

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO
DESGASTE DE METAIS DUROS WC-Ni

Autor: Lívio de Carvalho Valeriano

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa

Itajubá, Março de 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO
DESGASTE DE METAIS DUROS WC-Ni

Curso: Doutorado em Materiais para
Engenharia

Área de Concentração: Metais

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia.

Autor: Lívio de Carvalho Valeriano

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni
Corrêa

Itajubá, Março de 2017.

MG – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO
DESGASTE DE METAIS DUROS WC-Ni

Autor: Lívio de Carvalho Valeriano

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa

Composição da Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Adriana Amaro Diacenco – NUPI - FEPI.

Prof^a. Dra. Amanda de Carvalho Pereira Moraes - FEPI.

Prof. Dr. Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva - IEM/UNIFEI.

Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves - IEM/UNIFEI.

Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa - IEM/UNIFEI – Orientador.

Dedicatória

A minha família e esposa Patricia de Cassia dos Reis Valeriano, com amor, gratidão, confiança e motivação foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de trabalhar em um ambiente acadêmico, de conhecer e aprender com os bons profissionais.

A meu orientador, Dr. Edmilson Otoni Corrêa pela dedicação, paciência, amizade e conhecimentos transmitidos durante a elaboração desse trabalho.

Ao pesquisador Marcos Antonio Ramírez Ramos e a Dr^a Carina Barros Mello do INPE.

Aos funcionários do Laboratório de Metalurgia e Materiais do IEM da UNIFEI: Antônio Benedito da Silva, Marcos Cirilo dos Santos e Jonas Mendes pela grande ajuda prestada.

Aos colegas da pós-graduação pelas conversas e momentos de descontração.

Aos meus pais, José e Maria, pelo apoio e incentivo.

À Patricia de Cassia dos Reis Valeriano pelo carinho, apoio, paciência e companheirismo que me ajudaram a realizar esse trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram neste trabalho.

Qualquer coisa que esteja fazendo, por menor que seja, é um passo à frente em seu progresso.

Tsai Chih Chung

Resumo

Valeriano, L. C. (2017), *Caracterização Microestrutural e Avaliação da Resistência ao Desgaste de Metais Duros WC-Ni*, Itajubá, 95 p. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Os metais duros são materiais compósitos metal-cerâmica que apresentam uma combinação única de elevada dureza e boa tenacidade à fratura, encontrando diversas aplicações de engenharia, tais como: ferramentas para usinagem, corte industrial, moldes, matrizes de conformação, indústrias de minério e de petróleo, componentes resistentes ao desgaste entre outras. O cobalto é o ligante mais utilizado na produção de metais duros convencionais, porém, fatores econômicos tem motivado a busca por novas alternativas visando à substituição total ou parcial do cobalto por outros elementos como fase ligante. O níquel, por pertencer ao mesmo grupo do cobalto e ter um preço menor, tem recebido grande atenção. Contudo, a substituição do cobalto pelo níquel resulta em uma diminuição da dureza e da resistência mecânica do metal duro resultante. Para superar essa deficiência, tem sido estudada a adição de elementos, como silício, alumínio, molibdênio e cromo, que promovam o endurecimento do níquel por solução sólida. O principal objetivo desse trabalho é a caracterização microestrutural e avaliação do desgaste dos metais duros 90% WC–10% Co, 90% WC–9,41% Ni–0,41% Si–0,18% C, 90% WC–9,5% Ni–0,5% Al, 90% WC–8% Ni–2% Mo₂C e 90% WC–8% Ni–2% Cr₃C₂, produzidos pela metalurgia do pó convencional, na qual os pós foram misturados por 80 horas e sinterizados a 1460°C. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), ensaios de microdureza Vickers e ensaios de desgaste. A densidade foi determinada pelo método de Arquimedes. As novas composições desenvolvidas de metais duros obtiveram microestruturas semelhantes às dos metais duros convencionais, WC-Co, mas os valores de microdureza Vickers medidos são inferiores. A composição de 90% WC–8% Ni–2% Cr₃C₂ apresentou a menor densidade relativa, mas teve a menor taxa de desgaste entre as composições com ligante de Ni.

Palavras-chave: metais duros, metalurgia do pó, ligante de Ni, ensaios de desgaste.

Abstract

Valeriano, L. C. (2017), *Microstructural Characterization and Evaluation of the Wear Resistance of Cemented Carbides WC-Ni*, Itajubá, 95 p. Ph.D. Thesis - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

The cemented carbides are composite materials that exhibit a unique combination of high hardness and good fracture toughness, having several engineering applications, such as tools for machining, cutting industry, molds, forming dies, ore and oil industries, wear resistant components among others. Cobalt is the binder conventionally used in the production of cemented carbides, but due to economic factors the possibility of complete or partial replacement of cobalt by other metals have been investigated. Since nickel belongs to the same group as cobalt and has relatively low price, it is considered to be an ideal alternative binder. However, Ni-WC alloy has the properties of hardness and strength lower than those observed in cemented carbide WC-Co. In order to overcome this deficiency, it has been studied the addition of elements such as silicon, aluminum, molybdenum and chromium, to promote strengthening of the WC-Ni alloys by using solid solution techniques. The aim of this work is microstructural characterization and evaluation of the wear of 90%WC–10%Co, 90%WC–9,41%Ni–0,41%Si–0,18%C, 90%WC–9,5%Ni–0,5%Al, 90%WC–8%Ni–2%Mo₂C e WC 8%Ni–2%Cr₃C₂ cemented carbides, obtained by conventional powder metallurgy. The powders was mixed for 80 hours and sintered at 1460°C. The sintered sample was characterized by the analysis in optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Vickers micro hardness tests and wear tests. The density was determined by the Archimedes method. The compositions of cemented carbides obtained microstructures similar to those of conventional cemented carbides, WC-Co, but Vickers microhardness values are lower. The composition of 90%WC–8%Ni–2%Cr₃C₂ showed the lowest relative density, but had the lowest wear rate among the compositions with Ni binder.

Keywords; cemented carbides, powder metallurgy, nickel binder, wear tests.

Sumário

Sumário	1
Lista de figuras	4
Lista de tabelas	7
Lista de símbolos e abreviaturas.....	8
1. Introdução.....	10
1.1 Considerações iniciais	10
1.2 Objetivos.....	12
2. Revisão bibliográfica.....	13
2.1 Metal duro	13
2.1.1 Histórico	14
2.1.2 Elementos constituintes do metal duro.....	14
2.1.2.1 Carbonetos	14
2.1.2.1.1 Carboneto de tungstênio - WC	17
2.1.2.1.2 WC-Co.....	17
2.1.2.2 Fase ligante	19
2.1.2.2.1 Cobalto	20
2.1.2.2.2 Níquel	21
2.1.2.2.3 Elementos de liga.....	25
2.2 Etapas de produção de metais duros.....	27
2.2.1 Sinterização de metais duros	29
2.2.1.1 Sinterização via fase sólida	30
2.2.1.2 Sinterização via fase líquida.....	31
2.3 Inibidores de crescimento de grão	34

2.3.1 Carboneto de molibdênio.....	35
2.3.2 Carboneto de cromo.....	36
2.4 Teor de carbono	36
2.5 Tamanho de grão	37
2.6 Propriedades do metal duro	37
2.7 Desgaste.....	38
2.7.1 Desgaste adesivo	40
2.7.2 Desgaste por fadiga	41
2.7.3 Desgaste corrosivo.....	42
2.7.4 Desgaste erosivo	43
2.7.5 Desgaste por deslizamento	44
2.7.6 Desgaste abrasivo	44
2.8 Coeficiente de fricção.....	47
2.9 Efeito dos constituintes microestruturais.....	48
3 Materiais e métodos.....	49
3.1 Seleção das ligas.....	49
3.2 Matérias-primas	49
3.2.1 Carboneto de tungstênio	49
3.2.2 Óxido de níquel	50
3.2.3 Siliceto de níquel	50
3.2.4 Nitreto de alumínio.....	50
3.2.5 Carboneto de silício	50
3.2.6 Carbono	50
3.2.7 Carboneto de molibdênio.....	51
3.2.8 Carboneto de cromo.....	51
3.3 Mistura/homogeneização.....	51

3.4 Compactação	51
3.5 Sinterização	51
3.6 Preparação das amostras	53
3.7 Caracterização microestrutural	53
3.8 Densidade	53
3.9 Microdureza Vickers	54
3.10 Ensaio de desgaste	55
3.10.1 Cálculo do desgaste	56
4 Resultados e Discussões	58
4.1 Caracterização microestrutural	58
4.1.1 Microscopia óptica	58
4.1.2 Difractometria de raios X (DRX).....	61
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
4.1.4 Microanálise por EDS	66
4.1.5 Densidade	69
4.1.6 Microdureza.....	71
4.2 Comportamento tribológico.....	73
4.2.1 Avaliação dos mecanismos de desgaste	78
5 Conclusões.....	85
6 Sugestões para trabalhos futuros	87
Bibliografia.....	88

Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama de fases WC-Co (TORRES e SCHAEFFER, 2009).....	18
Figura 2- Seção vertical do diagrama de fase W-C-Co, calculado 10%Co em peso (FERNANDES e SENOS, 2011).	24
Figura 3 - Seção vertical do diagrama de fase W-C-Ni, calculado 10%Ni em peso (FERNANDES e SENOS, 2011).	24
Figura 4 - Sistema binário Al-Ni (<i>ASM Handbook - Alloy Phase Diagrams, 1992</i>).	26
Figura 5 - Sistema binário Ni-Si (<i>ASM Handbook - Alloy Phase Diagrams, 1992</i>).	26
Figura 6 – Micrografia do metal duro WC-10% aço inoxidável AISI 304 L (SS) (FERNANDES, <i>et al.</i> , 2014)	30
Figura 7 - Energias interfaciais e ângulo de contato (LIU e GERMAN, 1996).....	31
Figura 8 - Dependência entre a molhabilidade e o ângulo de contato (Adaptado de: GERMAN, SURI e PARK, 2009).....	32
Figura 9 - Diagrama dos processos de desgaste em função do elemento interfacial e do tipo de movimento das interfaces (Adaptado de: RADI, <i>et al.</i> , 2007; SUSKI, 2004).....	40
Figura 10 – Modo de desgaste adesivo (RADI, SANTOS, <i>et al.</i> , 2007).....	41
Figura 11 – Aparência característica de superfícies desgastadas por adesão (SUSKI, 2004).....	41
Figura 12 – Modo de desgaste por fadiga (RADI, SANTOS, <i>et al.</i> , 2007).....	42
Figura 13 – Aparência característica da superfície desgastada por fadiga (SUSKI, 2004).....	42
Figura 14 – Modo de desgaste corrosivo (RADI, SANTOS, <i>et al.</i> , 2007).....	43
Figura 15 – Aparência característica da superfície desgastada reação triboquímica (SUSKI, 2004).	43
Figura 16 – Aparência característica da superfície desgastada por abrasão (SUSKI, 2004).....	44
Figura 17 - Representação esquemática de desgaste a dois e três-corpos (CORRÊA, 2005).	45
Figura 18 – Micrografias de interações entre abrasivos minerais e superfícies de aços (A) Microsulcamento, (B) Microcorte e (C) Microlascamento (SUSKI, 2004).....	47
Figura 19 - Ciclo de sinterização.....	52
Figura 20 - Tribômetro CSM-Instruments Pin-on-disk do LAP/INPE.	55
Figura 21 – Trilha de desgaste após ensaio pino sobre disco.....	56
Figura 22 - Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% Co, (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x.	58
Figura 23 - Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C), aumento de 200x, (b) aumento de 500x.....	59

Figura 24 – Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% ligante (95% Ni + 5% Al), (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x.....	59
Figura 25 – Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Mo ₂ C), (a)sem ataque, aumento de 1000x, (b) ataque com reagente de Murakami, aumento de 500x... 60	
Figura 26 – Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Cr ₃ C ₂), (a)sem ataque, aumento de 1000x, (b) ataque com reagente de Murakami, aumento de 500x... 60	
Figura 27 - Difratoograma de raios X (DRX) dos metais duros estudados.....	62
Figura 28 - Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% Co, (a) elétrons secundários, aumento de 3000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 5000x.	63
Figura 29 – Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C), (a) elétrons secundários, aumento de 5000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x.....	64
Figura 30 - Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% ligante (95% Ni + 5% Al), (a) elétrons secundários, aumento de 2000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x.....	65
Figura 31 – Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Mo ₂ C), (a) elétrons secundários, aumento de 5000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x. 66	
Figura 32 – Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Cr ₃ C ₂), (a) elétrons secundários, aumento de 3000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x 66	
Figura 33 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro 90% WC – 10% Co.....	67
Figura 34 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro 90% WC – 10% ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C).....	67
Figura 35 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro 90% WC – 10% ligante (95% Ni + 5% Al).	68
Figura 36 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20% Mo ₂ C).....	68
Figura 37 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Cr ₃ C ₂).....	69
Figura 38 – Coeficiente de atrito em função do número de voltas.....	74
Figura 39 – Coeficiente de atrito em função do número de voltas dos metais duros NiSi, NiAl e NiMo.	75
Figura 40 – Coeficiente de atrito em função do número de voltas dos metais duros de Co eNi Cr.	76
Figura 41 – Volume de desgaste para 20.000 voltas para os metais duros.	77
Figura 42 – Taxa de desgaste para 20.000 voltas para os metais duros.	78

Figura 43 – Micrografias (MEV) da trilha de desgaste do metal duro de ligante de Co. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.....	78
Figura 44 – Micrografia (MEV) da trilha de desgaste do metal duro de ligante de NiSi. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.....	79
Figura 45 – Micrografia (MEV) da trilha de desgaste do metal duro de ligante de NiAl. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.....	79
Figura 46–Micrografia (MEV) da trilha de desgaste do metal duro de ligante de NiMo. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.....	79
Figura 47 – Micrografia (MEV) da trilha de desgaste do metal duro de ligante NiCr. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.	80
Figura 48 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% Co. Elétrons retro-espalhados, (a) aumento de 1000x. (b), (c), (d) aumento de 5000x.	81
Figura 49 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C). Elétrons retro-espalhados, (a) aumento de 2000x. (b) aumento de 5000x.....	81
Figura 50 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% ligante (95% Ni + 5% Al). Elétrons retro-espalhados, (a) aumento de 2000x. (b) aumento de 5000x.	83
Figura 51 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Mo ₂ C). Elétrons retro-espalhados, (a), (b) aumento de 5000x.	83
Figura 52 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Cr ₃ C ₂). Elétrons retro-espalhados, (a) aumento de 5000x. (b) aumento de 10000x.	84

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades de alguns carbonetos de metal duro (SANTOS, 1990).....	15
Tabela 2 – Solubilidade de vários carbonetos no Co, Ni e Fe à 1250°C (SANTOS, 1990).	21
Tabela 3 – Composição dos metais duros estudados	49
Tabela 4 - Densidade aparente e densidade relativa dos metais duros.....	69
Tabela 5 - Microdureza Vickers, obtidas para os metais duros.....	71

Lista de símbolos e abreviaturas

Å	Angstrom
AlN	Nitreto de alumínio
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
DRX	Difração de Raios X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de raios X por dispersão de energia)
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta
HIP	Hot isostatic pressing (Prensagem isostática a quente)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
P.A.	Para análise
%	Porcentagem
Cr ₃ C ₂	Carbeto de cromo
g/cm ³	Unidade de volume
HV	Unidade dureza Vickers
K	Kelvin
kg	Quilograma
kgf	Quilograma – força
LAP/INPE Espaciais	Laboratório Associado de Plasma / Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Mo ₂ C	Carbeto de molibdênio
MPa	Mega Pascal

N	Newton
NiO	Óxido de níquel
NiSi	Siliceto de níquel
SiC	Carbeto de silício
TaC	Carbeto de tântalo
TiC	Carbeto de titânio
WC	Carbeto de tungstênio
η	Fase eta
θ	Ângulo de contato
γ_{SL}	Energia superficial sólido-vapor
γ_{SL}	Energia superficial sólido-líquido
γ_{LV}	Energia superficial líquido-vapor
λ	Comprimento de onda
μm	Micrometro
ρ_T	Densidade teórica
2θ	Ângulos de incidência (DRX)
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius

1. Introdução

1.1 Considerações iniciais

Em diversos ramos industriais, o desgaste abrasivo é, na maioria das vezes, o principal responsável por danos em equipamentos. Estes danos, ainda que não catastróficos, reduzem consideravelmente a eficiência operacional de um equipamento provocando um aumento das perdas de energia, do consumo de óleo e das taxas de substituição e/ou recuperação de componentes (SUSKI, 2004).

Diversas pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento e fabricação de ligas resistentes ao desgaste abrasivo tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas, aumentando assim a vida útil dos componentes sujeitos a condições abrasivas severas. Os compósitos metal-cerâmica, denominados “metais duros”, ocupam posição de destaque uma vez que estes apresentam uma excelente combinação de dureza a quente, resistência e tenacidade aliado a um relativo baixo custo.

Os metais duros mais utilizados na indústria são formados principalmente pelo cobalto (fase ligante) e por partículas de carboneto de tungstênio (fase dura). No entanto, a escassez de cobalto aliada à baixa resistência à corrosão e baixa tenacidade destes metais duros convencionais WC-Co restringem a sua utilização em muitas aplicações.

Por esta razão, metais duros sem cobalto têm sido desenvolvidos por diversos pesquisadores em um esforço para encontrar um ligante que substitua o cobalto e produza uma melhoria nas propriedades de tenacidade, resistência à corrosão e resistência ao desgaste (HAYALOGLU, *et al.*, 2001).

Dentre os metais investigados, o níquel tem se mostrado o mais adequado para substituir o cobalto como fase ligante. No entanto, como este elemento, na etapa de sinterização, dissolve quantidades menores de tungstênio e carbono do que o cobalto durante o resfriamento, a liga Ni-W-C apresenta as propriedades de dureza e resistência mecânica inferiores às verificadas no metal duro WC-Co. Para melhorar essas propriedades, propõe-se basicamente, adicionar ao níquel outros elementos de liga que, somados ao W e C, venham a produzir o efeito desejado de melhoria das propriedades

mencionadas acima (PENRICE, 1987; ALMOND e ROEBUCK, 1988; TRACEY, 1992).

Com base nas ligas de metal duro com ligante de Ni desenvolvidas por SANTOS (1990) foram escolhidas as seguintes composições Ni + 4,1% Si, Ni + 5% Al, Ni + 20% Mo e Ni + 20% Cr para a fase ligante. Essas composições apresentaram propriedades de dureza e resistência à ruptura por flexão comparáveis aos metais duros WC-Co, além de uma microestrutura com um livre caminho médio da fase ligante muito regular e uma baixa porosidade residual.

1.2 Objetivos

Desenvolver metais duros com ligante de níquel processados via metalurgia do pó;

Avaliar a resistência ao desgaste de metais duros WC-Ni e comparar com os metais duros convencionais, WC-Co;

Fazer uma correlação entre a resistência ao desgaste destas ligas e as suas microestruturas;

Caracterizar microestruturalmente a superfície dos metais duros após os ensaios de desgaste;

Avaliar os mecanismos de desgaste presentes.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Metal duro

O metal duro é um material compósito (cerâmico-metal), constituído por uma fase dura de carbeto de tungstênio (WC) embebido em uma fase ligante tenaz, a qual pode ser cobalto, níquel ou ferro (CHA E HONG 2003; BONNY, *et al.*, 2010; SANTOS E FILGUEIRA, 2012a; MELO, *et al.*, 2013).

A formação do metal duro ocorre através da sinterização via fase líquida do pó de carbeto de tungstênio com o pó do ligante, entre 1300°C e 1700°C, na qual o ligante difunde-se pela estrutura atingindo a homogeneidade e densidade desejada (TAHERI-NASSAJ e MIRHOSSEINI, 2003; SANTOS e FILGUEIRA, 2012 b).

Dentre estas aplicações podem-se destacar as ferramentas para usinagem, corte industrial, moldes, matrizes de conformação, indústrias de minério e de petróleo e componentes resistentes ao desgaste (SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010; TORRES e SHAEFFER, 2010; SANTOS e FILGUEIRA, 2012 a; KAI-HUA, *et al.*, 2013; REN, *et al.*, 2013), e mais recentemente, como eletrodos catalisadores em células combustíveis e revestimentos para componentes aeroespaciais, devido à suas excelentes propriedades como alta resistência à corrosão, e baixo coeficiente de expansão térmica, elevada resistência à compressão, além de boa condutividade elétrica e térmica (TAHERI-NASSAJ e MIRHOSSEINI, 2003; KIM, *et al.*, 2006; TORRES e SCHAEFFER, 2008; BONNY, 2010; CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010; SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010; RONG, *et al.*, 2011; FERNANDES e SENOS, 2011).

O atual desenvolvimento na área de materiais duros está principalmente relacionado: (i) ao fornecimento matérias primas e sua escassez, resultado dos altos preços, como é o caso de Co, (ii) a outros fatores econômicos; (iii) à economia de energia e (iv) à crescente demanda por materiais especiais com propriedades definidas e otimizadas. Além dessas exigências quanto aos aspectos econômicos e tecnológicos, outro item muito importante, relacionado com a saúde, visa à substituição do ligante de Co tradicional, sendo que, a inalação crônica dessas partículas pode causar uma doença pulmonar (KIM, *et al.*, 2006; GUO, *et al.*, 2008a; SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010; RONG, *et al.*, 2011; FERNANDES e SENOS, 2011).

O metal duro à base de níquel é considerado como uma substituição adequada ao metal duro de cobalto para essas aplicações. No entanto, verificou-se que, com a mesma fração de ligante o metal duro de WC- Ni apresenta propriedades mecânicas inferiores ao seu metal duro homólogo de Co (SANTOS, 1990; GUO, *et al.*, 2008b; SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010; RONG, *et al.*, 2011; RONG, *et al.*, 2012; REN, *et al.*, 2013) isso porque na etapa de sinterização, o Ni dissolve quantidades menores de W e C do que o cobalto durante o resfriamento.

2.1.1 Histórico

Carbeto de tungstênio foi descoberto por Henri Moissan em 1893 quando pesquisava um método de fabricação de diamantes sintéticos. Moissan descobriu que a dureza do WC é comparável com a do diamante. Este material, no entanto mostrou-se tão frágil que seu uso comercial foi limitado. Posteriormente, pesquisas feitas nos anos 20 por Karl Schröter focaram em promover tenacidade, sendo ainda realizadas contribuições significantes para o desenvolvimento de carbeto cementados. Empregando cobalto (Co) como material ligante, Schröter desenvolveu um processo de compactação e sinterização para metal duro (WC-Co) que é amplamente usado na produção de compostos de WC-Co (TORRES e SCHAEFFER, 2008; MILHEIRO, 2006; RODRIGUES, MARTINS e SCHAEFFER, 2009).

2.1.2 Elementos constituintes do metal duro

O metal duro é formado por partículas de carbonetos de alta dureza e resistência à abrasão (WC, TiC, etc) ligadas entre si por uma fase ligante que confere tenacidade ao conjunto, suas propriedades podem ser facilmente alteradas e ajustadas à aplicação pretendida, pela simples variação dessas fases (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990a; SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010).

2.1.2.1 Carbonetos

O termo carboneto é aplicado apenas a compostos formados por carbono e elementos de inferior ou igual eletronegatividade (MARQUES, 2010).

Segundo Upadhyaya, 2001 e Marques, 2010 metais de transição de carbonetos refratários (grupo IV-VIA) têm várias características importantes em comum, como:

- As suas estruturas intersticiais conduzem a uma combinação metálica, covalente e ligações iônicas;
- São essencialmente fases não-estequiométricas , e ordenação dos átomos de carbono é comum;
- Combinam as propriedades físicas das cerâmicas e as propriedades eletrônicas dos metais, ou seja, combinam alta dureza e resistência, com alta condutividade térmica e elétrica;
- Possuem elevada temperatura de fusão, geralmente acima de 1800°C;
- Possuem uma elevada estabilidade térmica, física e química.

A Tabela 1 apresenta as propriedades de alguns carbonetos empregados na produção de metal duro. Entre os carbonetos apresentados o WC destaca-se por ter o maior valor de densidade, entre todos.

Tabela 1 – Propriedades de alguns carbonetos de metal duro (SANTOS, 1990).

Carboneto	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm³)	Microdureza Vickers (HV)
WC	2600	15,7	2080
TiC	3160	4,9	3200
TaC	3780	14,5	1787
NbC	3500	7,8	2400
Cr ₃ C ₂	1895	6,7	2280
Mo ₂ C	2400	9,2	1950
VC	2830	5,4	2944
HfC	3890	12,7	2700
ZrC	3530	6,9	2560
SiC	2200	3,2	-----
B ₄ C	2450	2,5	-----

As características atômicas importantes na formação de carbonetos são a diferença de eletronegatividades entre o carbono e o outro elemento, o raio atômico dos elementos constituintes e as características de ligação dos átomos (FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010).

Os carbonetos podem ser classificados em quatro categorias que são geralmente identificadas como:

a) Carbonetos intersticiais (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) – a diferença na eletronegatividade entre os dois elementos que constituem estes carbonetos é grande. O átomo de carbono tem um tamanho muito inferior ao outro átomo. A ligação é parcialmente covalente e iônica, mas principalmente metálica (FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010);

b) Carbonetos covalentes (B,Si) – possuem uma diferença pequena na eletronegatividade entre os dois elementos. O átomo de carbono é apenas ligeiramente inferior ao outro átomo e a ligação é essencialmente covalente (FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010);

c) Carbonetos intermediários (formados pelos metais de transição dos grupos VIIA e VIII) – têm um raio atômico muito pequeno para acomodar o átomo de carbono em posições intersticiais, sem uma severa distorção da rede. Estes carbonetos normalmente não são quimicamente estáveis (FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010);

d) Carbonetos salinos (formados pelos elementos do grupo IA, IIA e IIIA) – são constituídos por carbono e pelos elementos mais eletropositivos encontrados nos grupos I, II e III, à esquerda da tabela periódica. Apresentam uma diferença de eletronegatividade, de aproximadamente dois ou mais, que corresponde a uma ligação atômica que é, pelo menos, 50% iônica (FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010).

Os carbonetos de metais de transição são formados pela incorporação de átomos de carbono à rede cristalina de metais de transição. O átomo de carbono possui raio atômico muito menor do que os metais de transição, permitindo a sua localização nos interstícios octaédricos da rede cristalina destes metais. Os principais exemplos destes carbonetos são WC, TiC, TaC, MoC e NbC. Esses materiais possuem tanto propriedades metálicas (condutividade térmica, condutividade elétrica) quanto cerâmicas (alta temperatura de fusão, dureza, resistência mecânica). Assim, possuem elevada dureza e

resistência mecânica e ao mesmo tempo são bons condutores de calor e eletricidade (MILHEIRO, 2006).

Os sistemas de carbonetos Cr, Mo e W têm composição, cristalografia e ligação atômica semelhantes, sendo as suas propriedades e características também similares (FERNANDES, 2002).

2.1.2.1.1 Carboneto de tungstênio - WC

O carboneto de tungstênio (WC) é o carboneto mais utilizado em metais duros, além de ser o mais barato, este carboneto apresenta elevada temperatura de fusão (2800°C), elevado módulo de elasticidade, baixo coeficiente de expansão térmica e elevada dureza, que se mantém relativamente estável até 1.000°C. Em decorrência da estabilidade térmica e dos elevados valores de propriedades mecânicas, o WC é largamente utilizado na produção de materiais compósitos para aplicações que necessitam de elevada resistência ao desgaste, como ferramentas de usinagem e de corte, matrizes de conformação mecânica, rolamentos, selos mecânicos, contatos elétricos, brocas de mineração, componentes e recobrimentos (coatings) resistentes ao desgaste (TAHERI-NASSAJ e MIRHOSSEINI, 2003; KIM, *et al.*, 2006; YBARRA, *et al.*, 2008; YBARRA, *et al.*, 2009; SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010).

A estrutura rígida dos carbonetos a base de WC e sua habilidade de manter a superfície lisa ao longo de uma ampla variação de parâmetros de contato são amplamente exploradas, para aplicações diversas tais como: moldes e/ou ferramentas de corte e para deformação de materiais, componentes estruturais, peças de mineração e moldes de prensas, brocas em miniatura para placas de circuitos integrados impressos ou brocas de rocha, rolamentos e selos mecânicos para ambiente marinho, e peças de desgaste com rigorosos requisitos. Muitas destas aplicações geralmente são expostas a condições de desgaste seco (BONNY, 2010).

2.1.2.1.2 WC-Co

A Figura 1 mostra um diagrama pseudo-binário do WC-Co, este sistema tem uma reação eutética ternária em 1245°C, onde o cobalto é fundido e difunde entre os grãos de carbeto de tungstênio, isto envolve uma contração linear de 25 a 30% atingindo

a e densidade desejadas (TORRES e SCHAEFFER, 2009; SANTOS e FILGUEIRA, 2012 b).

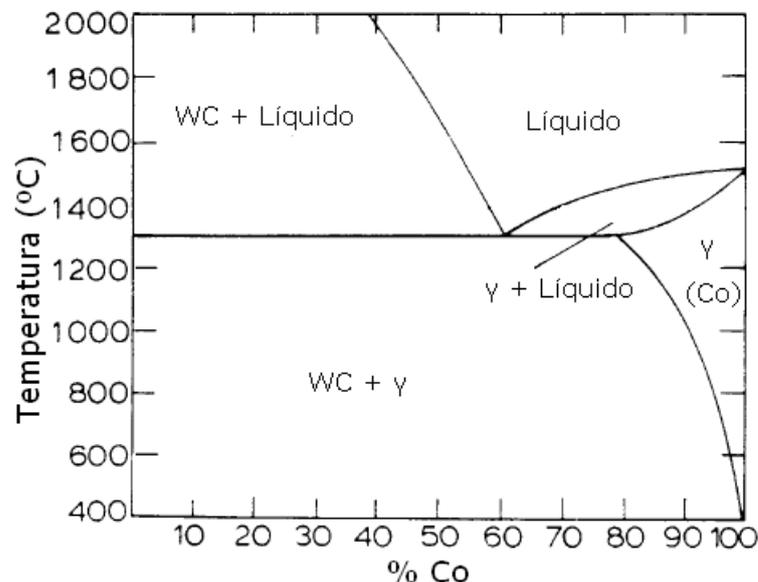


Figura 1 - Diagrama de fases WC-Co (TORRES e SCHAEFFER, 2009).

Metais duros de WC-Co são amplamente utilizados em muitas aplicações industriais, tais como: usinagem de alta velocidade, perfuração, mineração, para trabalhar madeira, corte, moldagem e ferramentas de corte, e também para aplicações de resistência ao desgaste porque apresentam uma combinação única de elevada resistência, elevada dureza, elevada tenacidade e módulo de elasticidade moderado (ESPINOSA, BONACHE e SALVADOR, 2011; SUN, 2011).

Hoje em dia mais de 90% de todos os metais duros de WC utilizam o Co como ligante metálico, com teores compreendidos entre 3 e 30% em peso. A superioridade evidente de cobalto, em relação aos outros ligantes, está relacionada à sua melhor característica de cominuição na moagem, molhabilidade superior para WC, alta solubilidade de WC em cobalto na temperatura de sinterização e excelentes propriedades (RODRIGUES, *et al.*, 2006; FERNANDES e SENOS, 2011).

O percentual de cobalto está diretamente relacionado com as propriedades finais do metal duro que se deseja obter, de forma que quanto maior a quantidade desse elemento no material, menor sua dureza e maior sua tenacidade à fratura. A maior presença de cobalto no metal duro diminui as propriedades relacionadas à fase cerâmica

e aumenta as propriedades relacionadas à fase metálica (TORRES e SCHAEFFER, 2008).

2.1.2.2 Fase ligante

A finalidade da adição de ligantes, normalmente metálicos, é obter materiais com propriedades mecânicas superiores e favorecer a densificação do compósito (FERNANDES, 2002).

As propriedades dos metais duros dependem das propriedades de seus componentes e da interação destes após o processo de sinterização. A fase ligante tem ação aglomerante das partículas de carboneto, o que confere ao metal duro um bom nível de tenacidade. Essa fase é contínua e durante a sinterização é enriquecida por átomos de fases duras, pelo fenômeno da difusão, formando uma solução sólida com propriedades muito melhores que o ligante puro. Desta forma a solubilidade do metal ligante é de suma importância para se alcançar as propriedades desejadas (SANTOS, 1990; SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b).

O ligante metálico adicionado ao WC deve molhar o carboneto durante a sinterização em fase líquida, ter solubilidade tanto para o W como para o C e molhar o WC, formar uma fase líquida com o W e o C a temperaturas não muito elevadas e apresentar um comportamento dúctil, além de ter a maior diferença possível de temperatura entre o eutético e o ponto de fusão do WC. Além disso, sua composição deve evitar a formação de carbono livre (grafite) ou carbonetos mistos tipo (M_6C) (FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010).

As principais características desejadas da fase ligante são: baixo custo, boa dureza a frio, plasticidade, alta resistência ao desgaste, ponto ou intervalo de fusão compatível com as temperaturas de sinterização, possibilidade de ser transformada em pó bem fino, alta molhabilidade no estado líquido (ângulo de molhabilidade próximo de zero nas temperaturas de sinterização), baixas tensões superficiais do líquido na temperatura de sinterização, possibilidade de endurecimento por solução sólida, não exibir transformações de fase devido à variação de composição química que degradem as suas propriedades (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b).

Alguns aspectos importantes relacionados às interações entre a fase ligante e a fase dura são apresentados ao seguir:

➤ **Molhabilidade:** A molhabilidade da fase líquida formada durante a sinterização deve ser excelente para garantir a densificação e obter a microestrutura desejada. Para que o ângulo de molhabilidade fique bem definido são necessários aproximadamente 5 a 10 minutos, quando o limite de solubilidade da fase ligante é atingido. Se a composição química for alterada o ângulo de molhabilidade sofre uma pequena redução (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b).

➤ **Solubilidade:** A solubilidade do W no Co é fortemente dependente do teor de carbono, mas também sofre influência da velocidade de resfriamento e pureza. O Cr e o Al podem se dissolver em níveis apreciáveis no cobalto, o que causa um endurecimento por solução sólida e uma diminuição da resistência à ruptura por flexão (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b).

➤ **Livre caminho médio:** A espessura do filme da fase ligante, entre partículas de WC, depende da percentagem volumétrica da fase ligante e da granulometria média do WC. Um livre caminho médio grande leva a uma resistência à compressão e dureza menores (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b).

Quanto maior o percentual de fase ligante (mantida a granulometria da fase dura), mas espessas são as camadas da fase ligante, sendo assim o metal duro pode suportar uma deformação maior, aliviando a concentração de tensões pelo aparecimento de microdeformações plásticas localizadas. Isto é válido até certo valor de espessura dessa camada (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b).

2.1.2.2.1 Cobalto

Os depósitos minerais de Co estão em áreas de difícil acesso, sendo 58% do cobalto encontrado em reservas na África Central e 21% na Europa Oriental e similarmente, 38% do tungstênio está na China e 31% na Europa Oriental (FERNANDES, 2002).

Existem duas transformações alotrópicas no cobalto, uma na forma hexagonal compacta, ϵ , estável em temperaturas abaixo de aproximadamente 400°C, e a forma

cúbica de face centrada, α , estável a temperaturas mais elevadas (UPADHYAYA, 2001).

O cobalto pode manter em solução sólida altos teores de W em sua estrutura, o que possibilita a sinterização em temperaturas menores. Detém ótima molhabilidade e altos valores de tensão superficial na interface líquido/carboneto (SANTOS, 1990). A Tabela 2 relaciona a solubilidade de vários carbonetos à 1250°C quando associados aos metais cobalto, níquel e ferro.

Tabela 2 – Solubilidade de vários carbonetos no Co, Ni e Fe a 1250°C (SANTOS, 1990).

Carboneto	Cobalto (% em peso)	Níquel (% em peso)	Ferro (% em peso)
WC	22	12	7
TiC	1	5	0,5
TiC + WC(1:1)	2	5	0,5
TaC	3	5	0,5
NbC	5	3	1
Mo ₂ C	13	8	5
VC	6	7	3
Cr ₃ C ₂	12	12	8

As propriedades finais da fase ligante serão obtidas pela solução sólida formada no processo de sinterização.

A solubilidade do WC em Co é alta, mas também varia fortemente dependendo da temperatura. A solubilidade do tungstênio à temperatura ambiente foi avaliada em 3,5% em peso no ligante de cobalto. A solubilidade de cobalto em carboneto de tungstênio é muito pequena e pode ser desprezada (FERNANDES e SENOS, 2011).

2.1.2.2 Níquel

Entre todas as novas fases ligantes investigadas, o níquel é um candidato promissor, não só devido ao seu preço relativamente menor, mas também devido ao seu desempenho muito melhor na resistência à oxidação e à corrosão em comparação com metais duros com ligante de Co (KAI-HUA, *et al.*, 2013). Sua estrutura e propriedades são semelhantes e o parâmetro de rede CFC do níquel é ligeiramente menor do que o

CFC do cobalto. As principais diferenças são (i) a estrutura CFC cobalto é metastável e pode transformar em HC (ii) cobalto é ferromagnético (FERNANDES, 2002); (FERNANDES e SENOS, 2011).

O uso do níquel como ligante ainda é pequeno, restrito a aplicações especializadas, nas quais se requer a resistência às trincas de origem térmica ou a resistência à corrosão/oxidação (GUO, *et al.*, 2008b).

Os metais duros a base de níquel são utilizadas em quantidades muito significativas em aplicações de desgaste. Em primeiro lugar, existe uma melhora na resistência à erosão por ataque químico em ambientes úmidos em relação ao Co. Em segundo lugar, como o ligante é mais dúctil, a perda de grãos de WC por extrusão é reduzida, para substituir o ligante erodido entre grãos de WC. Isso evita que a exposição precoce dos grãos de WC com consequente perda por rasgamento para fora do ligante (PENRICE, 1987).

Níquel, ao contrário de cobalto, não apresenta transformação alotrópica cúbica de face centrada (CFC) para hexagonal compacta (HC). Ele mantém a sua estrutura de CFC em todas as temperaturas inferiores à *solidus*. Na prática, a densificação completa de ligas de níquel é mais difícil de ser alcançada, em parte, pela baixa força motriz no estágio de sinterização associado à baixa energia de absorção na moagem (PENRICE, 1987; MARQUES, 2010).

A dureza do metal duro com ligante de Ni é menor do que com ligante de Co, devido à elevada plasticidade e a ausência da transição de fases β - α no ligante de Ni, e as propriedades inferiores restringem a aplicação do ligante de Ni. Portanto, é necessário melhorar a propriedades mecânicas do metal duro com ligante de Ni (PENRICE, 1987; GUO, *et al.*, 2008b).

O uso do níquel puro resulta em um metal duro de baixas propriedades tendo em vista que a solubilidade de elementos dos carbonetos no mesmo é restrita. Esta restrição é fortemente influenciada pelo teor de carbono somado ao fato de que o endurecimento da fase ligante é insuficiente. Tal fato sugere o uso de elementos de liga que em solução sólida com o níquel provocam um endurecimento adequado sem prejudicar a interação entre este e a fase dura (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b).

Apesar do ponto de fusão de níquel ser menor, 1453°C, que o do cobalto, 1495°C, para obter densificação satisfatória é necessário trabalhar com tempo e temperatura sinterização maiores do que os usados nos metais duros com ligante de Co, pois a temperatura do eutético ternário formado pela liga de Ni é superior (1342°C), quando comparada com a do eutético formado pelo cobalto com o tungstênio e o carbono (1280°C). As altas temperaturas e os longos tempos de sinterização para a densificação do WC-Ni, resultam no aumento do teor de carbono, proveniente dos fornos de vácuo com cadinhos de grafite e conseqüentemente, na precipitação de grafita. Isto pode, é claro, ser minimizado através da preparação dos pós com menor teor de carbono do que o normal. Diminuir o teor de carbono tem o efeito de permitir que mais tungstênio entre em solução no níquel e, por sua vez, reduza a quantidade de fase líquida formada, devido ao aumento da temperatura de fusão da liga de níquel-tungstênio. A alta pressão de vapor do níquel (dez vezes maior que a do cobalto) na temperatura de sinterização também provoca uma perda considerável de ligante de níquel e é, portanto, necessário um controle na pressão de trabalho. A perda de níquel na prática tem sido relatada como sendo de 10% em peso ou mais nas temperaturas de sinterização (PENRICE, 1987; FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010; FERNANDES e SENOS, 2011).

Comparando-se a seção correspondente W-C-Co da Figura 2, com o diagrama de fase de W-C-Ni da Figura 3, é possível examinar as conseqüências de uma substituição completa do Co por Ni. A largura da região WC/CFC permanece essencialmente inalterada, mas nota-se um apreciável aumento nas temperaturas de equilíbrio dos pontos eutético e peritético (FERNANDES e SENOS, 2011).

A solubilidade do tungstênio à temperatura ambiente está por volta de 5,4% no ligante de níquel e de 3,5% no ligante de cobalto. As solubilidades para temperaturas ligeiramente inferiores às temperaturas eutéticas, são aproximadamente três vezes as da temperatura ambiente. As solubilidades de W e C na fase líquida do sistema ternário W-C-Ni são respectivamente 5,0% e 2,0% em peso, a 1350°C (FERNANDES, 2002; FERNANDES e SENOS, 2011).

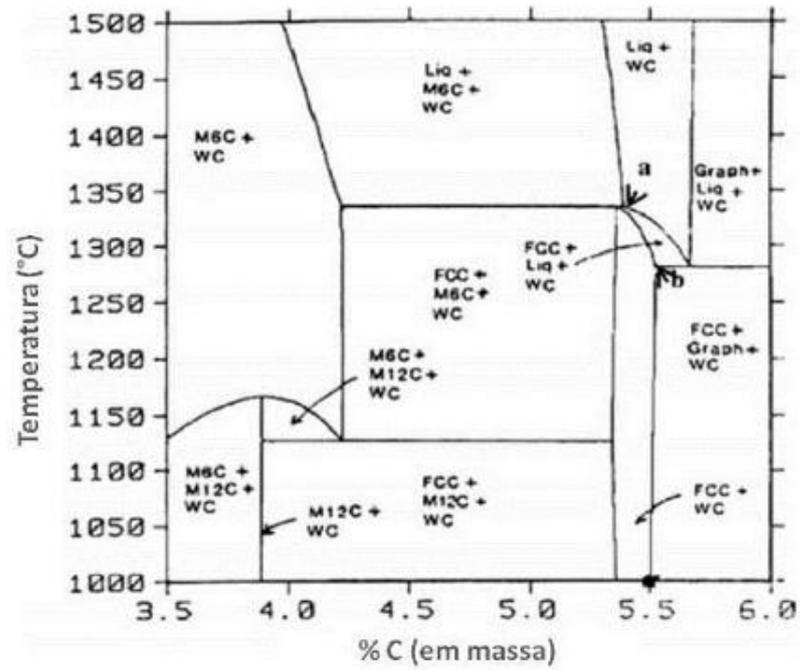


Figura 2- Seção vertical do diagrama de fase W-C-Co, calculado 10%Co em peso (FERNANDES e SENOS, 2011).

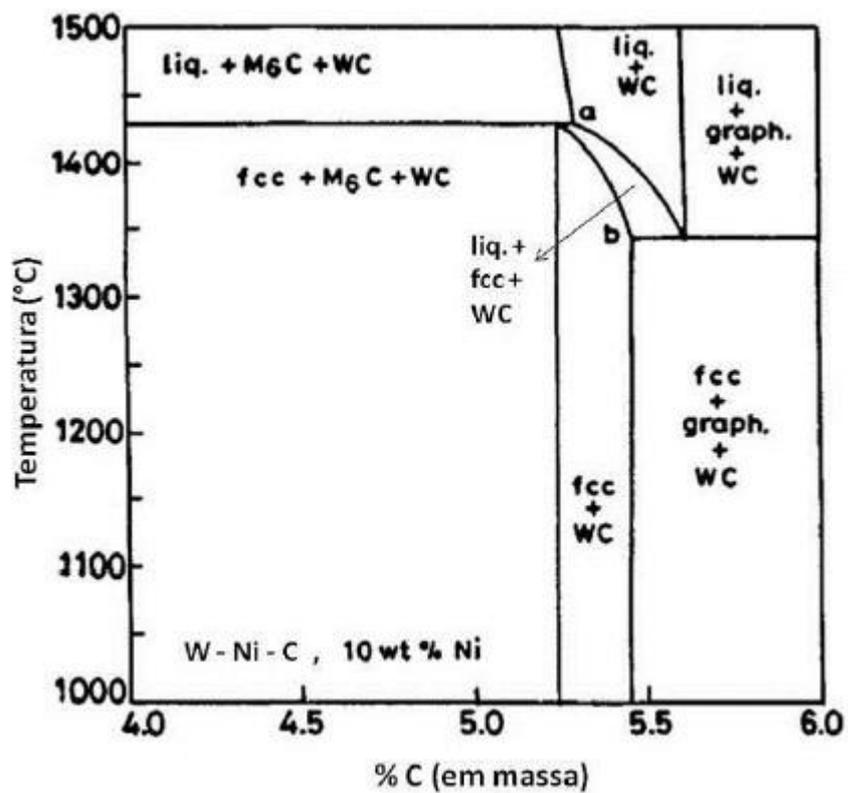


Figura 3 - Seção vertical do diagrama de fase W-C-Ni, calculado 10%Ni em peso (FERNANDES e SENOS, 2011).

Comparando o ligante Ni com o de Co, o Ni devido à sua estrutura CFC tem uma baixa capacidade de molhabilidade nos carbonetos durante a baixas temperatura de sinterização, sendo prejudicial para o espalhamento da fase ligante durante a sinterização. As partículas de Ni são susceptíveis a deformação e aglomeração durante a moagem, o que incentiva a formação de poros durante a sinterização, portanto é, prejudicial para a densidade relativa das amostras sinterizadas. Uma vez que os metais duros são fabricados por metalurgia do pó, a fase líquida é formada durante o aquecimento e a união das partículas conta com a formação deste líquido. Assim, a formação e o fluxo da fase líquida são fatores-chave que influenciam na microestrutura de metais duros com base em WC. O uso de inibidores de crescimento de grãos em WC-Ni causa um refinamento na microestrutura, e esta microestrutura refinada também seria contrária ao fluxo de líquido agravando a formação de poros durante a sinterização (RONG, PENG, *et al.*, 2011; RONG, PENG, *et al.*, 2012).

O aumento do teor de ligante de níquel aumenta resistência à flexão. Isto pode ser explicado porque o aumento do ligante de níquel resulta no aumento do livre caminho médio do ligante e diminuiu porosidade nas amostras (TAHERI-NASSAJ e MIRHOSSEINI, 2003).

2.1.2.2.3 Elementos de liga

A Figura 4 apresenta o sistema binário Al-Ni e a Figura 5 apresenta o sistema binário Ni-Si, a partir desses diagramas é possível concluir que o Al e Si são solúveis em Ni até teores de 5% em peso. Devido à diferença dos raios atômicos desses elementos acredita-se que ocorrerá o endurecimento do Ni (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990a).

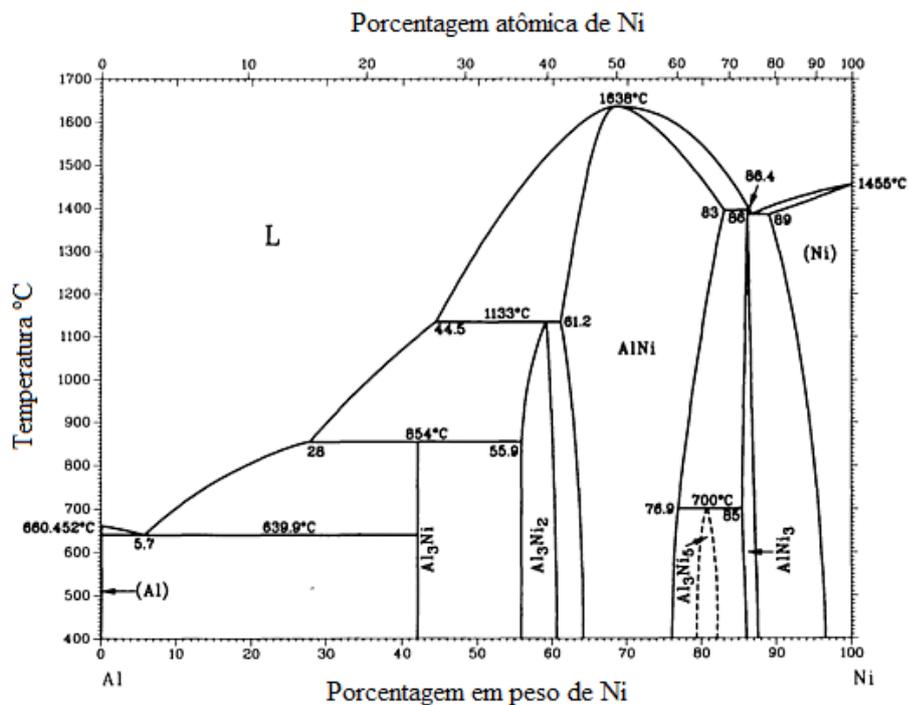


Figura 4 - Sistema binário Al-Ni (*ASM Handbook - Alloy Phase Diagrams, 1992*).

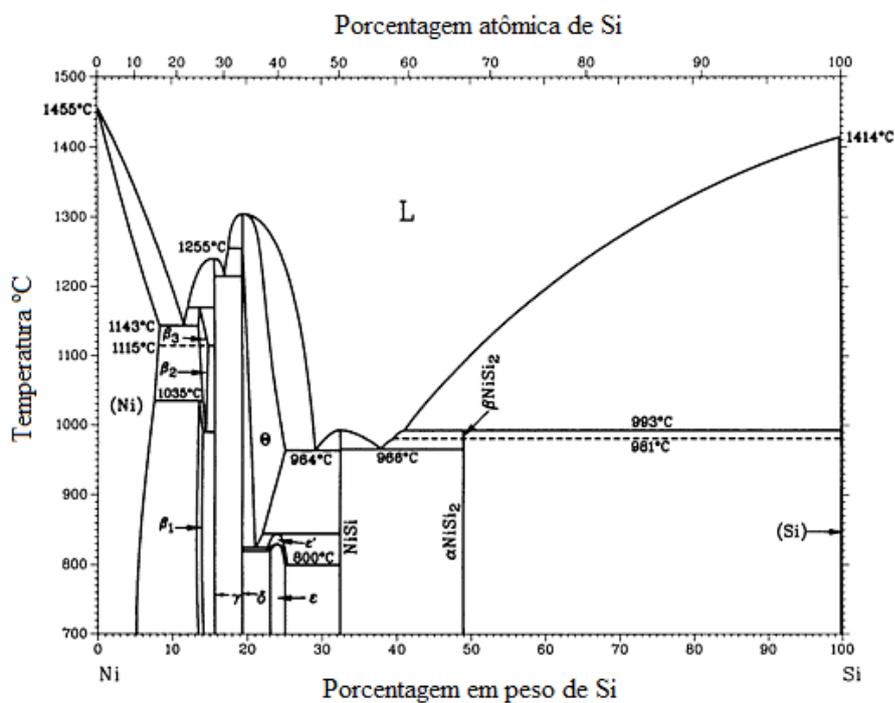


Figura 5 - Sistema binário Ni-Si (*ASM Handbook - Alloy Phase Diagrams, 1992*).

2.2 Etapas de produção de metais duros

A tecnologia da metalurgia do pó baseia-se na compactação de pós em moldes metálicos e sinterização da peça por aquecimento controlado. O resultado é um produto com o formato desejado, com acabamento superficial bom, composição química e propriedades mecânicas controladas. O processo da metalurgia envolve quatro etapas fundamentais: obtenção, mistura, compactação e sinterização dos pós (JIANG, ZHUANG e LI, 2003; JIANG, ZHUANG e LI, 2004; TORRES e SCHAEFFER, 2008).

O pó de carboneto de tungstênio misturado a um metal ligante (Co, Ni, Fe), normalmente é moído em meio líquido orgânico, para evitar a oxidação. Após a moagem o líquido é retirado por secagem. O tamanho médio das partículas do pó, a morfologia, composição química das partículas e as microestruturas obtidas são aspectos importantes na obtenção do pó. No processo de moagem as forças de impacto, atrito, cisalhamento e compressão atuam sobre as partículas metálicas maiores, para promoverem a quebra destas, por processos como microforjamento, fratura, aglomeração e desaglomeração, diminuindo o tamanho médio de partículas (BRAGA, FERREIRA e CAIRO, 2007).

A soldagem a frio e a aglomeração entre as partículas dos pós causam uma baixa homogeneização, por isso é necessário a adição de um lubrificante. Os lubrificantes atuam na superfície das partículas, interferindo na soldagem a frio, especialmente se as partículas forem dúcteis, e diminuindo a tensão superficial do material (MELO, *et al.*, 2013).

Após a mistura e moagem, o pó é compactado ou prensado na geometria desejada em uma matriz. A densidade à verde após a prensagem é aproximadamente de 45 a 65% do valor teórico (BRAGA, FERREIRA e CAIRO, 2007; PIRES, 2011).

Os dois tipos básicos de prensagem são a uniaxial e a isostática. Na prensagem uniaxial, a compactação do pó é realizada em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. É utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem. Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado, assegurando uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. É empregada na fabricação de peças com formato complexo que apresentam relevos em duas ou mais direções, ou em peças em que uma das dimensões

é muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras (BRAGA, FERREIRA e CAIRO, 2007).

O empacotamento de partículas é influenciado pela distribuição granulométrica do pó – empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas forem preenchidos por partículas menores das mesmas. Geralmente a densidade se eleva com o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e os das menores; e a morfologia das partículas – quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha. Isso ocorre devido à fricção que surge pelo contato das superfícies irregulares das mesmas. Quanto menor for o tamanho das partículas irregulares, maior será este efeito, devido à maior área superficial específica. Com o controle de distribuição granulométrica, é possível otimizar a densidade de empacotamento em sistemas compostos por partículas não-esféricas; e técnicas de compactação (BRAGA, FERREIRA e CAIRO, 2007).

As peças à verde são pré-sinterizadas e durante esta etapa, procede-se também à remoção por queima do lubrificante. As peças são então sinterizadas, geralmente sob vácuo ou em uma atmosfera específica (hidrogênio ou argônio) a uma temperatura ligeiramente superior à do ponto eutético (GERMAN, FAROOQ e KIPPHUT, 1988; UPADHYAYA, 1998; GUTIÉRREZ, 2002; TORRES e SCHAEFFER, 2009; PIRES, 2011).

A transferência de massa durante a sinterização se dá por escoamento viscoso ou plástico; a difusão atômica pode ocorrer não somente ao longo dos contornos de grão, ou entre as partículas, mas também no interior dos grãos. A sinterização na fase líquida provoca uma redução na energia superficial (BRAGA, FERREIRA e CAIRO, 2007).

As taxas de aquecimento e de resfriamento, o tempo e temperatura de sinterização e a atmosfera e pressão aplicadas são variáveis determinantes nas propriedades das peças sinterizadas. A etapa inicial consiste no aquecimento até à temperatura de sinterização com vista à eliminação parcial de porosidade e promover a máxima retração de material. Com o aumento da temperatura inicia-se o processo de sinterização no estado sólido até atingir a temperatura eutética, onde começa a sinterização na presença de fase líquida. Estes dois processos são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com a sinterização na fase sólida apenas é

possível obter-se uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é obtido através da sinterização via fase líquida (PIRES, 2011).

2.2.1 Sinterização de metais duros

A sinterização é um processo físico, termicamente ativado em que as partículas do pó são unidas formando agregados de alta resistência mecânica. Dessa forma, tem-se a diminuição da porosidade da peça e o aumento da densificação. A sinterização ocorre entre a metade e 2/3 da temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso. A força motriz para a sinterização é a redução da energia superficial livre do pó solto, conseguida pela diminuição da superfície total do sistema. As superfícies têm alta energia (sólido-vapor), por um sólido, cujos contornos de grão apresentam energia mais baixa (KEMP e GERMAN, 1991; SILVA e ALVES, 1998; GILLE, *et al.*, 2002; BRAGA, FERREIRA e CAIRO, 2007).

O controle da atmosfera é essencial para que se obtenham as composições e microestruturas adequadas. A atmosfera utilizada para a sinterização deve então, providenciar os potenciais corretos de carbonização e oxidação, de modo a manter um equilíbrio termodinâmico (FERNANDES, 2002).

As altas temperaturas de sinterização possibilitam interações químicas entre os compactados e a atmosfera do forno. Além disso, a área superficial dos compactados a verde é extremamente elevada devido a pequena granulometria dos pós precursores, que também apresentam natureza altamente reativa tornando os compactados susceptíveis a reações com a atmosfera de sinterização. Na maioria dos casos essas reações provocam a variação do teor de carbono. Teores insuficientes de carbono provocam a formação da fase η e teores elevados de carbono provocam a precipitação de grafita livre (UPADHYAYA, 1998). A Figura 6 mostra a micrografia típica da fase η .

O comportamento de densificação de metais duros é influenciado pelo tamanho das partículas do carboneto, pela solubilidade do carboneto no ligante e pelo comportamento de molhabilidade (HUANG, *et al.*, 2008).

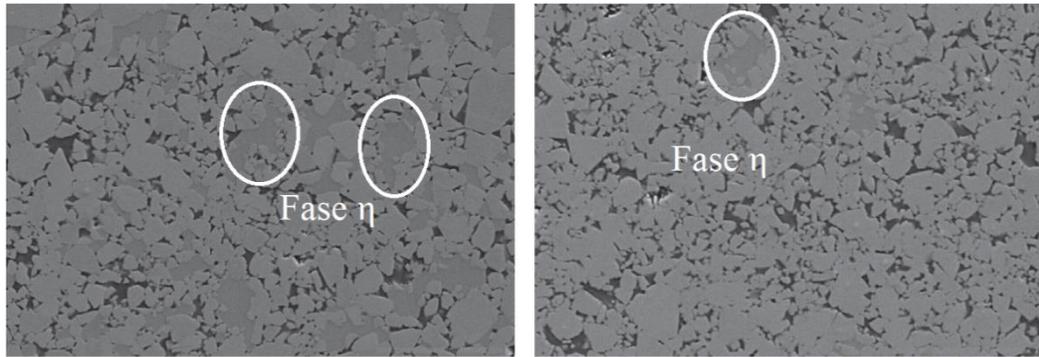


Figura 6 – Micrografia do metal duro WC-10% aço inoxidável AISI 304 L (SS)
(FERNANDES, *et al.*, 2014)

A solubilidade é dependente do teor de carbono e influenciável pela velocidade de resfriamento e pureza. Quanto menor a presença de carbono na liga, maior será a quantidade de tungstênio dissolvido, o que contribui para o aumento da resistência a ruptura por tração, dureza e alongamento. A grande contração do metal duro durante a sinterização é devido a excelente molhabilidade do WC pela fase líquida, por volta de 1300°C (RODRIGUES, MARTINS e SCHAEFFER, 2009).

2.2.1.1 Sinterização via fase sólida

A sinterização por fase sólida ocorre em temperaturas abaixo do ponto eutético do sistema. O material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas, sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Nessa etapa, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e pelo melhor empacotamento das partículas (SILVA e ALVES, 1998).

A remoção de ligante, contaminação e reações entre a atmosfera do forno e oxigênio/óxido no compactado, influenciam a sinterização por fase sólida. É desejável que toda a redução de oxigênio ocorra durante a sinterização por fase sólida, pois com o aumento da temperatura os poros começam a se fechar e o escape de CO é cada vez mais difícil (UPADHYAYA, 1998).

Tipicamente, mais de 50% da densificação dos metais duros é alcançada antes que a temperatura eutética do sistema seja atingida (UPADHYAYA, 1998). Essa densificação aumenta consideravelmente com a diminuição da granulometria das partículas de carbeto de tungstênio e o aumento das interfaces entre o WC e o ligante

(GILLE, *et al.*, 2000). Para metais duros com grãos ultrafinos a densificação nessa etapa pode chegar a 90% (GILLE, *et al.*, 2002).

2.2.1.2 Sinterização via fase líquida

A densificação máxima por sinterização via fase líquida é alcançada quando se têm quantidade apreciável de fase líquida, solubilidade do sólido no líquido e molhabilidade completa do sólido pela fase líquida. O tempo de sinterização diminui com o aumento de temperatura devido à difusão mais rápida da fase líquida. Porém, pode ocorrer o crescimento exagerado de grão e distorção dos compactados. Assim, deve-se estabelecer um controle entre o tempo e a temperatura de sinterização, a fim de otimizar a densificação, e evitar o crescimento exagerado de grãos e a distorção. A densificação por sinterização via fase líquida é comumente dividida em três estágios, rearranjo das partículas, dissolução-reprecipitação e coalescimento do esqueleto definido pelas partículas sólidas (KEMP e GERMAN, 1991; UPADHYAYA, 1998; PIRES, 2011).

Como pode ser observada na Figura 7, quando a fase líquida é formada, a microestrutura do metal duro consiste em sólido, líquido e vapor. O líquido difunde-se pelo sólido substituindo as interfaces sólido-vapor por interfaces líquido-sólido e líquido-vapor. A molhabilidade apresenta grande importância para a sinterabilidade do material e é caracterizada pelo ângulo de contato (θ) dado pelo equilíbrio sólido-líquido-vapor (LIU e GERMAN, 1996; GERMAN, SURI e PARK, 2009).

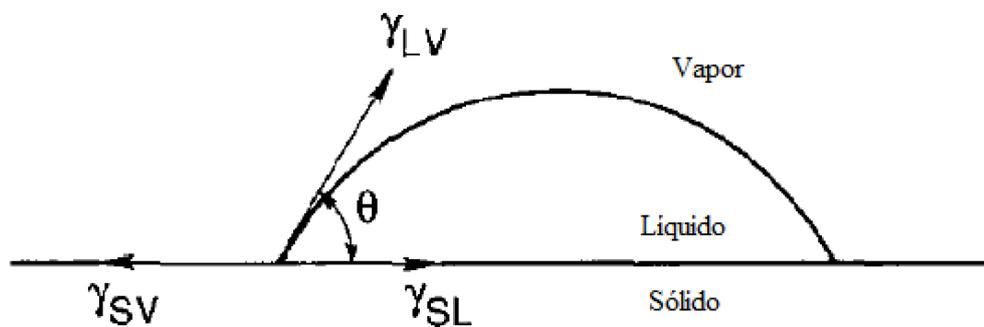


Figura 7 - Energias interfaciais e ângulo de contato (LIU e GERMAN, 1996).

Ainda na Figura 7, é possível observar que no plano horizontal, o ângulo de contato é associado ao balanço das três energias superficiais, γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} , de acordo com a equação 1, chamada equação de Young (LIU e GERMAN, 1996; GERMAN, SURI e PARK, 2009):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Na qual os subscritos S, L e V representam sólido, líquido e vapor, respectivamente. O rearranjo da equação 1 fornece o ângulo de contato como função das energias superficiais, descrito pela equação 2 (GERMAN, SURI e PARK, 2009):

$$\theta = \arccos \left(\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (2)$$

Uma boa molhabilidade é caracterizada por um baixo ângulo de contato que favorece a difusão do líquido nas partículas sólidas e promove a atração capilar, levando a densificação do material. Por outro lado, um alto ângulo de contato indica uma molhabilidade insuficiente, levando a uma baixa densificação. A magnitude da atração capilar depende da quantidade de líquido, tamanho de grão e ângulo de contato (GERMAN, SURI e PARK, 2009). A Figura 8 representa a diferença entre a molhabilidade de um líquido com baixo ângulo de contato e outro com alto ângulo de contato.

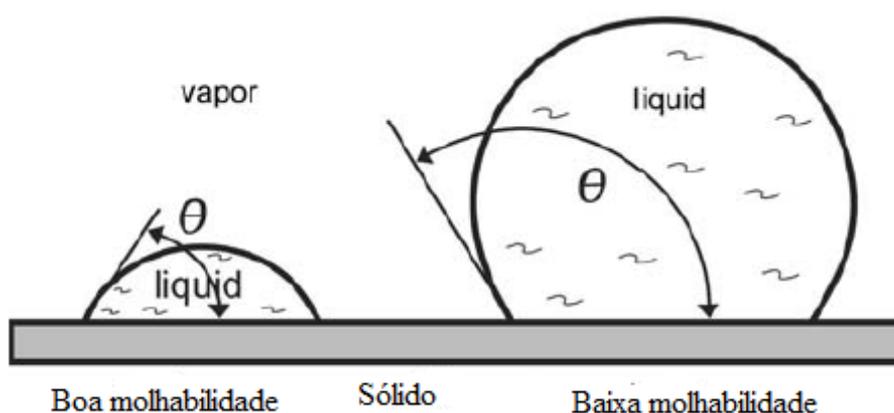


Figura 8 - Dependência entre a molhabilidade e o ângulo de contato (Adaptado de: GERMAN, SURI e PARK, 2009).

A boa molhabilidade de WC por Co é devida ao ângulo de contato próximo de 0° , enquanto que a molhabilidade insuficiente de WC por Ni é devido a um grande ângulo de contato (GENGA, CORNISH e AKDOGAN, 2013). O ângulo de contato pode ser alterado por fatores que mudem a solubilidades ou a química de superfície do material. Além disso, como mencionado anteriormente, a química de superfície depende da atmosfera de sinterização (GERMAN, SURI e PARK, 2009; GENGA, CORNISH e AKDOGAN, 2013).

No estágio inicial é observada uma rápida densificação, devido à força de capilaridade do líquido formado, exercida sob as partículas sólidas. Ao mesmo tempo, a eliminação dos poros ocorre porque o sistema tenta minimizar sua energia de superfície total, que é a principal força motriz para a densificação em todos os estágios de sinterização via fase líquida. A máxima densificação atingível deve-se ao rearranjo, que por sua vez é influenciado por alguns fatores importantes, tais como a quantidade de líquido presente, o tamanho das partículas, solubilidade do sólido no líquido, ângulo de contato, ângulo diedral, etc (GERMAN, FAROOQ e KIPPHUT, 1988; UPADHYAYA, 2001; PIRES, 2011).

A presença de uma fase líquida com boa molhabilidade permite que as partículas do pó se ordenem, ou penetrem nos poros existentes ou até que se desloquem umas em relação às outras sob influência de forças capilares. Em determinados casos, quando a molhabilidade é favorável e existe líquido suficiente, este mecanismo de rearranjo das partículas densifica totalmente a estrutura (PIRES, 2011).

Durante o estágio intermediário, a densificação está associada com a acomodação da forma dos grãos, a dissolução de pequenos grãos com reprecipitação em grãos maiores, e coalescência envolvendo migração de contornos de grão. Neste caso, grãos maiores crescem e sofrem acomodação às custas dos grãos vizinhos menores, o que gera à disponibilidade de fase líquida para preencher os poros. Neste estágio da sinterização via fase líquida ocorre simultaneamente o crescimento dos grãos, a acomodação de forma e a densificação (UPADHYAYA, 1998; UPADHYAYA, 2001).

Normalmente, para a sinterização de metais duros, a densificação completa é atingida logo no início deste estágio. Alta solubilidade e pequeno ângulo de contato contribuem para uma eficiente densificação (UPADHYAYA, 1998).

Preenchimento dos poros é a ação final associada ao estágio intermediário. A quantidade e o tamanho dos poros diminuem à medida que o tamanho de grão aumenta. No final do estágio intermediário, os poros são eliminados ou estabilizados por uma atmosfera interna. Adicionalmente, os grãos formam um esqueleto rígido, o que retarda ainda mais a densificação (UPADHYAYA, 2001).

O coalescimento que ocorre é devido à distribuição de tamanho de grãos. Isto só é possível se a fase sólida for solúvel na fase líquida. Os grãos pequenos dissolvem-se mais rapidamente no líquido em relação aos grãos mais grosseiros. O gradiente de concentração resultante causa um fluxo por difusão de material dos grãos pequenos para os grãos grosseiros, formando-se grãos maiores à custa dos menores. Este processo é o segundo que mais contribui para a densificação da estrutura (PIRES, 2011).

Mudanças microestruturais de importância prática são notadas durante o estágio final de sinterização, tais como, o tamanho de grãos e a distribuição de seu tamanho, forma dos grãos e distribuição da fase ligante. As mudanças microestruturais observadas no estágio final influenciam na resistência ao desgaste, resistência à fratura, dureza, propriedades magnéticas, e ductilidade (UPADHYAYA, 1998; UPADHYAYA, 2001; PIRES, 2011).

A densidade máxima atingida no estágio final é altamente dependente das características dos poros e de quaisquer gases internos aprisionados nos poros. (PIRES, 2011).

2.3 Inibidores de crescimento de grão

A resistência, dureza, tenacidade, bem como a resistência ao desgaste do metal duro WC-Co podem ser melhoradas pela redução do tamanho de grão de WC. Se a concentração de tungstênio no líquido é reduzida por adições de elementos de liga, então, a taxa de crescimento dos grãos é retardada (KEMP e GERMAN, 1991; SUN, *et al.*, 2008).

O mecanismo para a inibição do crescimento de grãos tem sido relacionado com o retardamento das reações solução/reprecipitação nas interfaces de WC-Co (SUN, *et al.*, 2008; SUN, 2011). O inibidor de carboneto reduz a energia superficial das partículas sólidas de WC, o que resulta na mudança da força motriz para dissolução de

grãos menores e do crescimento de grãos maiores. A mudança da energia de superficial inibe o crescimento contínuo de grãos de WC (SUN, 2011).

A eficácia dos inibidores do crescimento de grãos é dependente da disponibilidade de inibidor na interface de WC-Co. Quanto maior a disponibilidade, maior será o efeito potencial sobre a energia livre interfacial e maior a probabilidade do bloqueio dos sítios de nucleação. A disponibilidade do inibidor é afetada pelo teor total de inibidor, pela solubilidade do inibidor na fase ligante, pelo tamanho de partícula de WC, pelo teor de ligante e pela distribuição de inibidor (SUN, *et al.*, 2008).

A composição e o teor dos inibidores de crescimento de grãos deslocam o início da contração para temperaturas mais elevadas, diminuem a taxa de contração (pelo menos dentro da gama de sinterização no estado sólido) e reduzem o ponto de fusão do ligante eutético (GILLE, *et al.*, 2002).

Carboneto de vanádio (VC) e carboneto de cromo (Cr_3C_2) são os mais eficazes inibidores de crescimento de grão devido à sua alta solubilidade e molhabilidade em fase de cobalto a temperaturas mais baixas (SUN, *et al.*, 2008).

2.3.1 Carboneto de molibdênio

Mo_2C é um inibidor de crescimento de grãos de WC eficaz em metal duro. A diminuição na taxa de crescimento é atribuída a uma diminuição na diferença de energia livre interfacial, devido a uma precipitação do inibidor nos contornos de grãos de WC. Uma vez que o inibidor carboneto Mo_2C tem uma solubilidade muito baixa em WC, o grão não vai crescer para incorporar esses átomos de impureza (GUO, *et al.*, 2008a), (GUO, *et al.*, 2008b).

As propriedades mecânicas são melhoradas pela adição de Mo_2C , isso é devido ao refinamento do tamanho de partículas de WC. Outro mecanismo para o aumento das propriedades mecânicas é a melhoria da molhabilidade entre WC e Ni, devido à adição de Mo_2C (GUO, *et al.*, 2008a).

Quando carbonetos cúbicos são usados como inibidores de crescimento de grão de WC, o nível de adição deve estar no limiar da solubilidade da fase ligante para evitar a precipitação maciça que é prejudicial para as propriedades mecânicas da liga (GUO, *et al.*, 2008b).

2.3.2 Carboneto de cromo

Recentemente o cromo passou a ser utilizado como ligante parcial, em aplicações sujeitas a desgaste e em ambientes sujeitos a corrosão e oxidação. O cromo melhora a resistência ao desgaste devido à redução da perda de ligante associada a maior dureza do ligante. O carboneto de cromo melhora a resistência à oxidação, mas também melhora a resistência à corrosão, por formar um filme protetor. Além disso, aumenta a dureza e a taxa encruamento (PENRICE, 1987; FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010; FERNANDES e SENOS, 2011).

A adição de carboneto de cromo no metal duro atua como um potente inibidor de crescimento de grãos (PENRICE, 1987; BANERJEE, LAL e UPADHYAYA, 1995; MARQUES, 2010; FERNANDES e SENOS, 2011; SUN, 2011).

Um elevado teor de cromo pode levar a uma porosidade excessiva devido à restrição no estágio de solução-precipitação do processo de sinterização, provocando uma redução da tenacidade e resistência dos produtos sinterizados. Além de aumentar as temperaturas e prolongar o tempo de sinterização, uma vez que a energia de ativação para a sinterização é superior (FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010).

O inibidor de crescimento de grão, Cr_3C_2 , aumenta a resistência à flexão em alta temperatura. Isto é porque o Cr_3C_2 impede a transformação de α -cobalto em ϵ -cobalto, melhorando, assim, a ductilidade das ligas duras (UPADHYAYA, 2001).

2.4 Teor de carbono

O teor de carbono estequiométrico é 6,13% em peso no carboneto de tungstênio. Um ligeiro aumento produz partículas de grafita livres e finamente divididas dentro da microestrutura, que levam a uma queda na resistência à flexão e na dureza. A descarbonetação favorece a formação da fase η , implicando na diminuição da ductilidade e na perda de tenacidade (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b; FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010).

A descarbonetação do WC conduz à formação de W_2C que reage com o material ligante e forma carbonetos complexos (fase η) constituídos por tungstênio e material da matriz. A descarbonetação da matriz e a redução de fase líquida durante a sinterização,

essencial à coesão do material conduzem à deteriorização das propriedades mecânicas (FERNANDES, 2002; MARQUES, 2010).

2.5 Tamanho de grão

O tamanho de grão do carboneto de tungstênio pode também alterar as propriedades mecânicas. Grãos mais finos originam valores mais elevados de dureza, de resistência à flexão e de resistência à compressão. O controle do tamanho de grão é muito importante, porque as propriedades mecânicas são criticamente dependentes dele (FERNANDES, 2002).

O tempo e a temperatura de sinterização, a composição do pó, tipo de atmosfera no forno, o teor de ligante e a adição de inibidores de crescimento de grão são fatores que interferem no crescimento de grão (FERNANDES, 2002).

A distribuição de tamanho de grão é determinada principalmente pelas condições de moagem e do tamanho inicial dos pós de carboneto. A distribuição de tamanho alarga-se quando ocorre o crescimento de grão descontínuo. Carbonetos grosseiros agem como nucleadores para crescimento rápido de grãos grosseiros para uma pequena fração dos grãos levando ao crescimento de grão descontínuo ou exagerado (UPADHYAYA, 2001).

2.6 Propriedades do metal duro

As propriedades mecânicas dos compósitos à base de WC dependem do teor de ligantes e aditivos; do percentual e da granulometria de fase dura; da presença de excesso ou deficiência de carbono (fase); do tamanho médio e da forma dos grãos de WC; temperatura e tempo de sinterização; crescimento das partículas (SANTOS, KLEIN e SNOEIJER, 1990b; FERNANDES, 2002; TORRES e SCHAEFFER, 2009; MELO, *et al.*, 2013).

Outros fatores analisados para as ferramentas de metal duro são o tamanho de grão e a porosidade, pois afetam diretamente a capacidade de corte da ferramenta. De maneira geral pode-se afirmar que quanto maior o tamanho de grão, menor é a resistência ao desgaste e a tenacidade do metal duro, entretanto, maior será a resistência mecânica do material. A porosidade está ligada diretamente à densidade do metal duro,

ou seja, quanto menos poros o material mais denso será, o que conseqüentemente trará melhoras nas suas propriedades mecânicas (TEIXEIRA, *et al.*, 2011).

A dureza do metal duro depende principalmente do tamanho de grão de WC e do teor de ligante. Com a diminuição do tamanho de grão e do teor de ligante ocorre um aumento da dureza do metal duro, desde que, a quantidade de fase ligante seja suficiente para assegurar uma completa sinterização (PIRES, 2011).

A tenacidade à fratura (K_{IC}) é uma medida da resistência do material à iniciação e propagação de fratura. Com aumento da fração volumétrica de fase ligante e com o aumento do tamanho médio de grão de carboneto a tenacidade à fratura do metal duro aumenta. O teor de carbono também influencia na tenacidade à fratura destes materiais. Qualquer excesso ou deficiência do teor de carbono reduz o valor de K_{IC} , devido a precipitação de grafite ou da fase η , respectivamente (PIRES, 2011).

Para os metais duros WC-Co, existe uma correlação antagônica entre a dureza e tenacidade à fratura. Para um determinado teor de Co, a dureza aumenta e a tenacidade à fratura diminui com a diminuição do tamanho de grão do WC (HUANG, *et al.*, 2008).

2.7 Desgaste

O desgaste é o fenômeno de remoção ou perda progressiva de massa da superfície de um sólido em movimento relativo por processos físicos e químicos que levam à deformação, fratura, dissolução e reações químicas, que resultam em um dano ou falha. Não é uma propriedade do material, mas sim uma resposta do material ao meio de degradação que o material está inserido (SUSKI, 2004; COLLARES, *et al.*, 2009). Durante o movimento relativo, o material na superfície de contato pode ser deslocado e alterando as propriedades da superfície do sólido, mas pouco ou quase nenhum material é removido. Depois, o material pode ser removido da superfície, sendo empurrado para o lado ou quebrado para formar partículas de desgaste. No caso em que o material é empurrado, o volume líquido ou a perda de massa é nulo, embora uma das superfícies tenha sido desgastada. A definição de desgaste é geralmente baseada na perda de material, mas deve-se enfatizar que o dano devido ao deslocamento de material de um dado corpo (observado ao microscópio), com nenhuma mudança da massa ou volume líquido, também constitui desgaste (MELLO, 2011).

O desgaste pode ser tanto brando como severo, dependendo das condições de contato entre as superfícies, da pressão, temperatura de contato e das durezas dos materiais. A resistência ao desgaste dos materiais é usualmente obtida através de ensaios de desgaste feitos em um equipamento denominado tribômetro. Um dos ensaios padrão de laboratório que simula as condições severas de desgaste em componentes é o ensaio “pino-sobre-disco”, conforme norma ASTM G99 (BRESSAN e COMELI, 2007).

Em diversos ramos industriais, o desgaste abrasivo é, na maioria das vezes, o principal responsável por danos superficiais em equipamentos. Estes danos, ainda que não catastróficos, reduzem consideravelmente a eficiência operacional de um equipamento provocando um aumento das perdas de energia, do consumo de óleo e das taxas de substituição e/ou recuperação de componentes. Além de causar mudanças dimensionais dos componentes ou danos na superfície, que podem gerar problemas secundários como vibrações e desalinhamentos. Entretanto, em casos extremos o desgaste causa a formação e propagação de trincas na superfície do componente ou próxima à mesma, podendo levar a sua fratura e a formação de fragmentos (SUSKI, 2004). Para se ter uma ideia do prejuízo que o desgaste abrasivo acarreta, segundo a Agroindústria Açucareira do Estado de São Paulo, os custos anuais do setor de açúcar e álcool com reposição e manutenção de equipamentos desgastados, giram em torno de 5% da receita bruta (CORRÊA, 2005).

O desgaste ocorre por meios mecânicos e/ou químicos e é geralmente acelerado por aquecimento devido a fricção. Os modos de desgaste podem ocorrer através de diversos mecanismos conforme mostrado na Figura 9. O desgaste ocorre em função da cinemática do sistema. Pode variar entre, deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosão, dependendo do tipo de interação e do movimento das interfaces. A erosão pode ainda ser classificada pelo estado físico do contra-corpo, sólido ou líquido, ou pelo ângulo de ação, alto ou baixo. Os processos de desgaste também poderão ser classificados quanto ao elemento interfacial podendo ser de desgaste de dois-corpos ou estar sob ação de partículas sólidas pressionadas entre duas superfícies, por exemplo, poeira em lubrificantes ou minerais em rochas sob pressão, caracterizando um desgaste de três corpos (RADI, *et al.*, 2007).

Estima-se que dois terços de todo desgaste encontrado em situações industriais ocorrem por causa dos mecanismos adesivo e abrasivo do desgaste (MELLO, 2011).

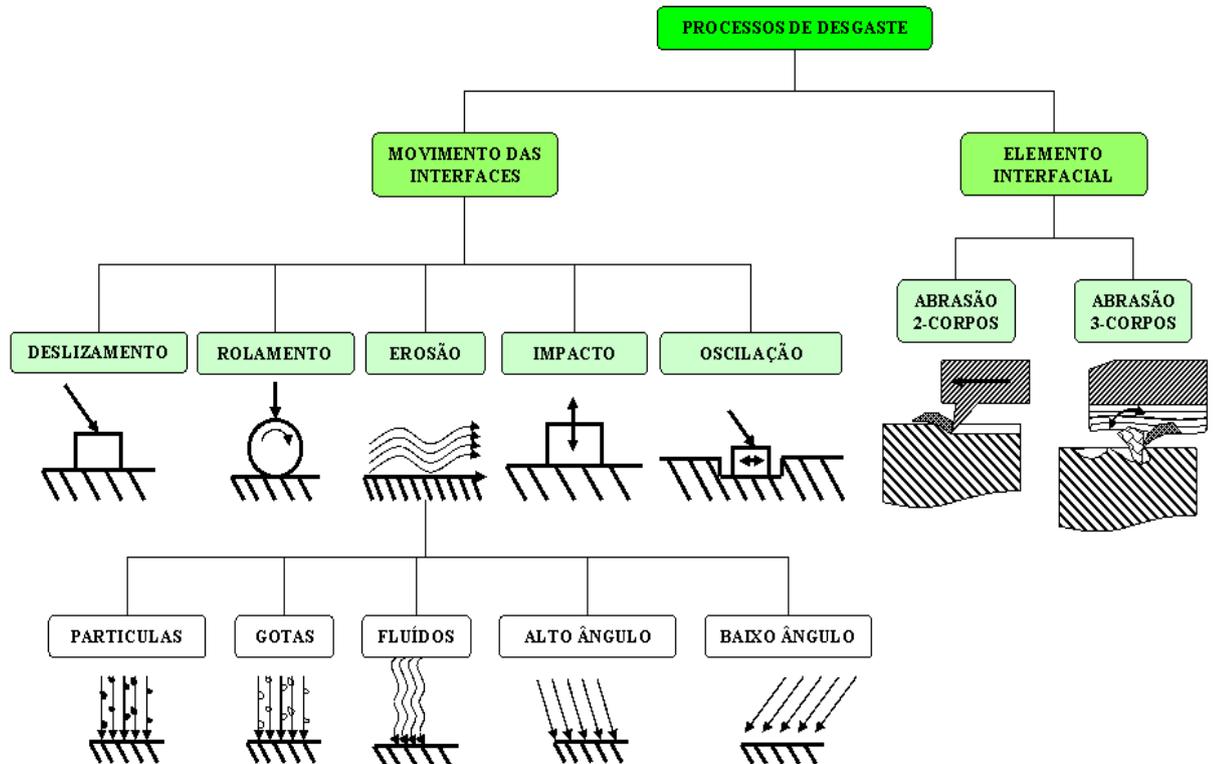


Figura 9 - Diagrama dos processos de desgaste em função do elemento interfacial e do tipo de movimento das interfaces (Adaptado de: RADI, *et al.*, 2007; SUSKI, 2004).

2.7.1 Desgaste adesivo

O desgaste adesivo ocorre quando a ligação adesiva entre as superfícies é suficientemente forte para resistir ao deslizamento. Uma deformação plástica é causada na região de contato devido a essa adesão, gerando uma trinca que pode se propagar levando à geração de um terceiro corpo e a uma transferência completa de material, conforme ilustrado nas figuras 10 e 11 (RADI, SANTOS, *et al.*, 2007).

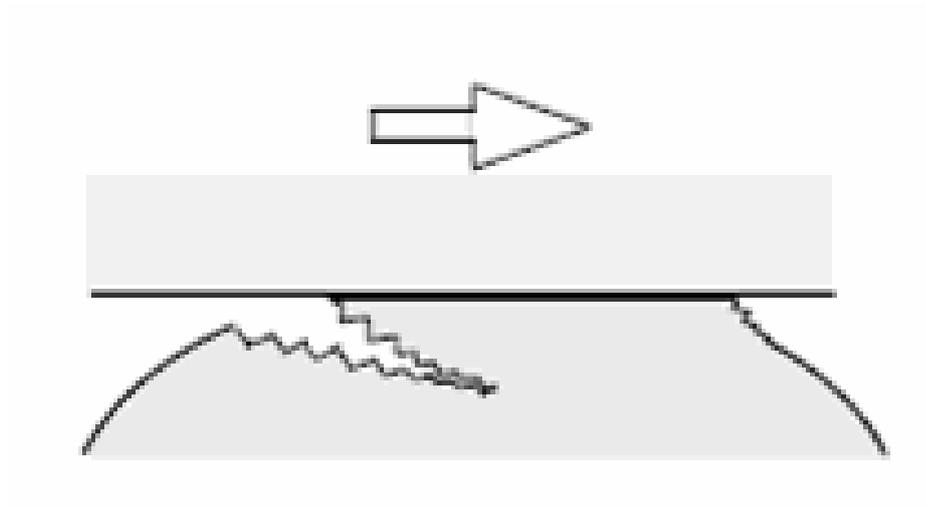


Figura 10 – Modo de desgaste adesivo (RADI, SANTOS, *et al.*, 2007).

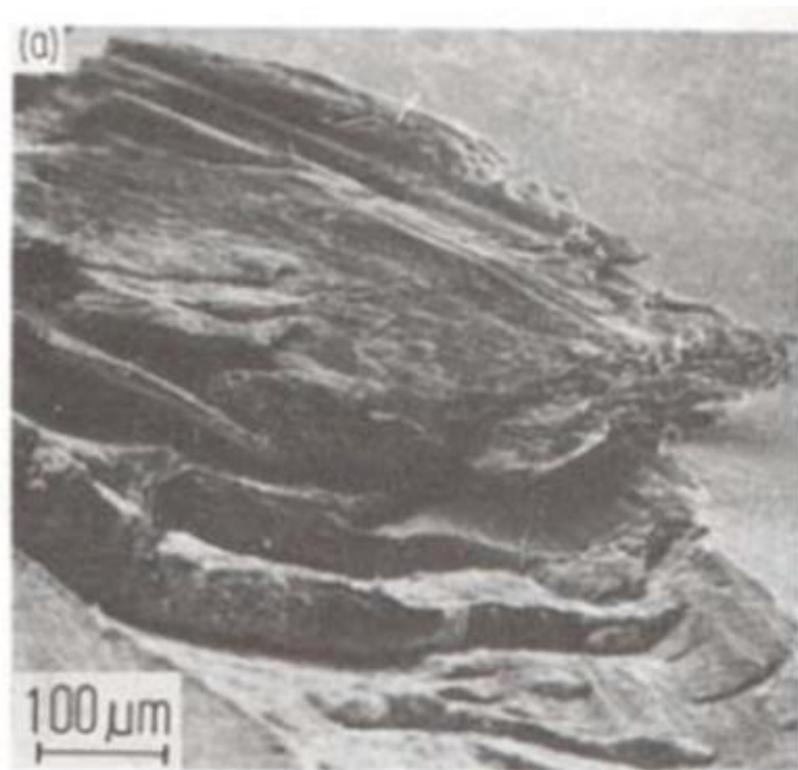


Figura 11 – Aparência característica de superfícies desgastadas por adesão (SUSKI, 2004).

2.7.2 Desgaste por fadiga

Desgaste por fadiga é gerado por um alto número de repetições do movimento com a formação de trincas e lascamento de material (SUSKI, 2004), conforme ilustrado nas figuras 12 e 13.

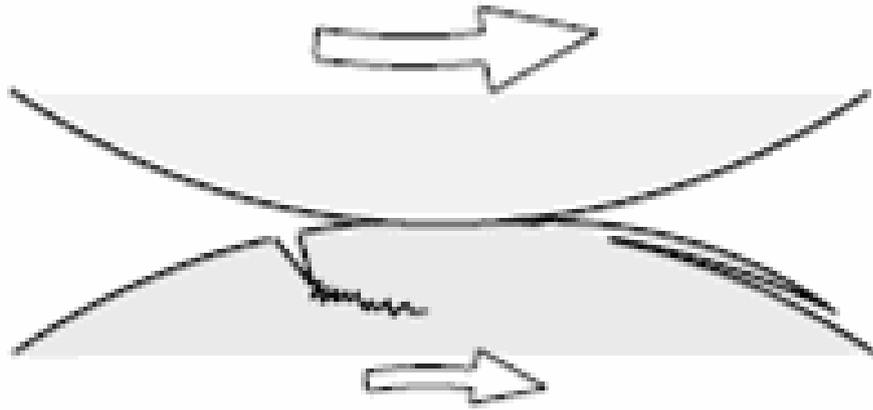


Figura 12 – Modo de desgaste por fadiga (RADI, SANTOS, et al., 2007).

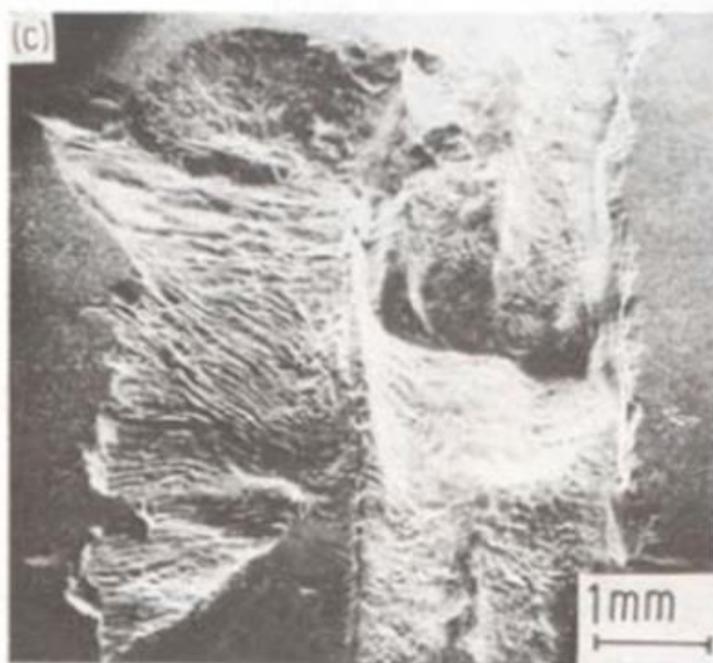


Figura 13 – Aparência característica da superfície desgastada por fadiga (SUSKI, 2004)

2.7.3 Desgaste corrosivo

O desgaste corrosivo ocorre em meios corrosivos, líquidos ou gasosos. Neste tipo de desgaste são formados produtos de reação devido às interações químicas e eletroquímicas. Essas reações são conhecidas como reações triboquímicas e produzem uma intercamada na superfície que depois é removida (RADI, SANTOS, *et al.*, 2007). O oxigênio deve reagir com a superfície para que ocorra o desgaste corrosivo (GARCIA, 2003).

As figuras 14 e 15 ilustram o desgaste corrosivo, caracterizado pela formação de óxidos e pela formação sulcos e veios de desgaste (SUSKI, 2004).

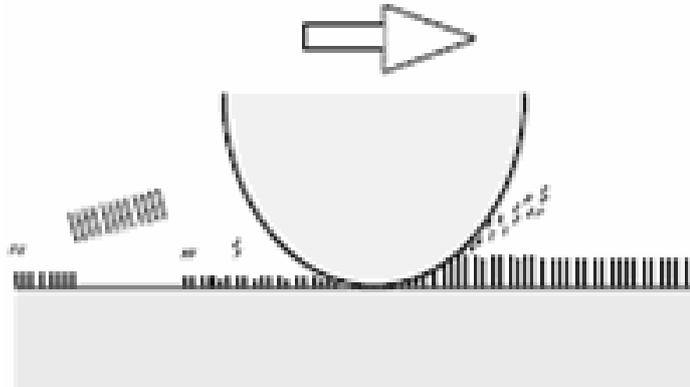


Figura 14 – Modo de desgaste corrosivo (RADI, SANTOS, et al., 2007).

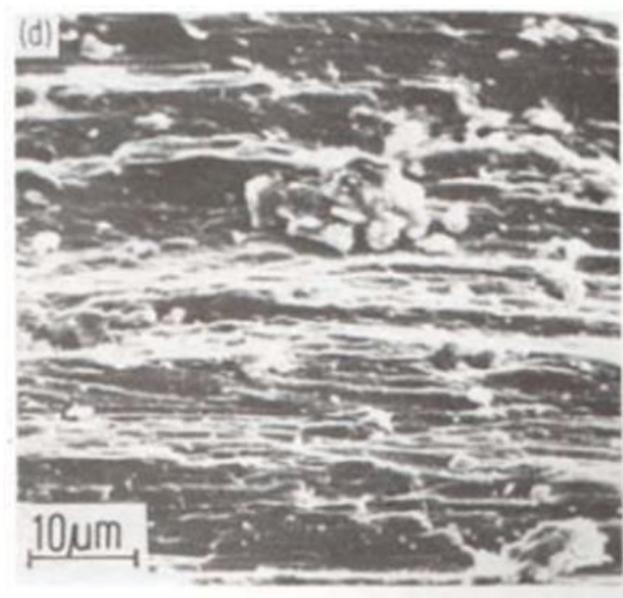


Figura 15 – Aparência característica da superfície desgastada reação triboquímica (SUSKI, 2004).

2.7.4 Desgaste erosivo

O desgaste erosivo é causado por impactos sucessivos e repetidos de pequena partículas sólidas na superfície. Esse tipo de desgaste ocorre quando uma velocidade significativa (>1 m/s) é atingida por partículas duras, contidas em um gás, líquido ou fluido e incidem em um sólido. A redução das dimensões de componentes, marcas ou sinais de fluxo do fluido atuante, aumento da rugosidade superficial e ausência de

ranhuras direcionadas são formas características desse desgaste. O nível do desgaste depende da quantidade e da massa das partículas incidentes, além da velocidade de impacto superficial (BOTH, 2011).

2.7.5 Desgaste por deslizamento

Desgaste por deslizamento se dá quando duas superfícies sólidas deslizam entre si na ausência de partículas abrasivas. Essa situação é bem rara de acontecer na prática, uma vez que o deslizamento pode liberar partículas que provocam o desgaste abrasivo. O desgaste por deslizamento é dividido entre lubrificado e seco (BOTH, 2011).

2.7.6 Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo é o tipo de desgaste de maior ocorrência e pode ser definido como o desgaste que ocorre quando partículas duras angulares ou asperidades duras penetram na superfície, em relação à qual estão em movimento e, subsequentemente, remove material no formato de lascas alongadas, por meio de vários mecanismos que dependem da natureza do sistema. O dano é frequentemente descrito como ranhura, entalhe ou goivagem, dependendo de sua severidade, conforme pode ser visto na Figura 16 (SUSKI, 2004; CORRÊA, 2005; RADI, SANTOS, *et al.*, 2007).



Figura 16 – Aparência característica da superfície desgastada por abrasão (SUSKI, 2004).

O desgaste abrasivo é tipicamente classificado de acordo com o tipo de contato e com o ambiente de contato. Tipos de contato incluem desgaste de “dois-corpos” e “três-corpos”. O desgaste de dois-corpos ocorre quando um abrasivo desliza ao longo de uma superfície com pouca trituração (redução de tamanho), por exemplo, em máquinas de manuseio de minério. O desgaste de três-corpos ocorre quando um abrasivo é aprisionado entre uma superfície e a outra (CORRÊA, 2005).

A natureza destes dois tipos de desgaste é muito similar. De fato, o desgaste abrasivo de dois-corpos pode, eventualmente, transformar-se em uma combinação de dois e três corpos à medida que o cavaco de desgaste é aprisionado entre as superfícies de atrito. Em geral, no desgaste a dois-corpos, as partículas são rígidas (firmes) e no desgaste a três-corpos as mesmas são livres para rolar. Uma representação esquemática destes dois tipos de desgaste é mostrada na Figura 17.

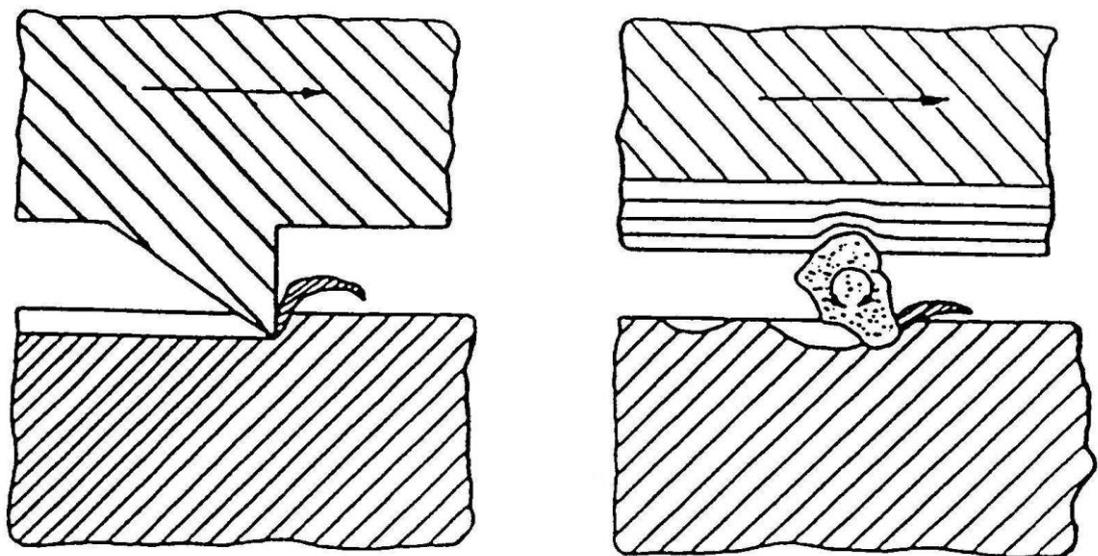


Figura 17 - Representação esquemática de desgaste a dois e três-corpos (CORRÊA, 2005).

O desgaste abrasivo ainda pode ser classificado em três tipos: abrasão a baixa tensão, abrasão a alta tensão e abrasão de impacto ou goivagem. Desgaste por abrasão a baixa tensão pode ser caracterizado pela ausência de fratura do material abrasivo. As tensões envolvidas são geralmente baixas, não excedendo a resistência de trituração do abrasivo. O dano é resultado da remoção de material por riscamento ou micro-usinagem. Desta forma, os abrasivos angulares com arestas vivas produzem desgastes

mais severos. Para este caso, materiais com dureza mais alta são usados para minimizar a penetração e, conseqüentemente, a taxa de desgaste (CORRÊA, 2005).

A abrasão a alta tensão ocorre quando os materiais abrasivos, ao serem forçados a passar entre duas superfícies sob tensão, são aprisionados pelas mesmas. As cargas são suficientes para causar, além da penetração da partícula nas superfícies de tensão, a fragmentação do material abrasivo. Este desgaste é comum em equipamentos como moinhos de bola, perfuradores de rochas e britadores de rochas, os quais as superfícies ficam sujeitas a altas tensões de compressão. O dano superficial é devido à combinação de riscamento e deformação plástica, comumente resultante de fadiga (CORRÊA, 2005).

A abrasão por impacto ou goivagem envolve a remoção de material da superfície de um componente, submetido a altas tensões e impacto localizado, pela ação cortante de grandes partículas abrasivas. O corte causado pelo abrasivo produz grandes sulcos e ranhuras na superfície desgastada. Este tipo de dano é normalmente encontrado nas áreas de impacto de esteiras transportadoras, de moinhos de pulverização e de escavadeiras (CORRÊA, 2005).

O aspecto da superfície desgastada também pode ser usado na classificação do desgaste abrasivo, assim sendo temos: sulcamento, corte e lascamento, conforme mostrado na Figura 18.

No sulcamento a perda de material ocorre devido a muitas partículas abrasivas agirem simultaneamente e sucessivamente, formando um deslocamento de um canal entalhado para as laterais, através de deformação plástica. Este processo ocorre sob cargas leves e não resulta em qualquer perda de material real (SUSKI, 2004; CORRÊA, 2005).

No corte puro tem-se uma perda de material igual ao volume do desgaste produzido na forma de pequenos cavacos (corte ou usinagem) (CORRÊA, 2005).

O lascamento ou microtrincamento ocorre quando as partículas abrasivas impõem altas concentrações de tensões na superfície dos materiais, principalmente em materiais frágeis. Nestes casos, fragmentos de desgaste são liberados da superfície devido à formação e propagação trincas interligadas (SUSKI, 2004; CORRÊA, 2005).

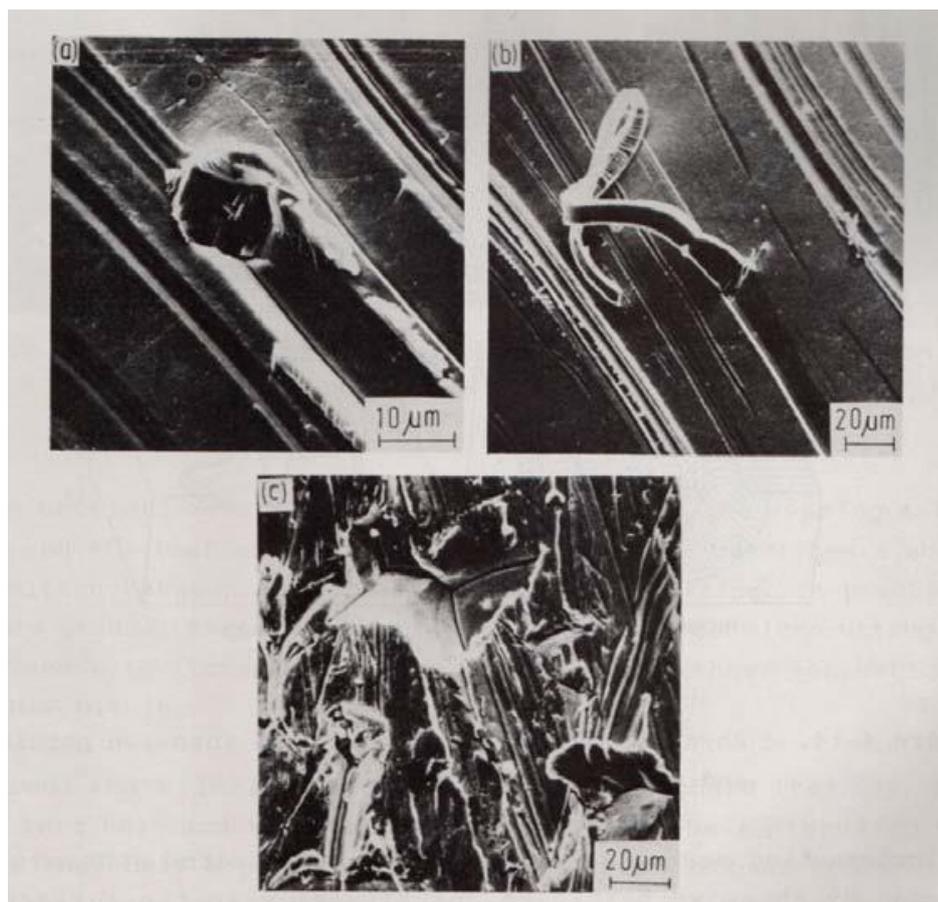


Figura 18 – Micrografias de interações entre abrasivos minerais e superfícies de aços (A) Microsulcamento, (B) Microcorte e (C) Microlascamento (SUSKI, 2004).

2.8 Coeficiente de fricção

A fricção é a resistência ao movimento durante o deslizamento ou rolamento, que é vista quando um corpo se move tangencialmente a outro com o qual mantém contato, sob ação de uma força externa. A força de fricção é força tangencial resistiva, que atua na direção oposta à direção do movimento. A definição termodinâmica aborda um conceito energético, onde a fricção é dissipação de energia. (MELLO, 2011).

Existem dois tipos de fricção: a fricção seca e a fricção fluida (ou lubrificada). A fricção seca é descrita como a componente tangencial da força de contato que existe quando dois corpos secos se movem um em relação ao outro. A fricção fluida descreve a componente tangencial da força de contato que existe entre superfícies adjacentes imersas em um fluido e que se movem em velocidades relativas diferentes. O fluido (lubrificante) pode ser sólido, líquido ou gasoso (MELLO, 2011).

O coeficiente de fricção é uma propriedade das superfícies em contato e do meio ambiente. A fricção não é uma propriedade do material, mas sim uma resposta do sistema. Em distintas condições ambientais, o mesmo par tribológico em iguais condições de preparo das amostras e com o mesmo equipamento de medida (tribômetro) podem apresentar coeficientes de fricção diferentes (MELLO, 2011).

2.9 Efeito dos constituintes microestruturais

O comportamento de desgaste de carbonetos WC-Co está diretamente e principalmente relacionado à sua composição química e microestrutura. Por essa razão e de acordo com cada aplicação específica, as propriedades podem ser ajustadas de acordo com o teor de ligante, tamanho e da qualidade do pó de partida, técnicas de consolidação e da utilização de aditivos inibidores de crescimento de grãos. A resistência ao desgaste destes materiais geralmente aumenta com a redução do teor de ligante e pela diminuição do tamanho de grão (ESPINOSA, BONACHE e SALVADOR, 2011).

Os carbonetos duros desempenham um papel fundamental na melhoria da resistência ao desgaste. A dureza dos carbonetos depende geralmente de sua estrutura cristalina, dos elementos de liga e suas concentrações e das direções do cristal (CORRÊA, 2005).

Embora seja aceito que a resistência ao desgaste aumente com a dureza das partículas de carboneto, estudos mostraram que a resistência ao desgaste se relaciona melhor com a diferença entre a dureza do material e a do abrasivo. A taxa de desgaste dos materiais aumenta significativamente quando a dureza do abrasivo é aproximadamente 1,5 vezes maior do que a do material (CORRÊA, 2005).

3 Materiais e métodos

3.1 Seleção das ligas

Baseado nos resultados de resistência à ruptura por flexão, dureza e análise microestrutural obtidos no trabalho de SANTOS (1990), produziu-se amostras de metais duros com as composições em peso apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição dos metais duros estudados

Composição da mistura									
Metal duro	% WC	% Ligante	Composição do Ligante						
			%Co	%Ni	%Si	%C	%Al	%Cr	%Mo
Co	90	10	10	-	-	-	-	-	-
NiSi	90	10	-	94,1	4,1	1,8	-	-	-
NiAl	90	10	-	95	-	-	5	-	-
NiMo	90	10	-	80	-	-	-	-	20
NiCr	90	10	-	80	-	-	-	20	-

Para facilitar a comparação dos resultados do metal duro convencional (WC-Co) com as composições formuladas para metais duros à base de níquel, trabalhou-se com 10% em massa de fase ligante, de forma a não só quantificar como também, qualificar sua resistência ao desgaste. Para se ter maior certeza nos resultados quando da comparação, optou-se por confeccionar os corpos de prova de metal duro convencional (WC-10%Co) e ensaiá-los nas mesmas condições que as novas ligas.

3.2 Matérias-primas

3.2.1 Carboneto de tungstênio

O carboneto de tungstênio (WC) sólido foi adquirido da empresa SECO TOOLS DO BRASIL, com tamanho médio das partículas de 2,5 μm .

3.2.2 Óxido de níquel

Inicialmente, utilizou-se níquel sólido “Carbonyl”, importado da Alemanha, com granulometria de 5,0 μm , produzido pela H. S. Stark Berlin. Porém, encontrou-se grande dificuldade para reduzir o tamanho das partículas desse pó. Assim passou-se a introduzir níquel na forma de óxido, que reduz o tamanho de partículas facilmente durante a moagem da mistura WC-NiO.

O óxido de níquel (NiO) sólido, com teor de níquel de aproximadamente 50%, foi produzido por calcinação a partir de carbonato de níquel, adquirido da empresa Níquel-Tocantins.

3.2.3 Siliceto de níquel

O siliceto de níquel (NiSi) foi utilizado para evitar a utilização de Si puro que oxida facilmente. Esse pó foi comprado da H. S. Stark Berlin, com granulometria média de 175 μm . O pó foi moído por 200 horas em moinho tipo “mortar” com heptano.

3.2.4 Nitreto de alumínio

O pó de nitreto de alumínio (AlN) possuía granulometria inicial abaixo de 75 μm , foi moído durante 100 horas em moinho do tipo “mortar” com panela de metal duro sob proteção líquida de heptano. Não foi feito um controle final do tamanho de partícula do AlN e seu grau de pureza é da ordem de 99%. O pó inicial foi obtido da H. S. Stark Berlin, Alemanha.

3.2.5 Carboneto de silício

O pó de carboneto de silício (SiC) usado apresentou tamanho de partícula de 1 μm ; foi adquirido da AROTEC, tendo pureza de 99%.

3.2.6 Carbono

O carbono (negro de fumo) sólido foi adquirido da empresa H. S. Stark Berlin com granulometria máxima de 2 μm .

3.2.7 Carboneto de molibdênio

O carboneto de molibdênio (Mo_2C) sólido foi adquirido da empresa Hogãnas, com tamanho de partícula de 2 μm a 3 μm .

3.2.8 Carboneto de cromo

O carboneto de cromo (Cr_3C_2) sólido foi adquirido da empresa Hogãnas, com tamanho de partícula de 2 μm a 3 μm .

3.3 Mistura/homogeneização

Os pós foram pesados conforme as composições da Tabela 3 e colocados no moinho de bola, a massa de cada mistura foi de 300g. Adicionou-se 600 g de esferas e 150 ml de heptano. Cada sistema de pós foi misturado durante 80 horas em moinho de bolas revestido por metal duro e esferas de metal duro.

Em seguida, a mistura de pós foi submetida a um tratamento de redução em atmosfera de hidrogênio a 750°C por 1 hora, devido à presença de óxido de níquel.

Após a redução, adicionou-se, em cada mistura, 1,75% em peso de parafina pura analítica (P. A.) dissolvida em heptano. Foi, então, realizado o peneiramento dos grânulos e aqueles com granulometria entre 200 e 300 μm foram utilizados. Os grânulos maiores que 300 μm foram diminuídos por esmagamento, enquanto os grânulos menores de 200 μm foram reaglomerados após novas adições de heptano, que permitem a dissolução da parafina.

3.4 Compactação

A compactação uniaxial das misturas foi realizada em matriz de aço, do tipo flutuante, com pressão de 130 Mpa, em prensa hidráulica. Os compactados a verde apresentavam geometria cilíndrica com diâmetro de 10 mm e altura de aproximadamente 10 mm.

3.5 Sinterização

A remoção da parafina dos compactados a verde foi realizada por aquecimento lento (velocidade de aquecimento < 10°C/min) até aproximadamente 500°C. Através

dessa técnica a remoção da parafina ocorre de forma lenta, sem causar danos (trincas e poros) ao material. Essa etapa foi feita em um forno com câmara tubular de alumina sob fluxo de hidrogênio. A temperatura foi mantida em 500°C por uma hora, para permitir a evaporação total da parafina. Os vapores de parafina são arrastados pelo fluxo de hidrogênio.

Após 1 hora na temperatura de 500°C, aumentou-se a temperatura para 750°C, que foi mantida por 30 minutos para que ocorresse a pré-sinterização, também em fluxo de hidrogênio. Em seguida foi realizado o resfriamento das amostras com variação lenta de temperatura, e então, as amostras foram seccionadas ao meio e usinadas para a obtenção da geometria desejada.

As amostras, já na geometria desejada, foram finalmente sinterizadas a 1.460°C por 1 hora, em um forno a vácuo (2×10^{-5} bar à 6×10^{-5} bar). Após a sinterização realizou-se um resfriamento bastante lento, aproximadamente 5°C/min até 850°C, sendo ainda mais lento em temperaturas inferiores devido às inércias térmicas do forno e da carga.

A Figura 19 esquematiza todo o ciclo de sinterização, iniciando pela remoção de parafina e terminando na sinterização.

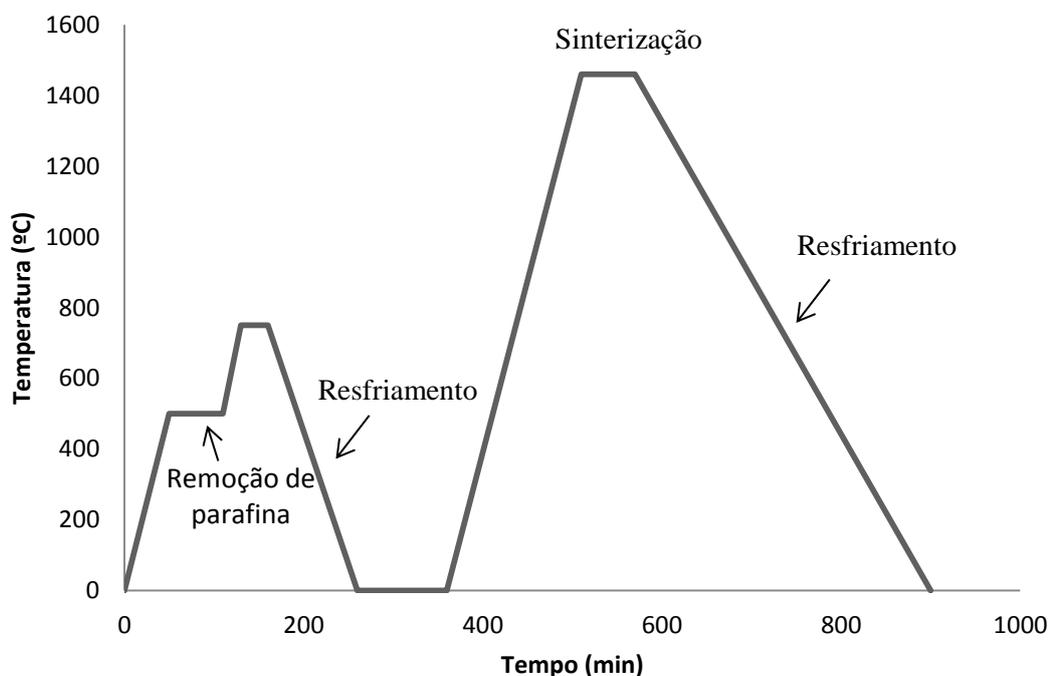


Figura 19 - Ciclo de sinterização.

3.6 Preparação das amostras

As amostras foram retificadas com rebolo adiamantado da marca WINTER tipo K-PLUS 888 (para retífica a seco), em passes sucessivos. A profundidade retirada em cada passe não deve ser superior a 0,01 mm, sendo que a profundidade total é próxima de 0,3 mm. A retificação é importante, pois remove a carepa de sinterização que se forma nas superfícies externas dos corpos de prova.

A preparação das amostras para a caracterização microestrutural incluiu as seguintes etapas: embutimento, com máquina AROTEC PRE-30, lixamento com lixas MD-Alegro da Struers com granas 180/320/600 até 1200 na Tegra force-5, modelo Tegra pd-35 da marca Struers e polimento com pasta de diamante 0,1 micra, em pano MD mol da Struers.

3.7 Caracterização microestrutural

Para a realização das análises foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA 15, marca ZEISS com EDS acoplado modelo xFlash 360, marca Bruker, e um microscópio óptico Opto-Digital DSX500 da marca Olympus.

Para o ataque químico, as amostras de metal duro foram polidas e embebidas em reagente de Murakami (1 g ferricianeto de potássio, 2 g hidróxido de potássio, e 30 g de água) por 1 a 2 minutos à temperatura ambiente.

A difração de raios X foi realizada com o auxílio de um difratômetro modelo X'Pert PRO da marca PANalytical, com radiação de cobalto ($\lambda = 1,7890100 \text{ \AA}$). Os parâmetros utilizados para análise do material foram: tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, 2θ variando de 10° a 100° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,5 segundo.

3.8 Densidade

A densidade aparente de cada amostra foi determinada pelo método de Arquimedes, por imersão das amostras em água, com o auxílio de uma balança analítica da marca Shimadzu e modelo AY220. O procedimento foi realizado de acordo a norma ASTM B962-15.

A densidade teórica, ρ_T , foi calculada pela equação 3.

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B + m_C}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} + \frac{m_C}{\rho_{TC}}} \quad (3)$$

Onde:

m_A : Massa de A;

m_B : Massa de B;

m_C : Massa de C;

ρ_{TA} : Densidade teórica do A;

ρ_{TB} : Densidade teórica do B;

ρ_{TC} : Densidade teórica do C.

A densidade teórica do WC, Ni, Co, AlN, SiC, Mo₂C e do Cr₃C₂ são 15,63 g/cm³, 8,5 g/cm³, 8,9 g/cm³, 3,26 g/cm³, 3,20 g/cm³, 9,18 g/cm³ e 6,6 g/cm³, respectivamente. A densidade relativa foi definida como a porcentagem da densidade teórica que correspondente a sua densidade aparente (YAO, STIGLICH e SUDARSHAN, 1999; MOLISANI, *et al.*, 2002; MARCHI, 2003; MOLISANI, 2004; MOLISANI, YOSHIMURA e GOLDENSTEIN, 2006; MARTINS, 2010; PIRES, 2011).

3.9 Microdureza Vickers

As amostras foram submetidas ao ensaio de microdureza após a preparação metalográfica, mas sem o ataque químico. Esse ensaio foi feito em um microdurômetro HV-1000 da marca Digimess, com carga de 1,0 kgf (9,867 N), com tempo de impressão de 10 segundos. O ensaio foi executado de acordo a norma ASTM C1327-08. Os valores da microdureza atribuídos a cada amostra foi calculado pela média de dez medidas.

3.10 Ensaio de desgaste

O equipamento utilizado neste trabalho foi do tipo pino sobre disco (*pin-on-disk*) que é constituído de um pequeno cilindro de alguns milímetros de diâmetro que apoia sua seção transversal sobre um disco que gira a uma velocidade controlada. Pode-se variar a carga normal e medir a força de fricção. Os ensaios foram realizados seguindo a norma G99 (ASTM, 2000) (G99, 2000) em um tribômetro do tipo pino sobre disco utilizando uma carga (força normal) de 10 N, velocidade linear de 5,0 cm/s (~345 rpm), raio da pista de desgaste de 1,4 mm e distância total de 20.000 voltas. O par tribológico é formado pelos metais duros e uma esfera de alumina de 3 mm de diâmetro. O equipamento fornece o coeficiente de fricção entre os materiais em tempo real e gera um gráfico do coeficiente de fricção em função do tempo total e da distância percorrida (em metros ou número de voltas). O equipamento utilizado nos ensaios tribológicos deste trabalho foi o CSM45 Instruments Pin-on-disk Tribometer, SN 18-313, controlado por computador, do LAP/INPE, mostrado na Figura 20. A superfície das amostras foram polidas com pasta de diamante 0,1 micra, em pano MD mol da Struers. A Figura 21 mostra o formato da trilha de desgaste após ensaio de desgaste pino sobre disco nas amostras estudadas nesse trabalho.



Figura 20 - Tribômetro CSM-Instruments Pin-on-disk do LAP/INPE.

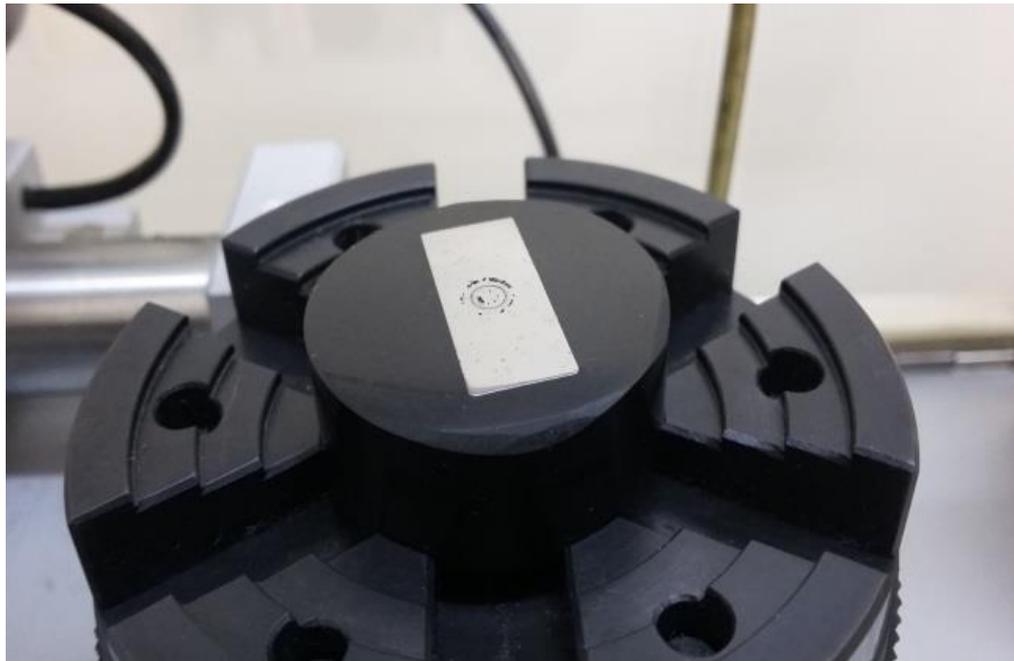


Figura 21 – Trilha de desgaste após ensaio pino sobre disco

3.10.1 Cálculo do desgaste

A equação 4 para o cálculo da taxa de desgaste só é válida para pinos esféricos e, ainda, assumindo que não há desgaste significativo do pino G99 (ASTM, 2000).

$$K = \frac{V_p}{NL} = \frac{V_p}{N2\pi Rn} \quad (4)$$

Onde V_p é o volume perdido pelo desgaste (mm^3);

N é a carga normal aplicada (N);

L é a distância total (m);

R é o raio da pista de desgaste (mm);

n é o número de revoluções.

O volume perdido pelo desgaste é calculado segundo a equação 5:

$$V_p = 2\pi R[r^2 \text{sen}^{-1}(d/2r) - (d/4)\sqrt{(4r^2 - d^2)}] \quad (5)$$

Onde R é o raio da pista de desgaste (mm);

r é o raio da esfera (mm);

d é a largura da pista (mm).

A largura da pista foi medida em um microscópio tridimensional óptico com escala calibrada da marca OGP, modelo 250 utilizando o software MeasureMind Plus.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização microestrutural

4.1.1 Microscopia óptica

As figuras 22, 23, 24, 25 e 26 mostram que as amostras estudadas nesse trabalho alcançaram uma boa qualidade na sinterização, uma vez que apresentam microestruturas similares aos metais duros tradicionais, além disso, não foi observada a presença das fases η e grafita nas microestruturas.

A Figura 22 mostra a micrografia óptica do metal duro com ligante de cobalto e a Figura 23 mostra a do metal duro de Si. Os metais duros apresentam microestruturas muito semelhantes, grãos de WC com formato facetado, embebidos na matriz de ligante. Nas figuras 22 e 23 vê-se nitidamente que houve o fenômeno de crescimento de grãos de WC. Não é possível identificar visualmente poros nas duas microestruturas e observa-se regiões de coloração escura, às quais são partículas liberadas pelo processo de polimento.

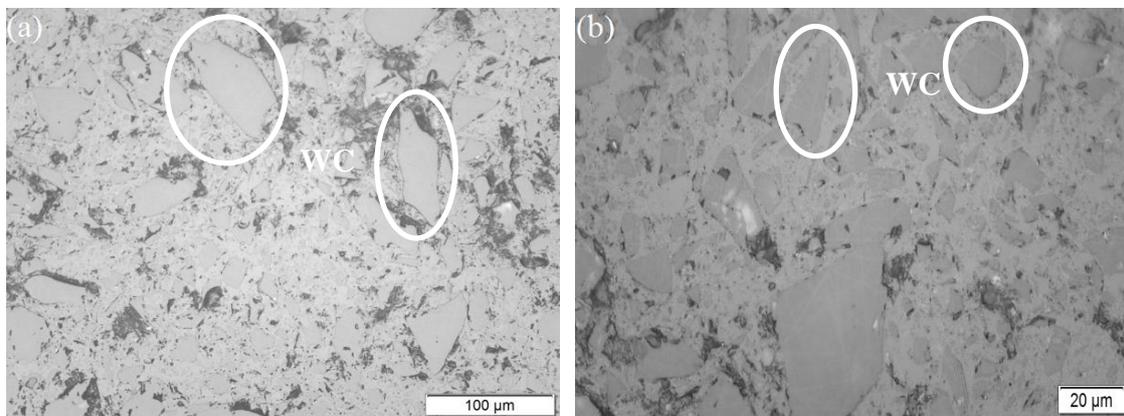


Figura 22 - Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% Co, (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x.

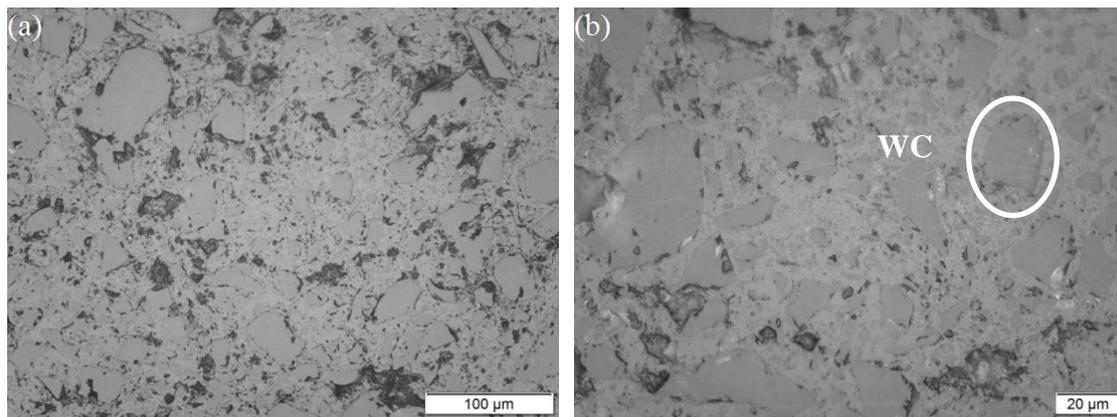


Figura 23 - Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C), aumento de 200x, (b) aumento de 500x.

A Figura 24 mostra que a amostra de com ligante 95% Ni + 5% Al teve uma boa sinterização, uma vez que o ligante está bem distribuído por todo metal duro. Não se observa a presença de poros e nem de fase η ou grafite, ou alguma fase intermetálica rica em Al na microestrutura. A ausência dessas fases na microestrutura indica que a sinterização foi satisfatória para essa composição e para os parâmetros de sinterização adotados.

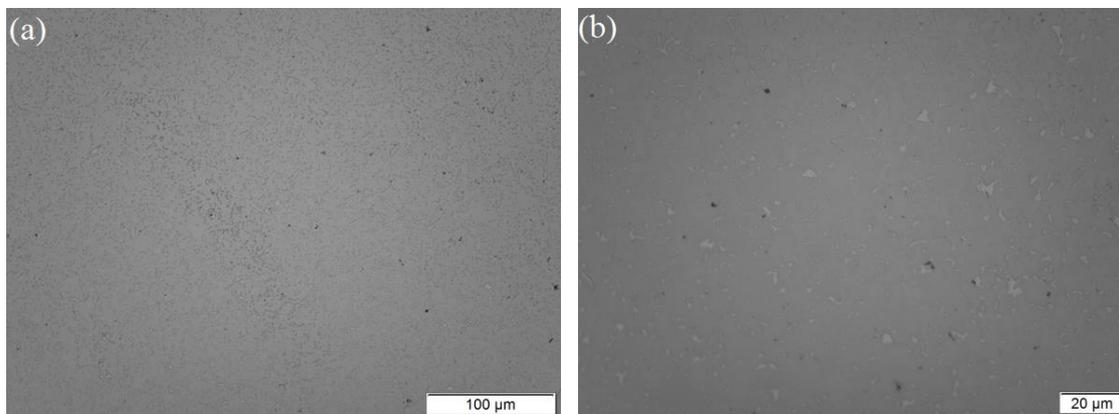


Figura 24 – Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% ligante (95% Ni + 5% Al), (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x.

As figuras 25 e 26, mostram nos metais de duros de NiMo e NiCr, respectivamente, a presença de ilhas de ligante e de poros. Essas ilhas de ligante são regiões de acúmulo de ligante, indicando uma baixa uniformidade de distribuição do mesmo na microestrutura, quando comparado com a observada no metal duro correspondente tendo o cobalto como ligante.

A presença de poros é prejudicial para as propriedades mecânicas dos materiais, diminuindo a dureza, a resistência à ruptura por flexão e a resistência ao desgaste. Nas figuras 25 e 26 a porosidade está distribuída de forma uniforme nas microestruturas, o que é conveniente uma vez que a concentração de poros em uma região pode ser um ponto de início de fratura do material (SANTOS, 1990; CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010).

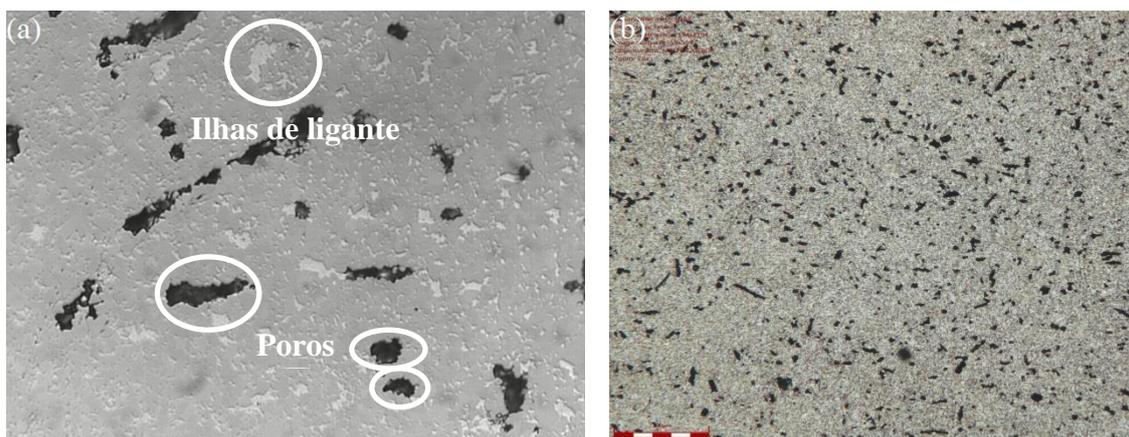


Figura 25 – Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Mo₂C), (a)sem ataque, aumento de 1000x, (b) ataque com reagente de Murakami, aumento de 500x.

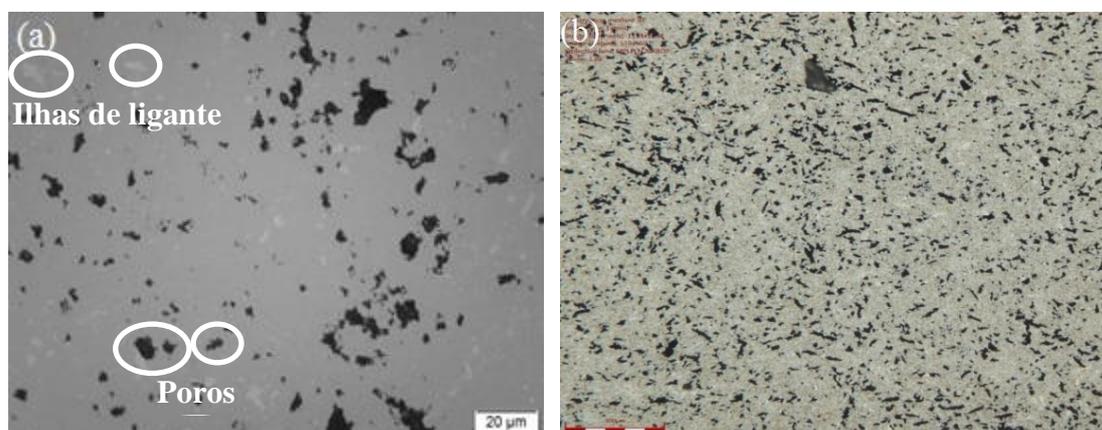


Figura 26 – Micrografia (MO) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Cr₃C₂), (a)sem ataque, aumento de 1000x, (b) ataque com reagente de Murakami, aumento de 500x.

A presença de poros no metal duro contendo carbeto de molibdênio é menos acentuada do que no metal duro contendo carbeto de cromo, o que indica que o metal duro NiMo possui maior densidade relativa do que o metal duro NiCr.

Tanto a formação de ilhas de ligantes quanto à porosidade podem ser atribuídas a uma série de fatores. Entre eles, a menor molhabilidade do níquel quando comparado ao cobalto, o que causa uma deficiência na difusão da fase líquida entre os grãos de carboneto de tungstênio. Durante as etapas de mistura e moagem, pode ocorrer aglomeração e a deformação dos pós, o que leva a uma baixa homogeneidade das partículas nos compactados contribuindo significativamente para o desenvolvimento das ilhas de ligante e formação de poros. Os carbetos de molibdênio e de cromo são inibidores de crescimento de grão, que podem refinar os grãos de WC na microestrutura, prejudicando o fluxo de líquido. Durante a sinterização de metais duros há formação de fase líquida, se o fluxo de líquido formado não for suficiente, haverá baixa homogeneidade química e formação de poros, uma vez, que todo espaço vazio não é preenchido. Entretanto, vale a pena mencionar que, diferentemente da porosidade, a presença dessas ilhas de ligante não produz um efeito prejudicial sobre as propriedades mecânicas do metal duro (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010; RONG, et al., 2012).

No entanto, era esperada uma melhor molhabilidade do Ni, devido a adição de Mo_2C e de Cr_3C_2 . A molhabilidade do WC pela fase líquida é definida pelo ângulo de contato (θ). Uma densificação satisfatória requer um ângulo de contato baixo. A boa molhabilidade do WC pelo Co se deve ao ângulo de contato próximo a 0° , enquanto que o ângulo de contato do Ni é maior. O ângulo de contato é alterado por fatores que alteram a solubilidade ou a superfície química e a adição de Mo e de Cr tem sido apontado como uma maneira de reduzir o ângulo de contato e, portanto, melhorar a molhabilidade (GENGA, CORNISH e AKDOGAN, 2013; CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010).

Pelo excesso de porosidade apresentado parece que o mecanismo de dissolução e reprecipitação não ocorre de forma suficiente das amostras de metais duros NiMo e NiCr.

4.1.2 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 27 mostra os difratogramas de raios-X (DRX) dos metais estudados nesse trabalho.

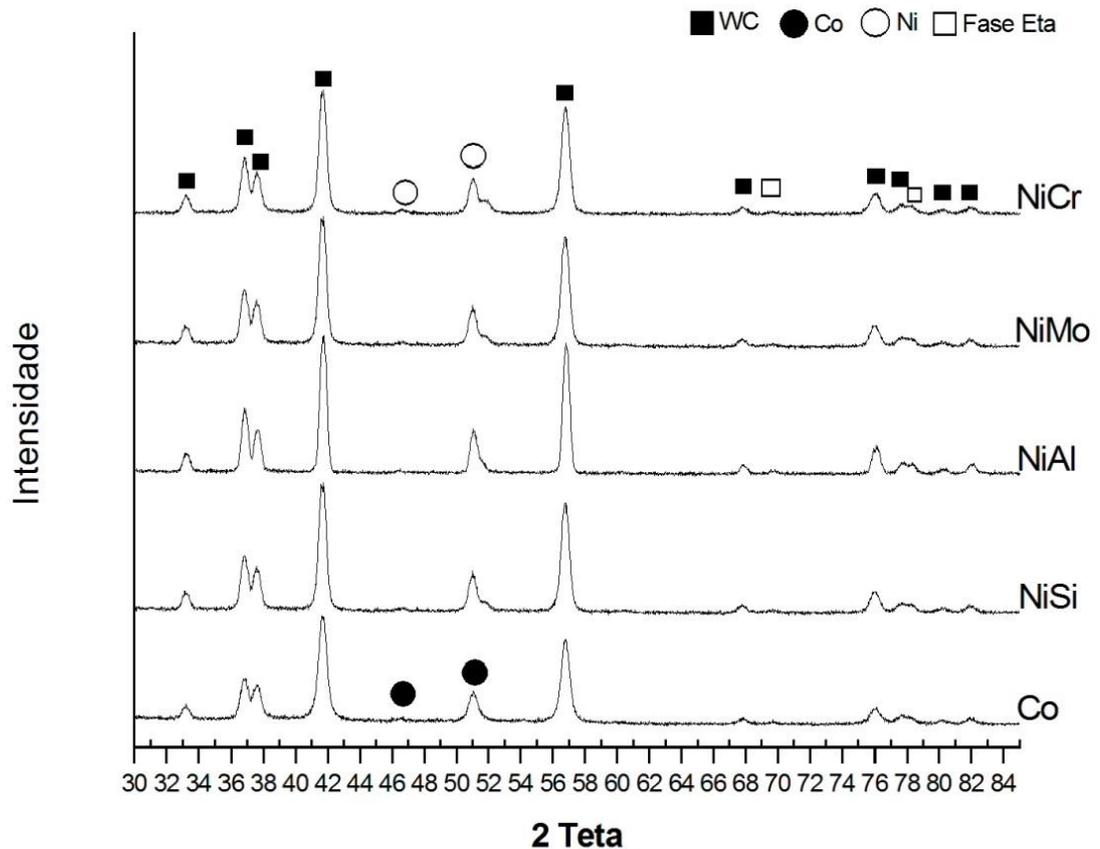


Figura 27 - Difratoograma de raios X (DRX) dos metais duros estudados.

Nos difratogramas foram identificadas a fase dura, WC, e as fases ligantes, Co e Ni, além da fase η . O Co foi identificado no metal duro WC-10%Co, enquanto que o Ni nos metais duros como ligante de Ni. A não detecção do nitreto de alumínio, carboneto de silício, carboneto de molibdênio e do carbeto de cromo se deve a pequena adição desses componentes. Esses resultados são consistentes com os trabalhos de (KIM, *et al.*, 2006; KAI-HUA, *et al.*, 2013; RONG, *et al.*, 2011; REN, *et al.*, 2013). A identificação dos picos característicos das fases WC e Ni, indica que o tempo de moagem e os parâmetros de sinterização utilizados não geram a formação grafita.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das superfícies polidas dos metais duros são apresentadas nas figuras 28, 29, 30, 31 e 32.

A Figura 28 mostra uma boa distribuição de Co na amostra sinterizada, isso deve-se à formação da fase líquida de Co durante a sinterização, que aumenta a solubilidade em WC, bem como a ação da capilaridade da fase líquida entre os poros durante o estágio de rearranjo secundário da sinterização. A relação entre a solubilidade e a molhabilidade do WC e do ligante são fatores importantes para facilitar a boa distribuição do ligante entre os grãos de WC (GENGA, CORNISH e AKDOGAN, 2013). Os grãos de WC apresentam coloração clara, enquanto que, a fase escura é o ligante de Co, conforme pode ser visto na Figura 28 (b).

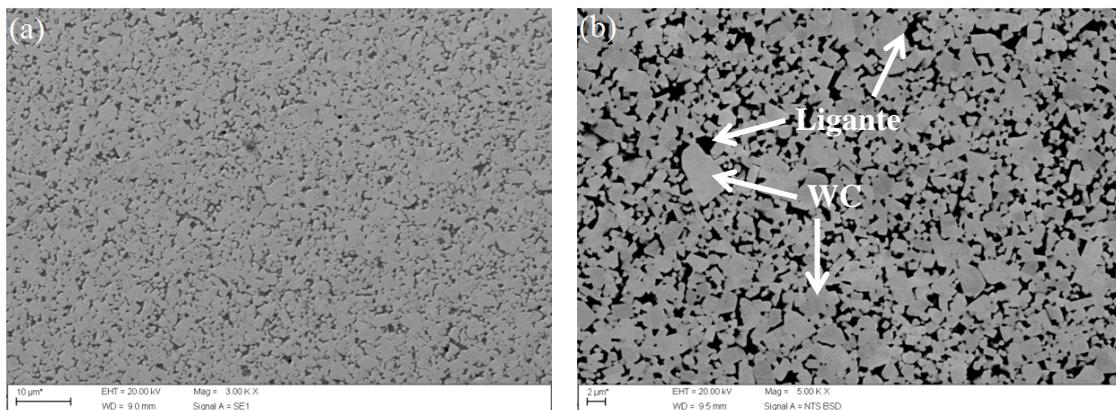


Figura 28 - Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% Co, (a) elétrons secundários, aumento de 3000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 5000x.

Na micrografia da Figura 29(a) é possível ver alguns poros na microestrutura e o acúmulo de ligante em determinadas regiões, denominadas ilhas de ligante. Além disso, os poros apresentam-se bem pequenos na matriz. O níquel em estado líquido dissolve facilmente o SiC. Isso promove o equilíbrio estequiométrico de C necessário para a fase dura, dessa forma minimizando a precipitação de fases intermetálicas, uma vez que um determinado teor de C é incorporado ao Ni (SANTOS, 1990). Durante a análise microestrutural, não foram observados vestígios de SiC não dissolvidos, nem a presença de pequenos aglomerados de grafita livre na microestrutura, o que é um indicativo de que houve uma boa sinterização da liga para o teores de silício e de carbono adotados. Os grãos de WC apresentam coloração clara, enquanto que, a fase escura é o ligante de Ni + Si, conforme pode ser visto na Figura 29(b).

A adição de Si promove a diminuição da temperatura eutética, o que permite realizar sinterização em temperatura mais baixa (SANTOS, 1990).

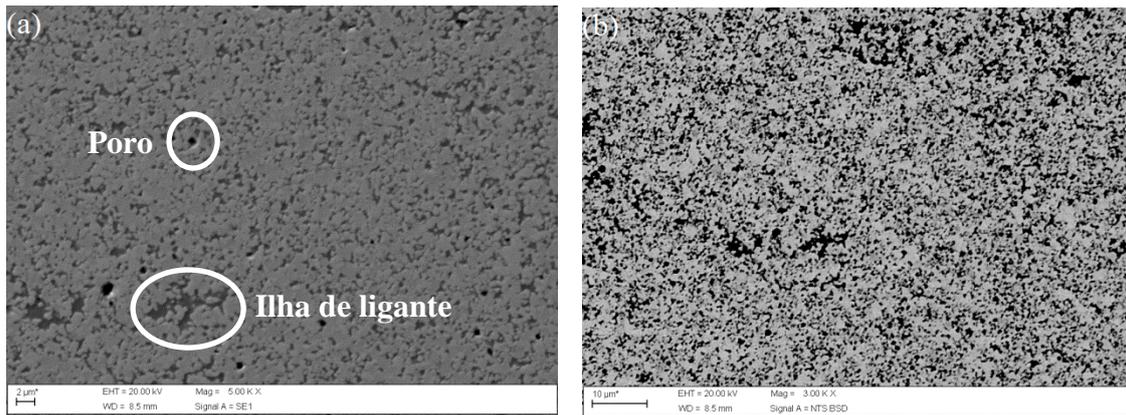


Figura 29 – Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C), (a) elétrons secundários, aumento de 5000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x.

Na Figura 30, na qual é vista a microestrutura do metal duro NiAl, ocorreram um crescimento de grãos de WC durante a etapa de sinterização, uma boa distribuição de partículas WC. Pode ser observado que o novo tipo de metal duro desenvolvido apresenta uma morfologia similar à do metal duro WC-Co. A fase ligante encontra-se uniformemente distribuída no material, com uma espessura média das lamelas da fase ligante, ou seja, um livre caminho médio da fase ligante muito similar ao encontrado em um metal duro WC-Co com igual percentual volumétrico de fase ligante.

A microestrutura do metal duro NiAl consiste em grãos prismáticos de WC incorporados na matriz de ligante. Idealmente, um grão de WC deve ter o formato truncado, achatado e de prisma triangular. Qualquer desvio desta forma, incluindo grãos com cantos arredondados, é indicativo da existência de reprecipitação e estágios de coalescência durante a sinterização e de uma condição de não-equilíbrio enquanto se dá o resfriamento da temperatura sinterização até temperatura ambiente (BANERJEE, LAL e UPADHYAYA, 1995).

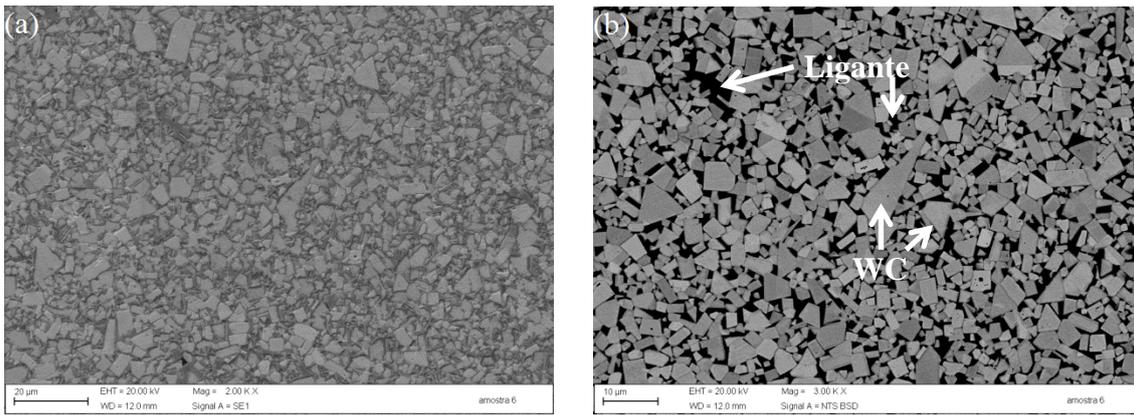


Figura 30 - Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% ligante (95% Ni + 5% Al), (a) elétrons secundários, aumento de 2000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x

O mecanismo de endurecimento por solução sólida do ligante de Ni por Al surge a partir da interação elástica entre o campo de deformações do soluto (Al) e suas discordâncias. O campo de deformações do soluto é atribuído à diferença de tamanho atômico entre o soluto e o solvente (a relação dos raios desses elementos é de aproximadamente 1,15) (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2011).

Os metais duros sinterizados mostrados nas figuras 26, 27 e 28 são muito semelhantes aos obtidos por ESPINOSA, BONACHE e SALVADOR (2011).

Pode ser visto nas figuras 31 e 32 os metais duros de NiMo e NiCr, respectivamente. As partículas de WC estão embebidas na matriz metálica, a formação de ilhas de Ni e a maior presença de poros. Análises microestruturais também indicam um pequeno caminho livre médio entre as partículas de WC e com dispersão bastante estreita, similarmente ao que ocorre com o metal duro com cobalto.

Segundo Sun, *et al.*, (2011) e Lin, *et al.*, (2012), o alto índice de porosidade pode ser explicado pela precipitação de carbeto de molibdênio e de carbeto de cromo no contorno de grão ligante/WC, que ocorre se as concentrações de saturação em fase líquida desses elementos forem atingidas e causa grande prejuízo na densificação. Esse efeito deve ocorrer no início da sinterização, quando a temperatura é mais baixa e a quantidade de líquido é menor o que limita a solubilidade dos carbetos na fase líquida.

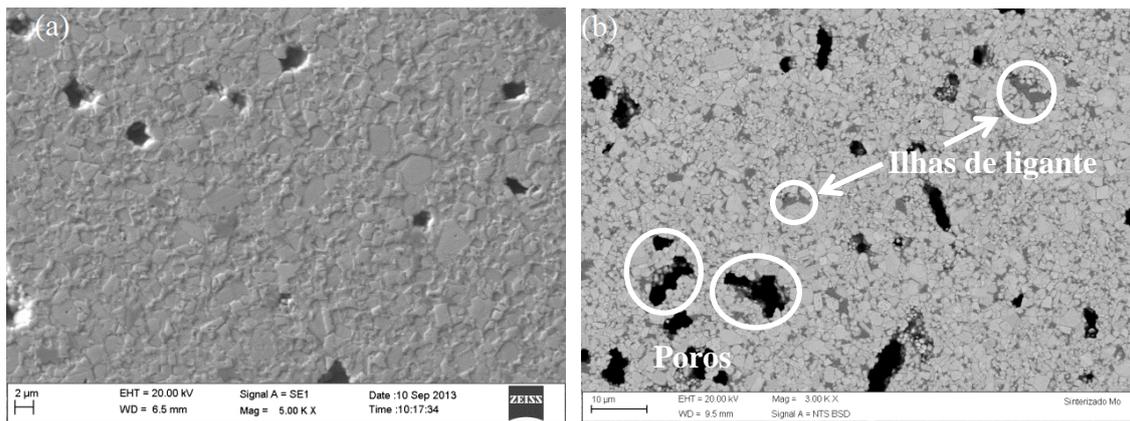


Figura 31 – Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Mo₂C), (a) elétrons secundários, aumento de 5000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x.

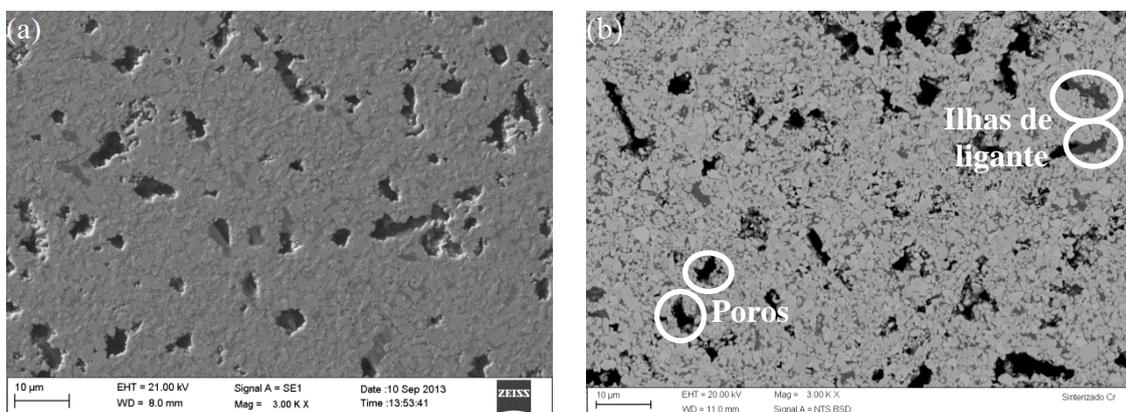


Figura 32 – Micrografia (MEV) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Cr₃C₂), (a) elétrons secundários, aumento de 3000x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 3000x

4.1.4 Microanálise por EDS

As figuras 33, 34, 35, 36 e 37 mostram os espectrômetros de raios X por dispersão de energia dos metais duros estudados nesse trabalho. Não houve a ocorrência de picos de elementos que indicassem contaminação dos materiais, o que pode ocorrer principalmente durante a etapa de mistura e moagem, mostrando a eficácia da utilização do moinho revestido de metal duro e esferas de metal duro.

A Figura 33 mostra um espectrômetro de EDS do WC-Co semelhante ao encontrado no trabalho PIRES (2011).

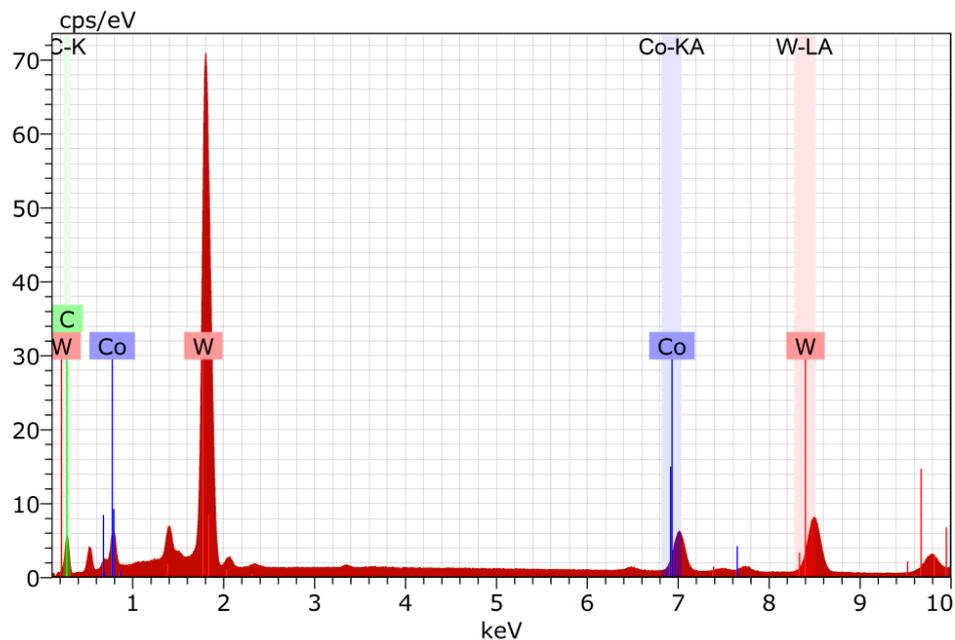


Figura 33 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro
90% WC – 10% Co.

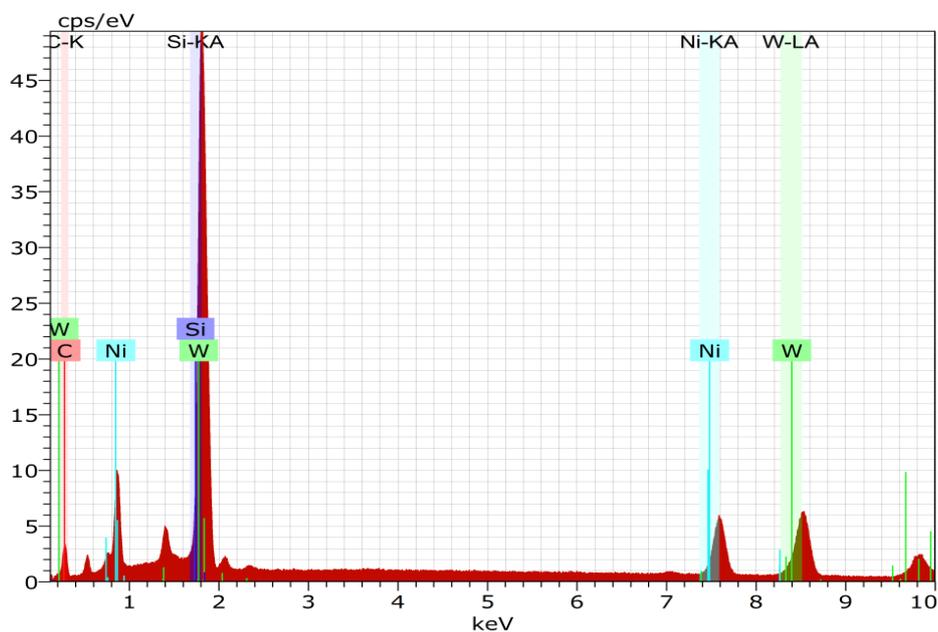


Figura 34 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro
90% WC – 10% ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C).

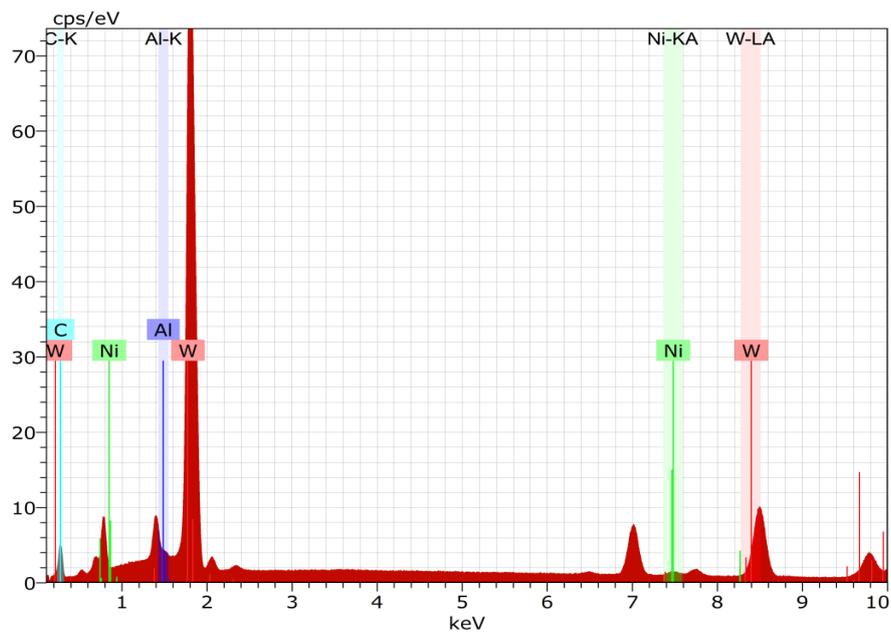


Figura 35 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro
90% WC – 10% ligante (95% Ni + 5% Al).

Os resultados das figuras 36 e 37 são de grande importância, pois o molibdênio e o cromo foram identificados.

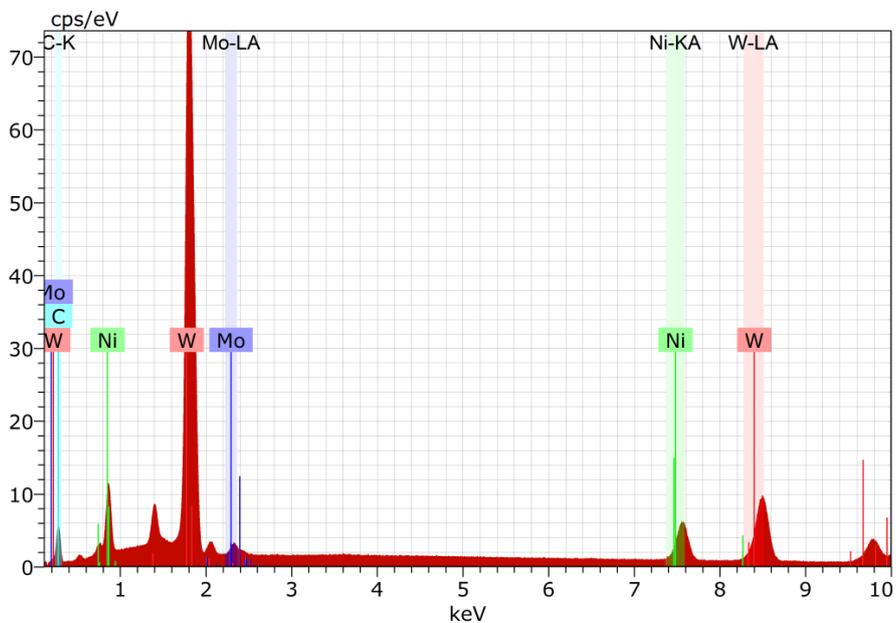


Figura 36 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro
90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20% Mo₂C).

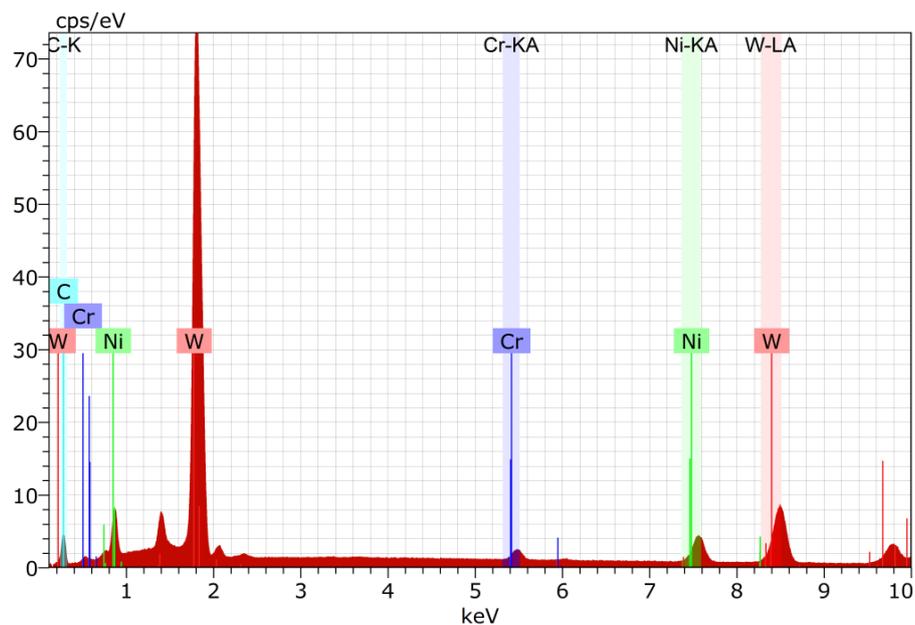


Figura 37 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Cr₃C₂).

4.1.5 Densidade

A Tabela 4 mostra as densidades aparentes e as densidades relativas das amostras estudadas nesse trabalho.

Tabela 4 - Densidade aparente e densidade relativa dos metais duros.

Metal duro	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
Co	14,4828	99,20
NiSi	13,9802	98,31
NiAl	14,2746	99,96
NiMo	13,7721	94,91
NiCr	13,0122	90,80

A densidade relativa do metal duro com 10% de ligante de Co foi de 99,20%, valor compatível com resultados obtidos por ALMOND e ROEBUCK, (1988) e JIA, SUN, *et al.*, (2007).

Segundo Banerjee, Lal e Upadhyaya (1995) a densidade relativa do WC-10Ni é de 98%, resultado compatível com o metal duro de ligante 94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C, conforme pode ser visto na Tabela 4.

O metal duro NiAl obteve densidade de $14,2746 \text{ g/cm}^3$, resultado praticamente livre de poros, como pode ser observado nas micrografias das figuras 24 e 30, valor o qual é superior ao encontrado por CORREA, SANTOS e KLEIN (2011).

A Tabela 4 sugere que as adições de carbetos de molibdênio e de carbetos de cromo foram prejudiciais para a densificação de ambos os materiais. Esses carbetos são inibidores de crescimento de grão de WC, fazendo com que a dissolução e reprecipitação de WC no ligante seja insuficiente, reduzindo dessa forma o efeito de retração, o que também influencia negativamente na densificação (SANTOS, 1990). De acordo com os valores das densidades relativas, esses efeitos negativos foram mais acentuados no material contendo carbetos de cromo. Esses resultados estão de acordo com os trabalhos de Sun, *et al.*, (2008); Sun, *et al.*, (2011); Lin, *et al.*, (2012) e Guo, *et al.*, (2008).

Analisando a Tabela 4, os metais duros com ligante de Mo_2C e Cr_3C_2 apresentam os menores valores de densidade relativa, confirmando que as amostras não são totalmente densas. Esse resultado está de acordo com as micrografias das figuras 25, 26, 31 e 32 que mostram a presença de poros nesses metais duros. Com a substituição de Ni por Mo_2C e Cr_3C_2 , para os respectivos metais duros, há um aumento do teor de carbono estequiométrico, devido a uma grande diferença entre as densidades carbono e do WC, o que causa o aumento na porosidade da amostra (TAHERI-NASSAJ e MIRHOSSEINI, 2003).

O metal duro de Al, foi o que obteve o maior valor de densidade relativa (99,96%), enquanto que o ligante de 80% Ni + 20% Cr_3C_2 , teve o menor valor de densidade relativa (90,80%). Esse resultado está de acordo com a literatura, uma vez que o níquel como ligante de WC afeta adversamente a densificação. Pequenas quantidades de Cr_3C_2 quando substituído em conjunto com o níquel aumentam o nível

de porosidade, pois tanto WC como Cr_3C_2 tem baixa molhabilidade em Ni fundido (BANERJEE, LAL e UPADHYAYA, 1995).

A densidade influencia diretamente nas propriedades mecânicas do material sinterizado, como a dureza. Assim, um decréscimo na densidade implicará em prejuízos nas propriedades mecânicas (RONG, PENG, *et al.*, 2011).

4.1.6 Microdureza

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para a microdureza Vickers das amostras.

Tabela 5 - Microdureza Vickers, obtidas para os metais duros.

Amostra	Dureza (HV)
Co	1461 ± 76
NiSi	1370 ± 17
NiAl	1263 ± 17
NiMo	1221 ± 81
NiCr	1040 ± 80

A menor dureza dos metais duros de NiSi, NiAl, NiCr e NiMo em relação ao Co foi devido à má molhabilidade entre WC e Ni, levando à formação de ilhas de ligante de Ni, e à alta plasticidade no ligante de Ni (GENGA, CORNISH e AKDOGAN, 2013). Uma explicação alternativa para a menor dureza do metal duro de ligante à base de Ni é devido à densidade do Ni ser menor em comparação ao Co (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010; CORREA, SANTOS e KLEIN, 2011).

Segundo Penrice (1987) o metal duro contendo apenas níquel como ligante (WC-10Ni), também produzidos pela metalurgia do pó convencional, apresenta uma queda apreciável no valor da dureza em comparação ao metal duro convencional WC-10Co, sendo, provavelmente, o principal motivo para que o cobalto não tenha sido amplamente substituído pelo níquel nas indústrias produtoras de metal duro.

Segundo Santos (1990), a dureza do metal duro WC-10Ni produzido por metalurgia o pó convencional está em torno de 1200HV. Como pode ser observado na Tabela 5, a dureza do WC-NiSi é a mais próxima do WC-Co e superior ao metal duro WC-Ni. Este resultado demonstra a ação efetiva do silício como endurecedor por solução sólida no ligante de Ni, levando a uma melhoria geral das propriedades mecânicas do material; principalmente quando este é comparado com a liga de WC-Ni

Já o valor da microdureza do metal duro NiAl é superior ao metal duro WC-Ni, confirmando o endurecimento por solução sólida do metal pela adição de alumínio, devido a boa dispersão das partículas AlN no metal duro.

A liga de níquel propriamente dita forma-se durante a sinterização pela interdifusão dos componentes da mistura. Além do silício e do alumínio, a fase ligante também solubiliza uma certa quantidade de carbono do WC (SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010).

O valor de dureza dos metais duros de NiSi e NiAl são menores do que a dureza do metal duro de Co, devido ao fato do ligante de níquel ser mais dúctil e apresentar uma maior quantidade de micro-deformações plásticas do que o ligante de cobalto durante o resfriamento. Como resultado, um considerável alívio de tensões residuais (originado a partir dos diferentes valores de coeficientes de dilatação linear da fase dura e ligante) ocorre (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010; CORREA, SANTOS e KLEIN, 2011).

A adição do carbeto de molibdênio promoveu o aumento na microdureza do material, uma vez que a sua dissolução na fase líquida promove o endurecimento por solução sólida e o refinamento das partículas de WC, pois o carbeto de molibdênio atua como inibidor de crescimento de grão. De acordo com a relação de Hall-Petch, a dureza da liga aumenta com o decréscimo do tamanho de grão de WC. Além disso, o ângulo de contato diminui devido à adição de Mo₂C, melhorando a molhabilidade de WC no ligante de Ni (GUO, *et al.*, 2008; LIN, *et al.*, 2014).

Na Tabela 5 observa-se que a adição de carbeto de cromo não influenciou positivamente na microdureza do material. Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Banerjee, Lal e Upadhaya (1995); Zackrisson, *et al.*, (1998) e Kai-Hua, *et al.*, (2013) que concluíram que a adição de carbeto de cromo não aumentou a dureza dos

metais duros estudados . No trabalho de Kai-Hua, *et al.*, (2013), estudou-se a influência de diferentes adições de Cr_3C_2 nas propriedades mecânicas do metal duro WC-Ni, encontrando valores similares para a dureza, pois as diferentes adições de carboneto de cromo pouco contribuíram para a inibição de crescimento de grãos. Assim, novamente de acordo com a relação de Hall-Petch, a dureza não foi influenciada pela adição de carbeto de cromo.

A composição química (fração volumétrica de ligante) e parâmetros microestruturais tais como a porosidade, tamanho de grão, contiguidade e ligante livre, podem afetar a dureza. A dureza do metal duro aumenta com a diminuição do tamanho dos grãos de carboneto e do caminho livre médio do ligante, aumentando a contiguidade da fase carbônica (TAHERI-NASSAJ e MIRHOSSEINI, 2003; MARQUES, 2010).

A porosidade da amostra aumenta geralmente com o aumento do teor de carbono estequiométrico, devido a uma grande diferença entre as densidades carbono e do WC. O aumento do teor de carbono causa a diminuição da dureza dos metais duros (TAHERI-NASSAJ e MIRHOSSEINI, 2003). Analisando as micrografias das figuras 29 e 30 dos metais duros de Cr e Mo, fica evidente a presença de poros nas amostras, o que justifica esses metais duros apresentarem os menores valores de microdureza entre os metais duros estudados.

4.2 Comportamento tribológico

A Figura 38 mostra o coeficiente de atrito em função do número de voltas dos metais duros estudados. Observa-se um aumento no coeficiente de atrito nas voltas iniciais do deslizamento para todas as amostras, denominado estágio 1. O aumento abrupto do coeficiente de atrito corresponde a um alto nível inicial da taxa de desgaste volumétrica. Esta observação pode ser atribuída ao rápido crescimento da área de contato entre a esfera e a amostra (BONNY, *et al.*, 2010).

As curvas são caracterizadas por oscilações próprias de desgaste adesivo. Isso ocorre, porque parte do material é removido da trilha de desgaste durante o assentamento da esfera sob o metal duro. Esse mesmo material, por deslizamentos subsequentes, pode voltar a aderir à superfície original ou formar partículas de desgaste.

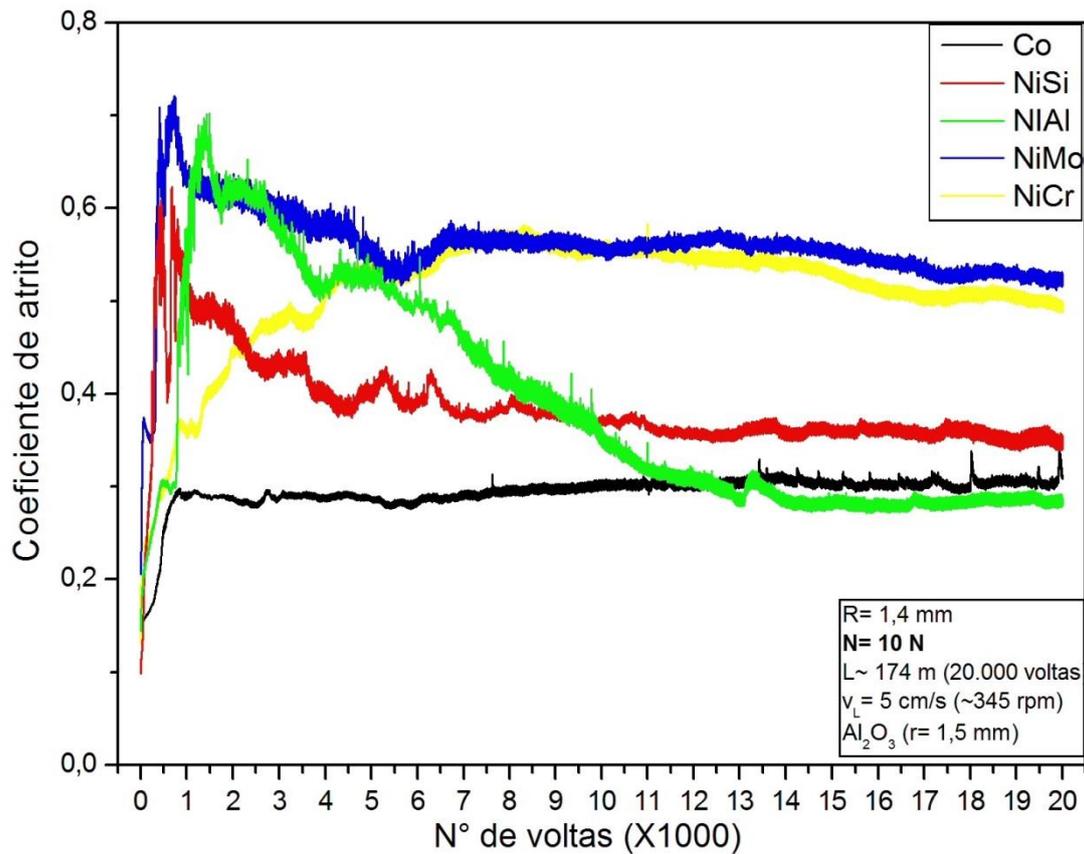


Figura 38 – Coeficiente de atrito em função do número de voltas.

Na Figura 39 observa-se um aumento no coeficiente de atrito nas voltas iniciais do deslizamento (estágio 1) estendo-se até 1500 voltas. Este estágio está associado com uma remoção abrupta de fragmentos de materiais, que constituem o par tribológico, causando um aumento nas dimensões do sulco de desgaste (trilha) e do desgaste de três corpos e, conseqüentemente, no valor do coeficiente de atrito. Com o deslizamento contínuo, um estado estacionário é atingido, em que as partículas de desgaste removidas e/ou inseridos na pista de desgaste resultam na formação de uma tribo-camada, reduzindo o coeficiente de atrito para um valor quase constante. Este estado estacionário (estágio 2) estende-se até ao fim do ensaio (20000 voltas) (ESPINOSA, BONACHE e SALVADOR, 2011; RODRIGUEZ-SUAREZ, *et al.*, 2011).

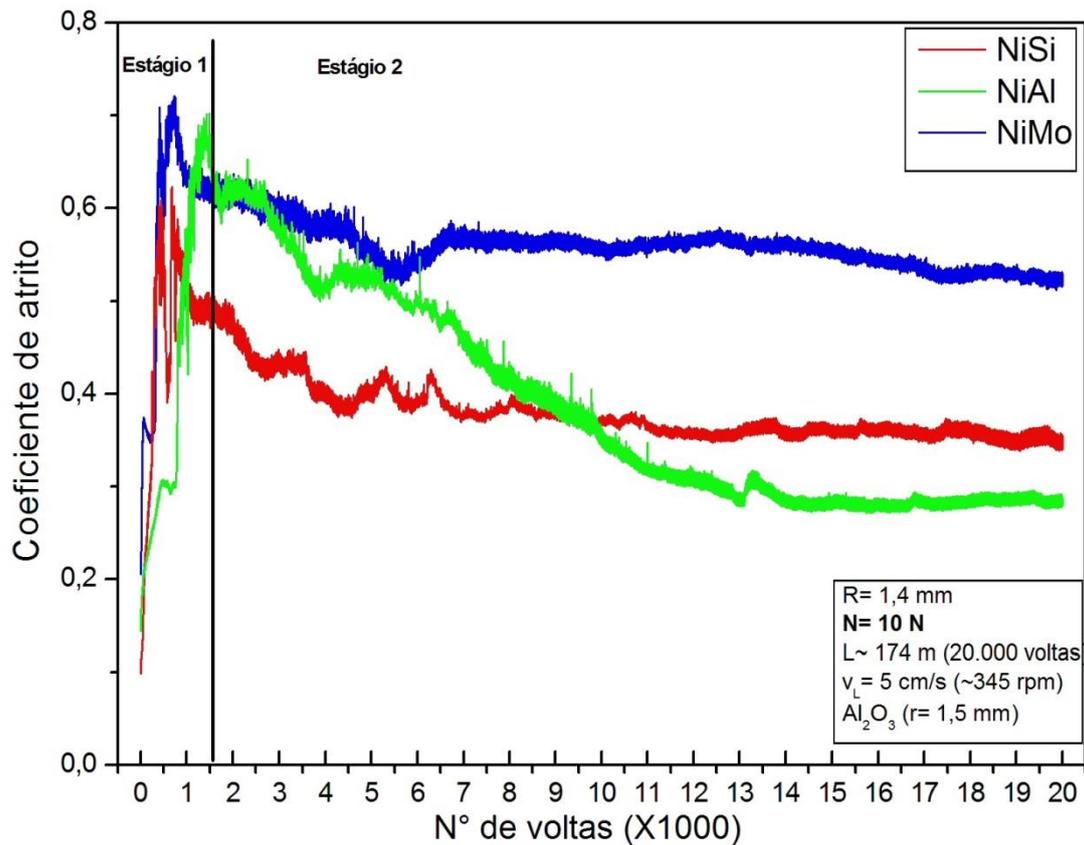


Figura 39 – Coeficiente de atrito em função do número de voltas dos metais duros NiSi, NiAl e NiMo.

Durante o contato inicial, o nível de atrito é elevado, devido à restrita área de contato esfera-amostra. As instabilidades na curva de coeficiente de atrito podem ser relacionadas com as mudanças contínuas na superfície de contato deslizante, particularmente durante período de rotação. Na verdade, o atrito inicial é causado principalmente por uma forte interação entre as irregularidades superficiais, gerando fragmentação de partículas e deformação na região de contato. À medida que o deslizamento segue, as irregularidades diminuem, a rugosidade da superfície inicial reduz-se e, por conseguinte, o componente de bloqueio do atrito diminui e as flutuações nas curvas de fricção diminuem, indicando que se encontra em uma fase de equilíbrio (BONNY, *et al.*, 2010).

O comportamento do estado estacionário pode ser atribuído a um processo de polimento durante o teste de desgaste, que estabelece na superfície da pista um desgaste suave, polindo a superfície as irregularidades ou picos de rugosidade. À medida que o

desgaste avança ainda mais, o desgaste da pista torna-se mais suave e o coeficiente de fricção fixa-se em um nível constante (RODRIGUEZ-SUAREZ, *et al.*, 2011).

Na Figura 40 pode ser visto que o coeficiente de atrito do WC-Co é quase constante desde o início do deslizamento, isto é, as condições de equilíbrio do estágio 2 são atingidas de forma relativamente rápida. Já o WC-NiCr é o metal duro com o coeficiente de atrito com estágio 1 mais longo, estendendo-se até 8500 voltas. O estado estacionário assim como o WC-Co é quase constante.

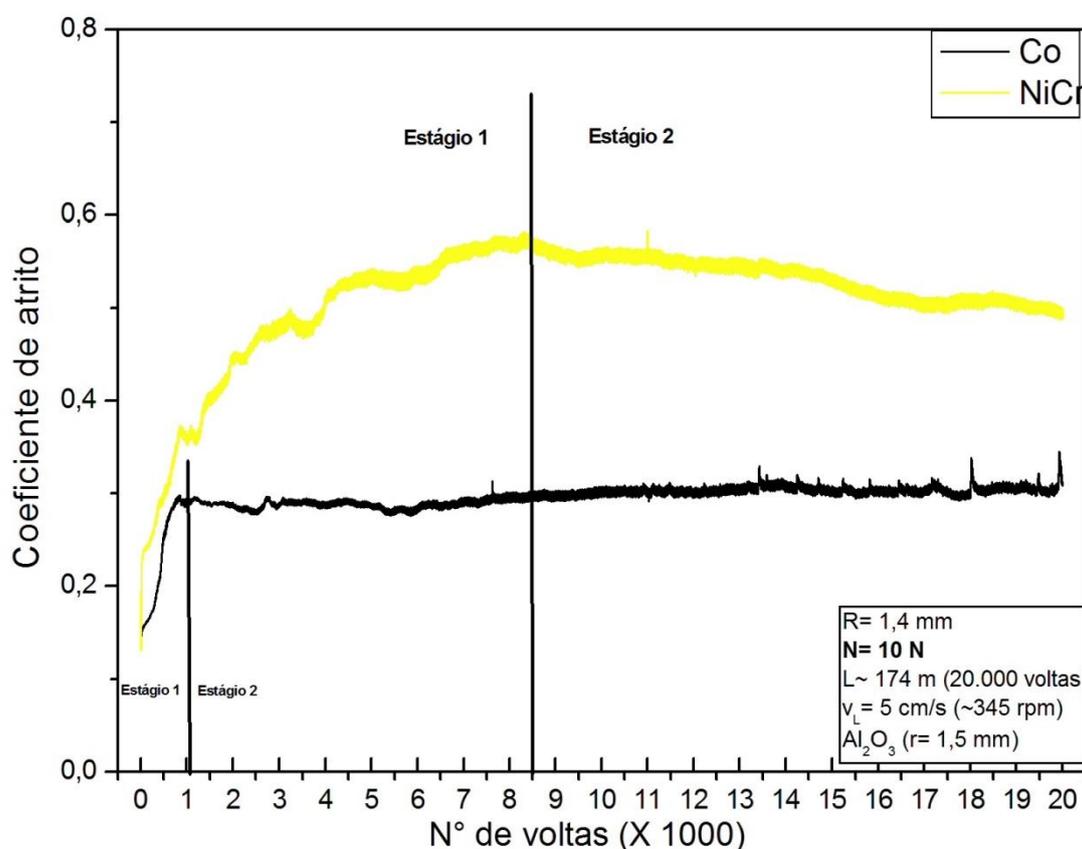


Figura 40 – Coeficiente de atrito em função do número de voltas dos metais duros de Co e Ni Cr.

As flutuações observadas durante a evolução do coeficiente de atrito podem ser de vibrações, de baixa frequência, que ocorrem no tribômetro, e/ou de fenômenos de ruptura e regeneração da camada de partículas da esfera e da amostra, durante o desgaste, que muda ao longo da distância de deslizamento (ESPINOSA, BONACHE e SALVADOR, 2011).

De acordo com a literatura, a diferença no comportamento de fricção dos diferentes materiais examinados pode ser explicada em termos de compatibilidade tribológica e adesão, da composição química, tamanho de grão e distribuição da fase ligante entre os grãos de WC (ESPINOSA, BONACHE e SALVADOR, 2011).

A Figura 41 mostra os volumes de desgaste dos metais duros estudados. O metal duro de ligante de cobalto apresentou o menor volume de desgaste, $0,044174548 \text{ mm}^3$, resultado que já era esperado. Os metais duros NiSi, NiAl e NiMo apresentaram mais que o dobro do volume de desgastado no WC-Co. A composição com carboneto de cromo teve um volume desgastado 20% superior em comparação ao WC-10%Co.

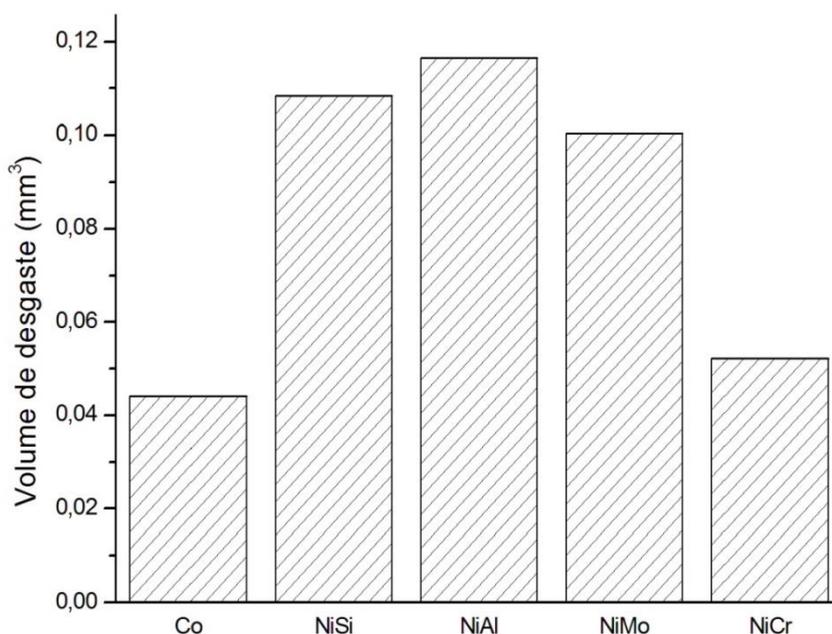


Figura 41 – Volume de desgaste para 20.000 voltas para os metais duros.

A Figura 42 mostra que as taxas de desgaste das composições estudadas foram da ordem de grandeza de $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m.N}$. O metal duro de ligante de cobalto apresentou o melhor desempenho em comparação aos metais duros com ligante de níquel. Entre os metais duros com ligante de Ni, a composição com carboneto cromo se destaca com a menor taxa de desgaste, devido ao fato do Cr_3C_2 atuar como inibidor de crescimento de grãos.

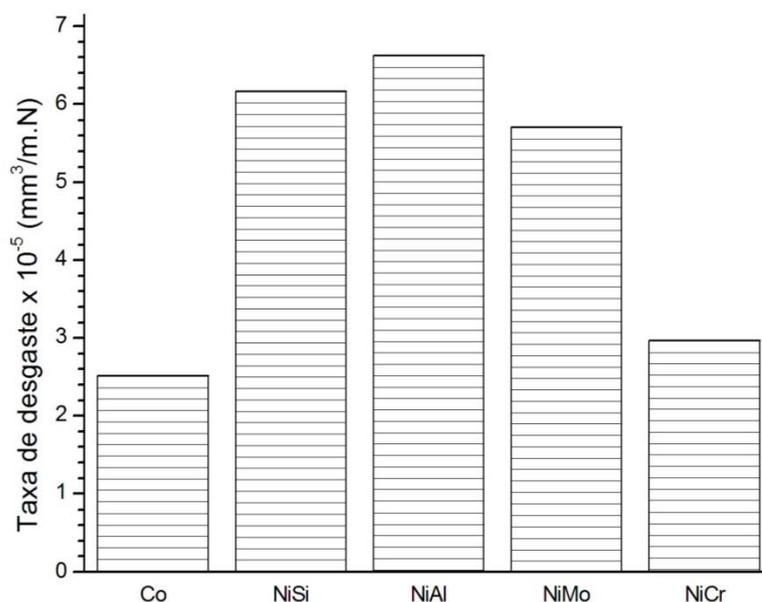


Figura 42 – Taxa de desgaste para 20.000 voltas para os metais duros.

4.2.1 Avaliação dos mecanismos de desgaste

As figuras 43, 44, 45, 46 e 47 mostram as micrografias das trilhas de desgaste dos metais duros estudados. A pista de desgaste formada tem uma aparência lisa e brilhante. Não há a presença de material transferido da esfera sob a superfície, pois uma avaliação visual mostrou que não houve desgaste da esfera.

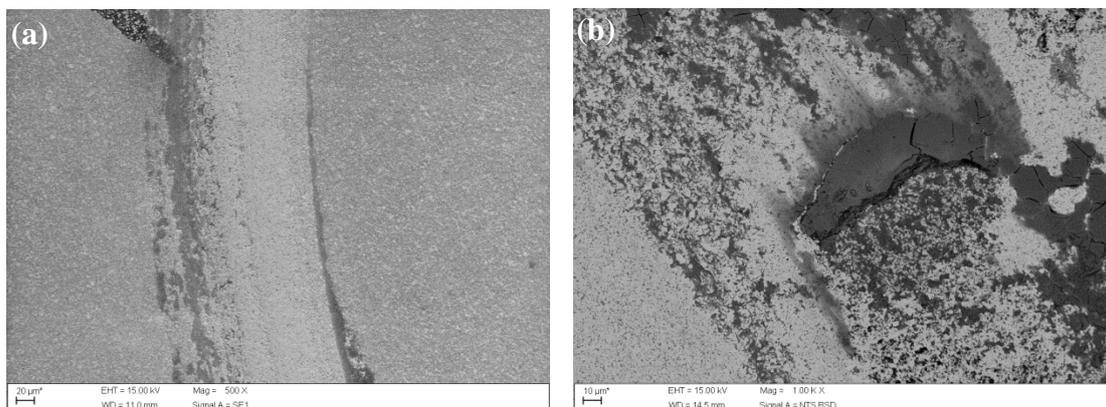


Figura 43 – Micrografias (MEV) da trilha de desgaste do metal duro de ligante de Co. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.

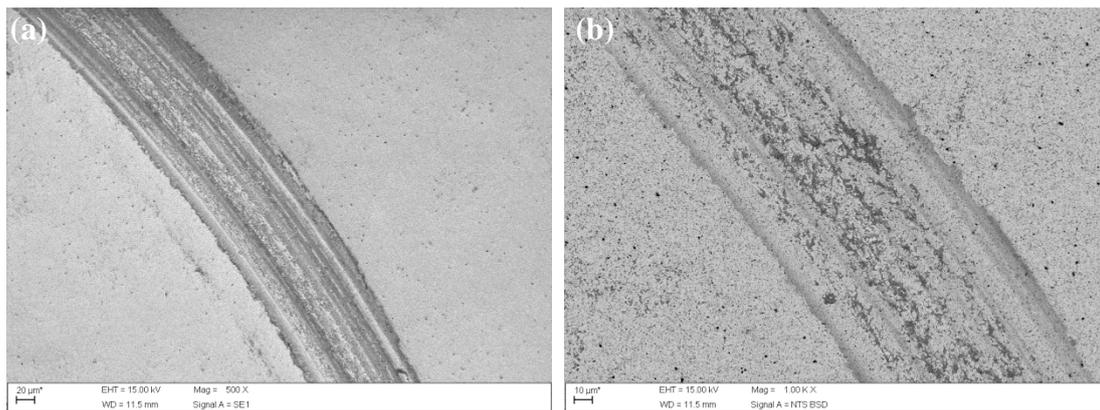


Figura 44—Micrografia da trilha de desgaste do metal duro de ligante de NiSi(a)elétrons secundários, aumento de 500x,(b)elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.

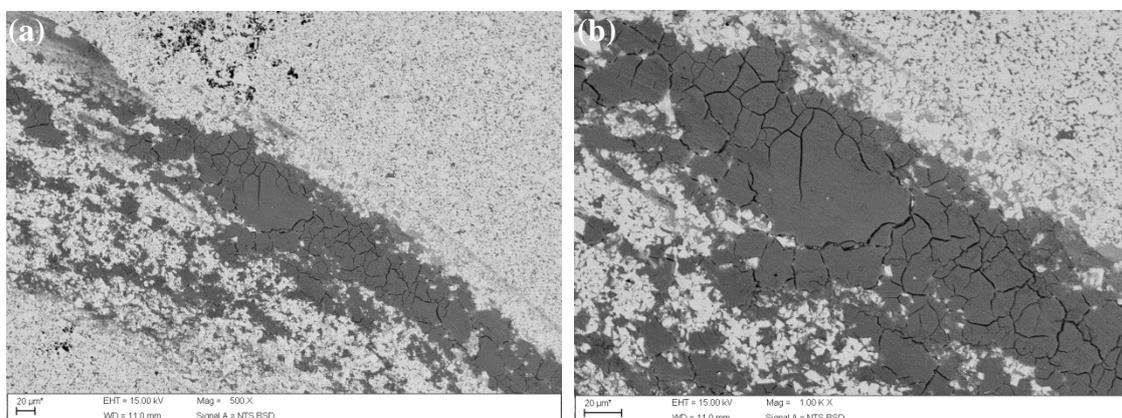


Figura 45 – Micrografia da trilha de desgaste do metal duro de ligante de NiAl. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.

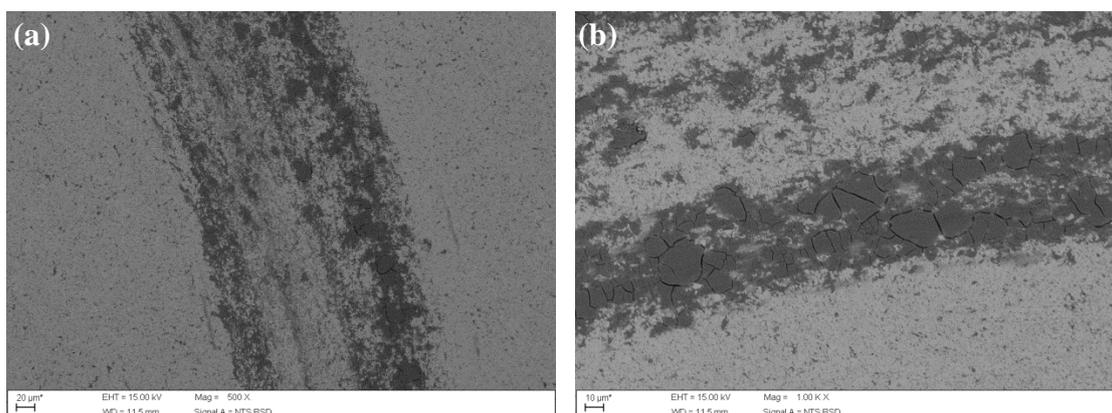


Figura 46 –Micrografia da trilha de desgaste do metal duro de ligante de NiMo. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.

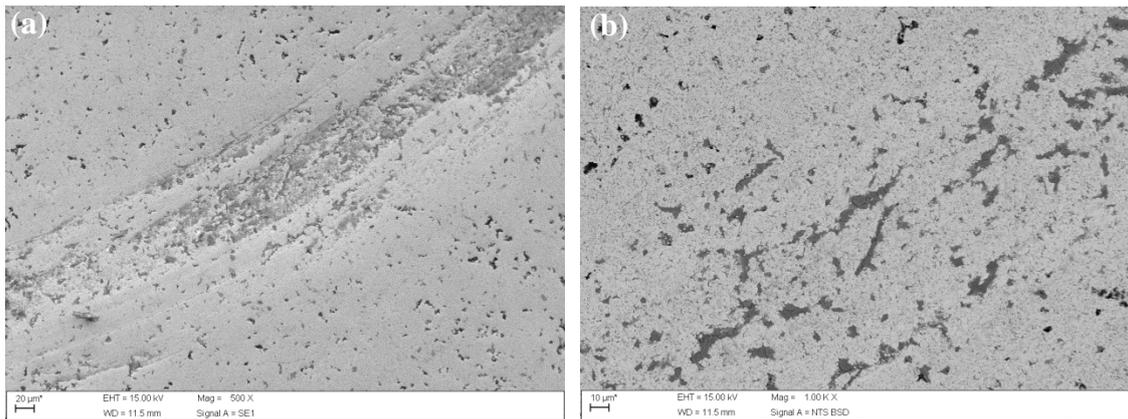


Figura 47 – Micrografia (MEV) da trilha de desgaste do metal duro de ligante NiCr. (a) elétrons secundários, aumento de 500x, (b) elétrons retro-espalhados, aumento de 1000x.

Os grãos de WC podem ser vistos com mais detalhes dentro da pista de desgaste nas figuras 48, 49, 50 e 51. É importante notar que nos grãos de WC, surge uma grande quantidade de trincas interligadas, as quais estão concentradas na parte central da trilha de desgaste. A morfologia facetada observada nas microestruturas originais não é mais vista nesta primeira camada de grãos de WC desgastados quando comparadas às figuras 28, 30 e 31.

Houve a formação de trincas nos grãos de WC e a perda de material da superfície, devido à fratura e remoção de grãos. Os grãos maiores no centro da Figura 48(a) sofreram fratura frágil do tipo transgranular e partículas de desgaste estão presentes na superfície do metal duro Figura 8(c). As partículas de desgaste são constituídas de pequenos fragmentos de grãos de WC. Alguns deles foram removidos completamente da superfície, mas muitos permaneceram na trilha de desgaste.

Com exceção do metal duro de Cr os resultados desta investigação de desgaste superficial revelam a ocorrência de vários mecanismos de desgaste, entre eles, polimento de grãos, abrasão com a formação de partículas de desgaste, a adesão de camadas de partículas de desgaste, remoção da superfície de ligante, quebra e/ou fragmentação de grãos e liberação de grãos.

Com exceção do metal duro de Cr os resultados desta investigação de desgaste superficial revelam a ocorrência de vários mecanismos de desgaste, entre eles, polimento de grãos, abrasão com a formação de partículas de desgaste, a adesão de

camadas de partículas de desgaste, remoção da superfície de ligante, quebra e/ou fragmentação de grãos e liberação de grãos.

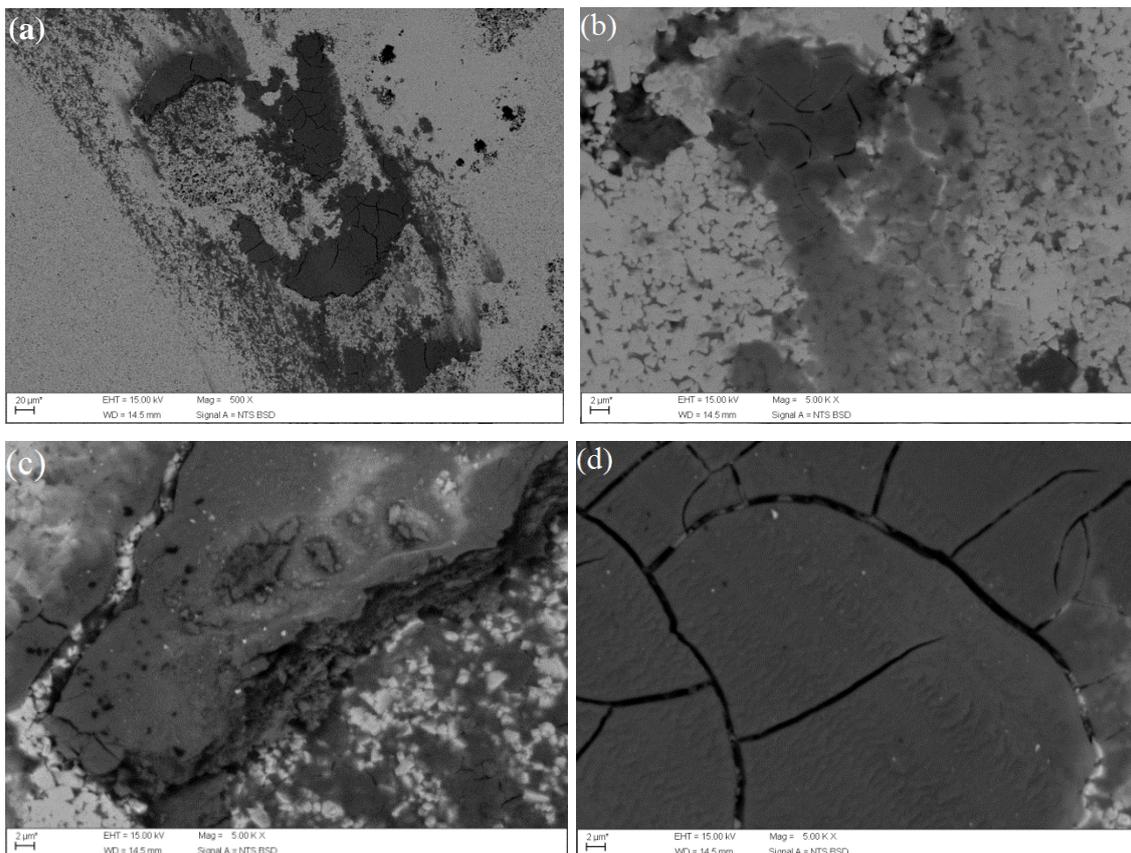


Figura 48 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% Co. Elétrons retro-espalhados, (a) aumento de 1000x. (b), (c), (d) aumento de 5000x.

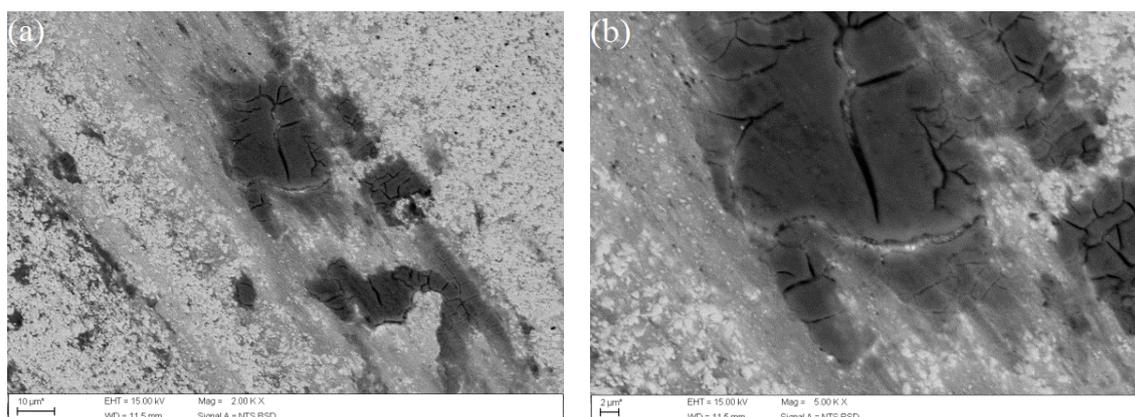


Figura 49 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% ligante (94,1% Ni + 4,1% Si + 1,8% C). Elétrons retro-espalhados, (a) aumento de 2000x. (b) aumento de 5000x.

O desgaste é caracterizado pela remoção da fase ligante, por meio de uma combinação de deformação plástica e/ou micro-abrasão, da superfície entre os grãos de carboneto de tungstênio. Dessa forma, os grãos de carbonetos estão menos protegidos na interface deslizante, portanto, são os mais afetados pelo contato da esfera. O movimento relativo da esfera sob a amostra gera o desenvolvimento de trincas através dos grãos, na sequência a fase WC sofre fratura, fragmentação e libera micro-fragmentos. As partículas de desgaste dos grãos de WC e de ligante podem atuar como um terceiro corpo, ou podem aderir à superfície de contato criando uma tribocamada (BONNY, *et al.* 2010; ESPINOSA, BONACHE e SALVADOR, 2011; SHRIVASTAVA, MISHRA e SAXENA, 2013).

O desgaste adesivo é o principal mecanismo de desgaste, sendo caracterizado pela deformação, nesse caso da fase ligante, formação, propagação de trincas interligadas e geração das partículas de desgaste. As trincas em sua maioria se originam próximas de defeitos existentes, devido à carga cíclica que ocorre no regime de desgaste. O desenvolvimento das trincas provoca desgaste da superfície até que as trincas atinjam um determinado comprimento crítico (BOAS, BAMBERGER e REVEZ, 1990).

As figuras 50(b) e 51(a) mostram a superfície da trilha de desgaste coberta por uma fina camada de partículas de desgaste soltas, no formato de pontos brilhantes.

As partículas de desgaste geradas durante o deslizamento podem influenciar o comportamento de desgaste de várias maneiras. Se forem retirados totalmente das superfícies de contato, não terão nenhuma função no processo de desgaste. Mas quando retidos como partículas que se movem livremente entre as superfícies de contato, provocam o desgaste abrasivo do tipo três-corpos, causando danos para ambas as superfícies. Ou podem incorporar-se somente a uma superfície gerando o desgaste de dois-corpos, causando danos à outra superfície. Além disso, quando as partículas são mantidas fixas (sem movimentação) em uma ou ambas as superfícies, isso leva ao desenvolvimento de camadas de partículas que podem ter uma função protetiva contra novos danos de desgaste (BONNY, *et al.* 2010).

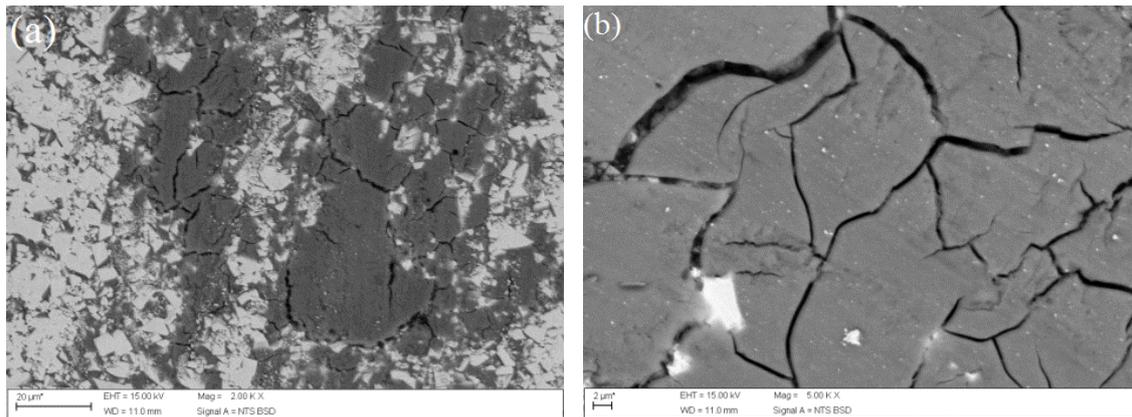


Figura 50 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% ligante (95% Ni + 5% Al). Elétrons retro-espalhados, (a) aumento de 2000x. (b) aumento de 5000x.

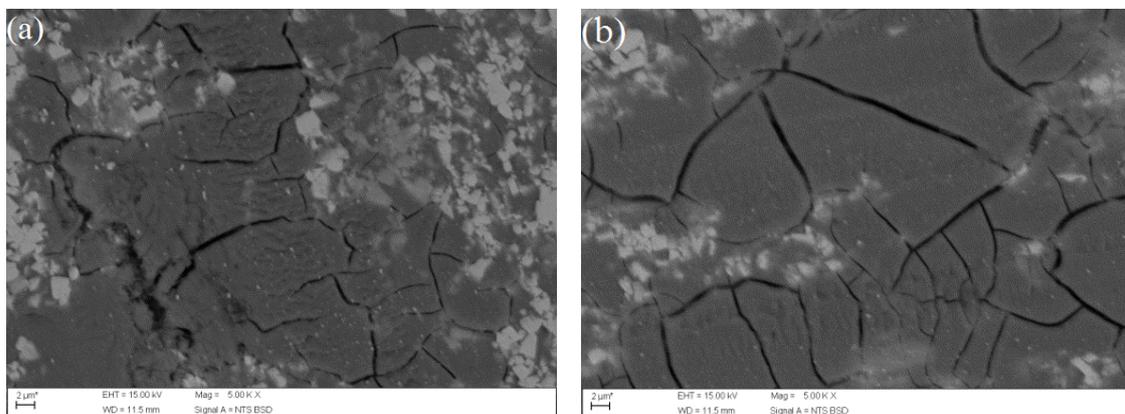


Figura 51 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20% Mo₂C). Elétrons retro-espalhados, (a), (b) aumento de 5000x.

Em resumo os danos observados em trilhas de desgaste podem ser descritos na seguinte sequência: extrusão do ligante, fratura e/ou remoção de grãos de WC, e, finalmente, a abrasão e/ou fenômeno de adesão.

No metal duro de NiCr visualmente a quantidade formada de trincas no interior do sulco é menor se comparada aos demais metais duros com ligante de Ni estudados, mostrando que essa composição é mais dúctil. O mecanismo de desgaste atuante foi o micropolimento. Assim, a esfera atua como uma única partícula abrasiva durante o desgaste abrasivo. A região deformada endurece e a formação de trincas ocorre quando a camada endurecida não é mais capaz de suportar uma deformação adicional. Em resumo, foi o metal duro menos danificado pelo ensaio de desgaste, como mostrado em

detalhe da Figura 2, houve apenas uma pequena eliminação da fase ligante associada a uma remoção mínima de alguns carbonetos, resultado que está de acordo com a baixa taxa de desgaste apresentada na Figura 42.

A presença de uma menor quantidade de partículas de desgaste neste material em comparação com os demais metais duros com ligante de Ni está associada ao endurecimento por solução sólida e ao efeito inibidor de crescimento de grãos do carboneto de cromo (ESPINOSA, BONACHE e SALVADOR, 2011).

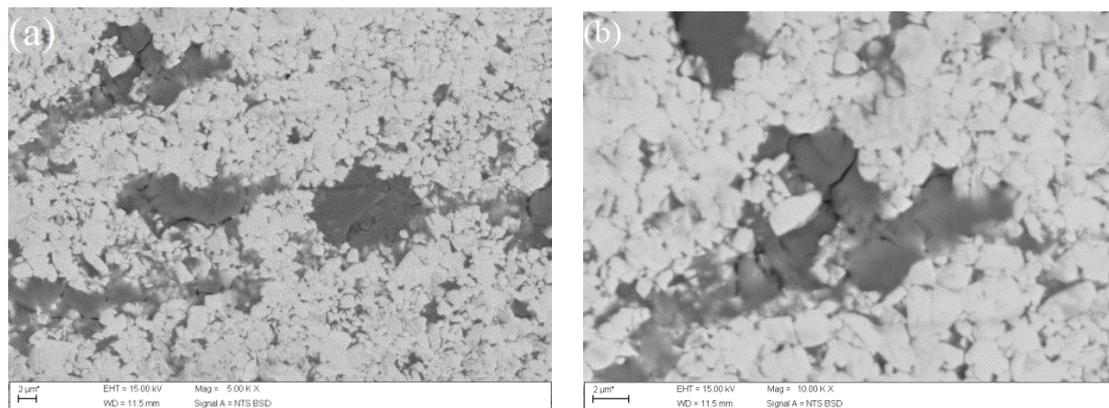


Figura 52 - Micrografia eletrônica de varredura da trilha de desgaste do metal duro 90% WC – 10% ligante (80% Ni + 20%Cr₃C₂). Elétrons retro-espalhados, (a) aumento de 5000x. (b) aumento de 10000x.

5 Conclusões

A caracterização microestrutural mostrou que os metais duros desenvolvidos apresentam microestruturas similares às do metal duro tradicional, WC-Co.

Não foi observada a formação de fases prejudiciais (η e/ou grafita) às propriedades dos metais duros durante a sinterização, revelando que os parâmetros de sinterização adotados foram satisfatórios.

Não foram detectadas presença de impurezas, indicando que não houve contaminação dos materiais durante a etapa de mistura e moagem.

Nos metais duros NiCr e NiMo foram identificadas a presença de poros e de ilhas de ligante nas microestruturas. Estes dados indicam uma densidade mais baixa e uma uniformidade de distribuição de ligante inferior na microestrutura, em comparação com a observada nas demais composições. Tanto a formação de poros quanto as ilhas de ligantes podem ser atribuídas à menor molhabilidade do níquel em relação ao cobalto, à aglomeração e deformação de partículas durante a moagem e ao refinamento excessivo de grãos de WC, uma vez que o Mo_2C e o Cr_3C_2 atuam como inibidores de crescimento de grão.

A adição do SiC e do AlN no ligante de Ni promoveu uma alta densificação.

As densidades relativas dos metais duros NiMo e NiCr, 94,9% e 90,8%, respectivamente, são inferiores as dos metais duros WC-10Co e WC-10Ni. Sendo assim, as adições de carbeto de molibdênio e de carbeto de cromo não trouxeram benefícios para a densificação dos materiais, duas possíveis razões seriam a precipitação desses carbetos na interface de grão ligante/WC, que ocorre se as concentrações de saturação em fase líquida desses elementos forem atingidas e um excessivo refinamento de grãos de WC.

Os metais duros com ligante de Ni apresentaram menor dureza em comparação ao metal duro com ligante de Co, devido à baixa molhabilidade entre WC e Ni.

A adição de 2% de Cr_3C_2 ao ligante de Ni promove um bom resultado na taxa de desgaste.

O desgaste adesivo é o principal mecanismo de desgaste, caracterizado pela deformação, formação e propagação de trincas interligadas.

A fina camada de partículas de desgaste soltas na trilha de desgaste favorecem o desgaste abrasivo de dois-corpos e três-corpos.

O mecanismo de desgaste atuante na liga Ni-Cr foi o micropolimento.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Desenvolver o processo de moagem de alta energia para obtenção de partículas de tamanho nanométrico;

Avaliar a influência do tempo da moagem de alta energia na resistência ao desgaste e propriedades mecânicas;

Desenvolver o processo de sinterização por micro-ondas para os metais duros estudados;

Realizar o processo de prensagem isostática a quente (HIP) e avaliar as propriedades mecânicas alcançadas;

Realizar ensaios de resistência à corrosão e à oxidação.

Bibliografia

ALMOND, E. A.; ROEBUCK, B. Identification of Optimum Binder Phase Compositions for Improved WC Hard Metals. *Materials Science and Engineering A*, v. 105/106, p. 237-248, 1988.

ASM Handbook - Alloy Phase Diagrams. [S.l.]: ASM International, v. 3, 1992.

ASTM Standards. G 99 – standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus, 2000.

BANERJEE, D.; LAL, G. K.; UPADHYAYA, G. S. Effect of Binder-Phase Modification and Cr₃C₂ Addition on Properties of WC-10Co Cemented Carbide. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 4, p. 563-572, 1995.

BOAS, M.; BAMBERGER, M.; REVEZ, G. Laser-alloying of a plasma-sprayed WC/Co layer to enhance wear properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 42, p. 175-186, 1990.

BONNY, K., DE BAETS, P., PEREZ, Y., VLEUGELS, J., LAUWERS, B. Friction and wear characteristics of WC–Co cemented carbides in dry reciprocating sliding contact. *Wear* 268 (2010) 1504–1517, v. 268, p. 1504–1517, 2010.

BOTH, G. B. Caracterização e Avaliação Tribológica de Superfícies Resistentes ao Desgaste para Aplicação em Ferramentas de Conformação à Frio. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 122. 2011.

BRAGA, N. A.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. A. A. Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 450-457, 2007.

BRESSAN, J. D.; COMELI, F. W. Estudo da resistência ao desgaste de aço AISI 422 tratado termicamente, nitretado e com revestimentos aspergidos de carboneto de cromo-níquel. 4º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Águas de São Pedro, SP: 4º COBEF. 2007. p. 1-10.

CHA, S. I.; HONG, S. H. Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process. *Materials Science and Engineering*, v. 356, p. 381-389, 2003.

COLLARES, F. M. et al. Análise comparativa do desgaste de materiais odontológicos através de tribômetro Callowear – ensaio “in vitro”. *Revista Fac. Odontologia Porto Alegre, Porto Alegre*, v. 50, n. 2, p. 33-36, maio/agosto 2009.

CORRÊA, E. O. Avaliação da Resistência ao Desgaste de Ligas Desenvolvidas para a Solda de Revestimento Duro para Uso em Condições Altamente Abrasivas. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 139. 2005.

CORREA, E. O.; SANTOS, J. N.; KLEIN, A. N. Microstructure and mechanical properties of WC Ni–Si based cemented carbides developed by powder metallurgy. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 28, p. 572–575, 2010.

CORREA, E. O.; SANTOS, J. N.; KLEIN, A. N. Microstructure and Mechanical Properties of WC-Ni-Al cemented carbides for Engineering Applications. *International Journal of Materials Research*, v. 102, p. 1369-1373, 2011.

ESPINOSA, L.; BONACHE, V.; SALVADOR, M. D. Friction and wear behaviour of WC–Co–Cr₃C₂–VC cemented carbides obtained. *Wear*, v. 272, p. 62–68, 2011.

FERNANDES, C. M. S. Caracterização e processamento de pós de carboneto de tungstênio revestido com aço inoxidável. Universidade de Aveiro. Aveiro, p. 126. 2002.

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

GARCIA, M. B. Características do desgaste de Anéis de Pistão com Diferentes Tecnologias de Tratamentos superficiais. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 142. 2003.

GENGA, R. M.; CORNISH, L. A.; AKDOGAN, G. Effect of Mo₂C additions on the properties of SPS manufactured WC–TiC–Ni. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 41, p. 12–21, 2013.

GERMAN, R. M.; FAROOQ, S.; KIPPHUT, C. M. Kinetics of Liquid Phase Sintering*. *Materials Science and Engineering*, Troy, Nova Iorque. EUA, p. 215-224, 1988.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. *Journal Materials Science*, v. 44, p. 1-39, 2009.

GILLE, G. et al. Advanced and new grades of WC and binder powder - their properties and application. *Refractory Metals and Hard Materials*, Goslar, Alemanha, p. 87-102, 2000.

GILLE, G. et al. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 20, p. 3-22, 2002.

GOMES, C. M. F. et al. Análise Microestrutural e de Fases de um Carbetto Cementado Dopado com Terras-Raras Sinterizado por Fase Líquida. *Revista Matéria*, v. 11, n. 4, p. 379–384, 2006.

GUO, Z. et al. Effect of Mo₂C on the microstructure and properties of WC–TiC–Ni cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 26, p. 601–605, 2008a.

GUO, Z. et al. WC–TiC–Ni cemented carbide with enhanced properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 465, p. 157–162, 2008b.

GUTIÉRREZ, J. A. E. Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma de Metal Duro. Universidade Federal de Santa Catarina. Tese de Doutorado. Florianópolis. 2002.

HANYALOGLU, C. et al. Production and indentation analysis of WC/Fe-Mn as an alternative to cobalt boned hardmetals. *Materials Characterization*, v. 47, p. 315-322, 2001.

HUANG, S. G. et al. NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC–Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 26, p. 389–395, 2008.

JIA, C. et al. Hot pressing of nanometer WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Beijing, China, p. 53-56, 2007.

JIANG, G.; ZHUANG, H.; LI, W. Parameters investigation during simultaneous synthesis and densification WC/Ni composites by field-activated combustion. *Materials Science and Engineering A*, v. 360, p. 377-384, 2003.

JIANG, G.; ZHUANG, H.; LI, W. Field-activated, pressure-assisted combustion synthesis of tungsten carbide–nickel composites. *Materials Letters*, v. 58, p. 2855–2860, 2004.

KAI-HUA, S. et al. Effect of adding method of Cr on microstructure and properties of WC–9Ni–2Cr cemented carbides. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 38, p. 1-6, 2013.

KEMP, P. B.; GERMAN, R. M. Grain growth in liquid-phase-sintered W-Mo-Ni-Fe alloys. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 175, p. 353-368, 1991.

KIM, H.-C. et al. Rapid sintering of ultrafine WC–Ni cermets. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 24, p. 427–431, 2006.

LIN, N. et al. Effect of Mo and Co additions on the microstructure and properties of WC-TiC-Ni cemented carbides. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Changsha, China, p. 107 - 113, 2012.

LIN, Z. et al. Effect of Mo₂C addition on the microstructure and fracture behavior of (W,Ti)C-based cemented carbides. *Ceramics International*, China, v. 40, p. 16421 - 16428, 2014.

LIU, Y.; GERMAN, R. M. Contact angle and solid - liquid - vapor equilibrium. *Acta Metallurgica Inc.*, v. 44, p. 1657-1663, 1996.

MARCHI, J. Sinterização Via Fase Líquida de Cerâmicas à Base de Carbetto de Silício com Aditivos Óxidos Utilizando Planejamento de Experimentos. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 257. 2003.

MARQUES, B. J. J. O aço inoxidável como ligante no metal duro. Universidade de Aveiro. Aveiro, p. 58. 2010.

MARTINS, V. Estudo das propriedades mecânicas do compósitos WC-6Co, WC-10Co, WC-20Co, WC-6Co-6Ni, WC-6Co-12Ni obtidos por metalurgia do pó

convencional para aplicação em anéis de selos mecânicos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. 2010.

MELLO, C. B. Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, p. 115. 2011.

MELO, P. S. et al. Efeito do tipo de solvente na morfologia do compósito WC-Co. 68º Congresso Anual da ABM - Internacional. Belo Horizonte- MG: [s.n.]. 2013. p. 1077-1081.

MILHEIRO, F. A. C. Produção e caracterização de pós compósitos nanoestruturados do metal duro WC-10Co por moagem de alta energia. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, p. 91. 2006.

MOLISANI, A. L. Sinterização de Nitreto de Alumínio com Compostos Contendo Cálcio. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 113. 2004.

MOLISANI, A. L. et al. Sinterização de um pó de AlN comercial usando como aditivo um pó nanocristalino de AlN sintetizado por plasma. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Natal: Anais do 15º CBECIMAT. 2002. p. 1219-1225.

MOLISANI, A. L.; YOSHIMURA, H. N.; GOLDENSTEIN, H. Efeito do teor de Y₂O₃ na sinterização do nitreto de alumínio. Cerâmica, v. 52, p. 151-160, 2006.

PENRICE, T. W. Alternative Binders for Hard Metals. Journal Materials Shaping Technology, New York, v. 5, n. 1, p. 35-39, 1987.

PIRES, F. S. Diamante nanocristalino CVD sobre graus WC-Co submicrométricos. Universidade de Aveiro. Aveiro, p. 84. 2011.

RADI, P. A. et al. Tribologia, Conceitos e Aplicações. Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA. São José dos Campos - SP: [s.n.]. 2007.

REN, X. et al. Effect of SiC nano-whisker addition on WC–Ni based cemented carbides fabricated by hot-press sintering. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 36, p. 294–299, 2013.

RODRIGUES, M. F. et al. Sinterização da liga WC/10Co por altas pressões. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, p. 174-180, 2006.

RODRIGUES, W. C.; MARTINS, V.; SCHAEFFER, L. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades do compósito WC-6%Co. 64° Congresso Anual da ABM. Belo Horizonte, MG, Brasil: Anais do 64° Congresso Anual da ABM. 2009. p. 1-10.

RODRIGUEZ-SUAREZ, T. et al. Electroconductive Alumina–TiC–Ni Nanocomposites Obtained by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, v. 37, p. 1631–1636, 2011.

RONG, H. et al. Microstructure and mechanical properties of ultrafine WC–Ni–VC–TaC–cBN. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 29, p. 733–738, 2011.

RONG, H. et al. Ultrafine WC–Ni cemented carbides fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, v. 532, p. 543– 547, 2012.

SANTOS, C. M.; FILGUEIRA, M. Caracterização das Propriedades Mecânicas das Amostras de WC-10%Co com Inibidores de Crescimento de Grão (VC/Cr₃C₂). VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. São Luis-Maranhão: [s.n.]. 2012 a.

SANTOS, C. M.; FILGUEIRA, M. Influência dos inibidores de crescimento de grão VC e Cr₃C₂ no comportamento estrutural do WC-10%Co com pó de WC nanométrico. VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. São Luis - MA: [s.n.]. Julho-Agosto 2012 b.

SANTOS, J. N. Desenvolvimento de metais duros sem cobalto. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 162. 1990.

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

SANTOS, J. N.; KLEIN, A. K.; SNOEIJER, B. Desenvolvimento de metal duro sem cobalto. Parte II - Fase ligante à base de ligas de níquel. Anais do 9º CBECIMAT. Águas de São Pedro - SP: [s.n.]. 1990a. p. 816-819.

SANTOS, J. N.; KLEIN, A. K.; SNOEIJER, B. Desenvolvimento de metal duro sem cobalto. Parte I - Características básicas da fase ligante. Anais do 9º CBECIMAT. Águas de São Pedro - SP: [s.n.]. 1990b. p. 812-815.

SHRIVASTAVA, P.; MISHRA, T. K.; SAXENA, A. C. Effect of WC Concentration on Abrasive Wear Properties of the Thermally Sprayed WC-Ni Coatings. International Journal of Scientific and Research Publications, v. 3, n. 6, p. 1-5, 2013.

SILVA, A. G. P. D.; ALVES, C. A sinterização rápida: Sua aplicação, análise e relação com técnicas inovadoras de sinterização. Cerâmica, São Paulo, v. 44, Dezembro 1998.

SILVA, C. H. et al. Estudo da influência das características do contra-corpo na taxa de desgaste do polioximetileno em ensaio pino-contra-disco. Ciência e Tecnologia dos Materiais, v. 18, n. 1/2, p. 1-9, 2006.

SUN, L. et al. doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 29, p. 147–152, 2011.

SUN, L. et al. Effects of Cr₃C₂ additions on the densification, grain growth and properties of ultrafine WC–11Co composites by spark plasma sintering. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, v. 26, p. 357–361, 2008.

SUSKI, C. A. Estudo do efeito de tratamentos e revestimentos superficiais na vida de ferramentas de conformação mecânica à frio. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 88. 2004.

TAHERI-NASSAJ, E.; MIRHOSSEINI, S. H. An in situ WC–Ni composite fabricated by the SHS method. Journal of Materials Processing Technology, v. 142, p. 422–426, 2003.

TEIXEIRA, C. R. et al. Influência da anisotropia da madeira no desgaste as ferramentas diamantadas. 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO. Caxias do Sul - RS: [s.n.]. 2011.

TORRES, C. S.; SCHAEFFER, L. Sinterização de WC-Co com atmosfera de argônio, preparado em moinho atritor. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas - PE: [s.n.]. 2008. p. 8546-8553.

TORRES, C. S.; SCHAEFFER, L. Sinterização do compósito metal duro WC-Co. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 4.3, p. 58-63, 2009.

TORRES, C. S.; SHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. Revista Matéria, v. 15, n. 1, p. 088 – 095, 2010.

TRACEY, V. A. Nickel in Hardmetals. Refractory Metals and Hard Materials, Solihull, West Midlands, UK, p. 137-149, 1992.

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

UPADHYAYA, G. S. Materials science of cemented carbides - an overview. Materials and Design, v. 22, p. 483-489, 2001.

YAO, Z.; STIGLICH, J. J.; SUDARSHAN, T. S. Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co). Materials Modification, Inc., 2929 Eskridge Road, p. 1-27, 1999.

YBARRA, L. A. C. et al. Efeitos das características dos pós industriais de tungstênio e carboneto de tungstênio na microestrutura e dureza de metal duro para ferramentas de perfuração de rochas. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3.2, p. 10-25, 2008.

YBARRA, L. A. C. et al. O processo de infiltração em ferramentas de perfuração de rochas com o uso dos pós de tungstênio e carboneto de tungstênio: as características e resultados da microestrutura e dureza do cermet. Exacta, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 57-76, 2009.

ZACKRISSON, J. et al. WC-Co based cemented carbides with large Cr₃C₂ additions. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Gotemburgo, Suécia, p. 417 - 422, 1998.