The Wear Transition as Means for Hardmetals Fracture Toughness Evaluation*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 19 (2001) 101-108.

Shetty, D. K. et al. *Indentation Fracture of WC-Co Cermets*. J. Mater. Scie. 20 (1985) 1973 – 82.

Shi, X. L.; Shao, G. Q.; Duan, R. Z. Lin, H. H. *Mechanical Properties, Phases and Microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder*. Mat. Sci. Eng. A392 (2005) 335-339.

Shing, T. L. et al. *The Effect of Ruthenium Additions on the Hardness, Toughness and Grain Size of WC-Co*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 19 (2001) 41-44.

Spriggs, G. E. *A History of Fine Grained Hardmetal*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 13 (1995) 241 - 255.

Tavares, E.C.S. et al. *Mechanical Characterization Of Alumina-Doped Tungsten Carbide*. Proc. Of the Third Int. Latin-American Conference on Powder Technology. 2001.

Torres, Y. et al. *Fracture Toughness Evaluation of Hardmetals: Influence of Testing Procedure*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 19 (2001) 27 - 34.

Tweed, J. *Minimising density variations in hardmetal compacts*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 21 (2003) 81-103.

Tu, D. et al. *Tungsten carbide phase transformation during the plasma spray process*. J. Vasc. Sci. Technol. A3 6 (1995) 2479-2482.

Uniwidia [on line] Disponível em www.uniwidia.com.br [capturado em 23 de outubro de 2006].

Uhrenius, B. *Phase equilibria and the sintering of cemented carbides*. Int. Proc. of Powder Metallurgy World Congress. PM 94 Vol.2 Les Vlis: Les Editions de Physique (1994) 1443-1450.

Upadhyaya A.; Sarathy D.; Wagner G. *Advances in alloy design aspects of cemented carbides*. Materials and Design 22 (2001) 511-517.

Veprek, S. *"The Search for Novel, Superhard Materials"*. Journal Vacuum Science Technology, A 17 5 (1999) 2401-2420.

Viswanadham, R.K.; Venables, J.D. *A simple Method for Evaluating Cemented Carbides*. Metall. Trans. A. 8 (1977) 187-191.

Voigt, K.; Kipperer, K.; Pitonak, R. *Nano-Technology enters the Hardmetal Industry*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. 23 (2005) 143 - 145.

Xiong, Z.; Shao, G.; Yan, L. *Ultrafine Hardmetals prepared by WC-10wt.%Co Composite Powder*. Int. J. Ref. Met. & H. Mater. (2007).

Yu, L.G.; Khor, K. A.; Li, H.; Pay, K. C. *Restoring WC in plasma sprayed WC-Co coatings through spark plasma sintering (SPS)*. Svr. Coat. Technol. 182 (2004) 308-317.

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](#)