

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

**Caracterização Microestrutural e Mecânica dos Metais Duros WC-Ni-Mo e
WC-Ni-Cr**

Nádia Alves Nery Balbino

Itajubá, julho de 2016

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

Nádia Alves Nery Balbino

**Caracterização Microestrutural e Mecânica dos Metais Duros WC-Ni-Mo e
WC-Ni-Cr**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Metais

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa

Co-Orientador: Me. Lívio de Carvalho Valeriano

Itajubá, julho de 2016

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe, Vânia Aparecida Nery de Oliveira, e ao meu pai, Ailton Régis de Oliveira Balbino.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus por mais uma etapa vencida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa pelos ensinamentos, paciência, e oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Ao meu co-orientador Me. Lívio de Carvalho Valeriano, pela ajuda e motivação.

Aos servidores do Laboratório de Metalurgia e Materiais do IEM da UNIFEI, pela grande ajuda prestada.

Aos meus pais, Vânia e Régis, pelo apoio e amor incondicional.

À minha irmã, Vanessa, pela amizade, cumplicidade e amor.

À minhas avós, Tereza e Zoraida, por tanto amor e carinho.

Ao meu companheiro, João Neto, por toda dedicação, amor e companheirismo.

À CAPES, pelo imprescindível apoio financeiro.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

Resumo

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 mais baixo, se comparado ao cobalto, 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 molibdênio e cromo, que promovam o endurecimento do níquel por solução sólida. O principal objetivo desse trabalho é a caracterização mecânica e microestrutural dos metais duros 90%WC-8%Ni-2%Mo₂C e WC-8%Ni-2%Cr₃C₂, produzidos pela metalurgia do pó convencional, onde os pós foram misturados por 80 horas e sinterizados a 1460°C. Os pós de partida foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e distribuição granulométrica. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO), MEV, espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), fração volumétrica da porosidade, densidade, ensaios de microdureza Vickers e cálculo da tenacidade à fratura. As amostras do metal duro 90%WC-8%Ni-2%Mo₂C obtiveram resultados superiores ao do metal duro WC-8%Ni-2%Cr₃C₂, com propriedades mecânicas comparáveis as dos metais duros convencionais WC-Co.

Abstract

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 molybdenum and chromium, to promote strengthening of the WC-Ni alloys by using solid solution techniques. The aim of this work is the mechanical and microstructural characterization of 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 characterization of powders was done by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and particle size distribution. The sintered sample was characterized through the analysis in optical microscopy (OM), SEM, Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), volume fraction of porosity, density, Vickers micro hardness test and fracture toughness. The best results was obtained for the sample 90%WC-8Ni-2%Mo₂C, which achieved higher mechanical properties, comparable to those of conventional cemented carbides WC-Co.

Lista de Figuras

Figura 1 - Ferramentas de metal duro. -----	17
Figura 2 – Resistência a corrosão de metais duros WC-Ni e WC-Co. -----	25
Figura 3 - Variação de algumas propriedades mecânicas do metal duro WC-Co com o teor de ligante. -----	29
Figura 4 - Seção vertical do diagrama de fases W-Ni-C (10% em massa de Ni). -----	30
Figura 5 - Variação das propriedades mecânicas em função do teor de carbono: Fase η e grafita livre. -----	32
Figura 6 - Influência do tamanho de grão do WC na dureza de metais duros com cobalto. --	34
Figura 7 - Influência do livre caminho médio na resistência à ruptura por flexão.-----	35
Figura 8 - Fluxograma da produção de Metais Duros. -----	36
Figura 9 - Morfologia das partículas: (a) Esférica, (b) Arredondada, (c) Aglomeradas, (d) Irregular, (e) Angular, (f) Com picos, (g) Dendrítica, (h) Porosa. -----	38
Figura 10 - Estágios da movimentação das partículas, em uma matriz, durante a compactação. -----	42
Figura 11 - Estágios da sinterização por fase sólida.-----	46
Figura 12 - Energias interfaciais e ângulo de contato.-----	48
Figura 13 - Dependência entre a molhabilidade e o ângulo de contato.-----	48
Figura 14 - Estágios da sinterização por fase líquida. -----	49
Figura 15 - Fluxograma do procedimento experimental.-----	51
Figura 16 - Ciclo de sinterização.-----	55
Figura 17 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do pó WC-8Ni-2Mo ₂ C, após a etapa de mistura e moagem e adição de aglutinante. (A) Aumento de 500x, (B) Aumento de 1000x, (C) Aumento de 2000x. -----	60
Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do pó WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ após a etapa de mistura e moagem e adição de aglutinante. (A) Aumento de 500x, (B) Aumento de 1000x, (C) Aumento de 2000x. -----	62
Figura 19 - Difratoograma de raios X (DRX) do pó WC-8Ni-2Mo ₂ C, após a etapa de mistura e moagem.-----	63
Figura 20 - Difratoograma de raios X (DRX) do pó WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ , após a etapa de mistura e moagem.-----	63

Figura 21 - Distribuição granulométrica do pó WC-8Ni-2Mo ₂ C, após a etapa de mistura e moagem e adição de aglutinante (parafina). -----	64
Figura 22 - Distribuição granulométrica do pó WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ , após a etapa de mistura e moagem e adição de aglutinante (parafina). -----	65
Figura 23 - Micrografia óptica (MO) do metal duro WC-8Ni-2Mo ₂ C, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, sem ataque. Aumento de 1000x. -----	66
Figura 24 - Micrografia óptica (MO) do metal duro WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ , sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, sem ataque. Aumento de 1000x. -----	67
Figura 25 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-8Ni-2Mo ₂ C, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, com ataque. Aumento de 5000x.-	69
Figura 26 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ , sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, com ataque. Aumento de 5000x.-	69
Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da fratura na superfície polida e com ataque do metal duro WC-8Ni-2Mo ₂ C, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, com ataque. Aumento de 1000x.-----	70
Figura 28 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da fratura na superfície polida e com ataque do metal duro WC-8Ni-2Cr ₂ C ₃ , sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, com ataque. Aumento de 1000x.-----	71
Figura 29 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro-----	72
Figura 30 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ , sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora.-----	72
Figura 31 - Micrografia óptica da indentação Vickers realizada na amostra WC-8Ni-2Mo ₂ C, utilizando carga de 980,67 N (100 Kgf). -----	76
Figura 32 - Micrografia óptica da indentação Vickers realizada na amostra WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ , utilizando carga de 980,67 N (100 Kgf). -----	77

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades dos carbetos e ligantes do metal duro. -----	19
Tabela 2 - Fatores que afetam as propriedades mecânicas dos metais duros. -----	37
Tabela 3 - Densidade aparente, densidade teórica e densidade relativa os metais duros WC-8Ni-2Mo ₂ C e WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ . -----	73
Tabela 4 - Comparação entre as densidades relativas obtidas, para os metais duros WC-8Ni-2Mo ₂ C e WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ , e valores retirados da literatura para metais duros WC-10Co e WC-10Ni. -----	73
Tabela 5 - Fração volumétrica da porosidade para os metais duros WC-8Ni-2Mo ₂ C e WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ . -----	74
Tabela 6 - Microdureza Vickers, carga de 1 Kgf, obtidas para os metais duros WC-8Ni-2Mo ₂ C, WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ e WC-10Co. -----	75
Tabela 7- Tenacidade à fratura obtidas para os metais duros WC-8Ni-2Mo ₂ C, WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ , WC-10Co e WC-10Ni. -----	78
Tabela 8 - Densidade Relativa, fração volumétrica da porosidade, microdureza e tenacidade à fratura obtidas para os metais duros WC-8Ni-2Mo ₂ C e WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂ . -----	79

Lista de Abreviaturas e Siglas

APT	Paratungstato de amônio
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
HIP	Prensagem isostática a quente
ISO	Organização internacional para padronização
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
P.A.	Para análise

Lista de Símbolos

%	Porcentagem
Bar	Unidade de Pressão
C	Carbono
CaWO ₄	Scheelita
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
Cr	Cromo
Cr ₃ C ₂	Carbeto de cromo
Fe	Ferro
(FeMn)WO ₄	Volframita
(Fe, Ni) ₉ S ₈	Pentlandita
(Fe, NiS)	Pirrotita
FeWO ₄	Ferberita
g	Grama
GPa	Giga pascal
HfC	Carbeto de Háfnio
H ₂ WO ₄	Ácido Tungstico
HV	Unidade dureza Vickers
K	Kelvin
Kg	Quilograma
Kgf	Quilograma - força
mL	Mililitro
mm	Milimetro
MnWO ₄	Hubnerita
Mo	Molibdênio
Mo ₂ C	Carbeto de molibdênio
MPa	Mega Pascal
N	Newton
NbC	Carbeto de Nióbio
Ni	Níquel
NiAs	Nicolita

$(\text{Ni,Mg})_6(\text{OH})_6\text{SiO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Garnierita
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
RA	Unidade de dureza Rockwell A
Si	Silício
TaC	Carbeto de tântalo
TiC	Carbeto de titânio
WC	Carbeto de tungstênio
ZrC	Carbeto de Zircônio
η	Fase frágil do metal duro, resultante de deficiência de carbono
θ	Ângulo de contato
λ	Comprimento de onda
μm	Micrometro
2θ	Ângulos de incidência (DRX)

Sumário

1. Introdução	15
1.2. Objetivos.....	16
2. Revisão Bibliográfica.....	17
2.1. Metais Duros	17
2.1.1. Fase de Alta Dureza	20
2.1.1.1. Carbetos de Tungstênio – WC	20
2.1.2. Fase Ligante	22
2.1.2.1. Níquel	23
2.1.2.2. Cromo	25
2.1.2.3. Molibdênio	26
2.1.3. Classificação dos Metais Duros	27
2.2. Fatores que Influenciam as Propriedades dos Metais Duros	29
2.2.1. Teor de Ligante.....	29
2.2.2. Teor de Carbono.....	30
2.2.3. Porosidade.....	32
2.2.4. Granulometria	33
2.2.5. Livre Caminho Médio.....	34
2.3. Produção dos Metais Duros: Metalurgia do Pó	35
2.3.1. Seleção dos Pós de Partida	37
2.3.2. Mistura e Moagem.....	39
2.3.3. Compactação.....	40
2.3.4. Pré-sinterização	42
2.3.5. Sinterização	43
2.3.5.1. Sinterização por Fase Sólida	45
2.3.5.2. Sinterização por Fase Líquida Transiente	47
3. Materiais e Métodos	51
3.1. Materiais	52
3.1.1. Carbetos de Tungstênio	52
3.1.2. Óxido de Níquel.....	52

3.1.3. Carbono.....	52
3.1.4. Carbetto de Molibdênio.....	52
3.1.5. Carbetto de Cromo.....	53
3.2. Produção das Amostras.....	53
3.2.1. Mistura e Moagem.....	53
3.2.2. Adição de Aglutinante.....	53
3.2.3. Compactação.....	54
3.2.4. Remoção de ligante e Pré-sinterização.....	54
3.2.5. Sinterização.....	54
3.2.6. Retífica e Preparação das Amostras.....	55
3.3. Caracterização Microestrutural.....	55
4. Resultados e Discussões.....	59
4.1. Caracterização dos Pós de Partida.....	59
4.2. Caracterização dos Materiais Sinterizados.....	66
4.3. Comparação Entre os Metais duros Estudados.....	79
5. Conclusões.....	81
6. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	83
Referências Bibliográficas.....	84

1. Introdução

O desenvolvimento tecnológico e industrial gera um crescimento contínuo na busca pelo aumento da qualidade dos materiais de alta dureza, com o objetivo de se obter alto desempenho e resistência ao desgaste, visando melhores performances para componentes e ferramentas nas mais diversas aplicações, onde as solicitações mecânicas podem ser bastante complexas (MARTINS, 2010; CABRAL, 2014). Essa busca impulsiona o desenvolvimento de novas linhas de pesquisas direcionadas à aplicação de materiais com propriedades distintas, específicas e elevadas para diversas utilizações (SAVI, 2011).

Esses avanços em desempenho frequentemente requerem o desenvolvimento de sistemas compósitos, que apresentam combinações particulares de propriedades não encontradas em apenas um grupo básico de materiais (FERNANDES, 2014).

O metal duro é um material compósito (cerâmico-metal) produzido pela metalurgia do pó por meio da compactação e da sinterização de misturas de partículas finas e ultrafinas de carbeto de alta dureza e resistência à abrasão (WC, TiC, TaC etc) ligadas entre si por uma fase ligante que confere tenacidade ao conjunto. Os metais ligantes mais utilizados são os do grupo do ferro (Fe, Ni e Co). Suas propriedades podem ser facilmente alteradas e ajustadas à aplicação pretendida, pela simples variação dessas fases (SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010; BATALHA, 1987 apud SAVI, 2011). Além disso, elas dependem da composição, das características dos pós de partida e do processo de fabricação. Assim, o tamanho, a forma e a distribuição de partículas, a homogeneidade da microestrutura e a porosidade afetam as propriedades mecânicas do material (TORRES, 2009)

Atualmente o cobalto domina o mercado como ligante para metais duros, pois apresenta excelentes propriedades mecânicas e resistência ao desgaste (GUO, XIONG, *et al.*, 2008; LIN, WU, *et al.*, 2012). No entanto, devido à escassez, ao alto preço, à baixa resistência à corrosão, à toxicidade do cobalto, onde há a formação de seu pó ou vapor, e ao aumento da procura de materiais especiais com propriedades definidas e otimizadas, a substituição completa ou parcial de cobalto por outros metais têm sido investigada (GUO, XIONG, *et al.*, 2010; FERNANDES e SENOS, 2011).

O níquel é considerado como uma alternativa ideal para a substituição do cobalto, pois este pertence ao mesmo grupo. Além disso, o níquel tem um valor de mercado mais baixo, se comparado ao cobalto, e maior abundância. Porém, a substituição do cobalto pelo níquel

resulta em uma diminuição da dureza e da resistência mecânica global do metal duro resultante (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010; GUO, XIONG, *et al.*, 2010).

Para superar essa deficiência, tem sido estudada a adição de elementos que promovam o endurecimento do níquel por solução sólida e assim, melhorem suas propriedades. Os diagramas de fase indicam que os elementos de liga, tais como de Si, Al, Mo, Cr, e Fe podem produzir o aumento da resistência do níquel por solução sólida (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010). Devido a isso, estudos em metais duros a base de níquel tem sido realizados, empregando elementos como o alumínio, cromo e molibdênio, observando-se resultados positivos para dureza, tenacidade à fratura, resistência à corrosão, resistência à oxidação, entre outras propriedades (ALMOND e ROEBUCK, 1988; TRACEY, 1992; CABRAL, 2014).

1.2. Objetivos

Levando em consideração o que foi exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência das adições dos carbeto de molibdênio e de cromo na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos metais duros 90%WC-8%Ni-2%Mo₂C e 90%WC-8%Ni-2%Cr₃C₂ processados via metalurgia do pó convencional. Com a finalidade de encontrar um possível substituto para o cobalto na produção de metais duros.

Esses materiais consistem de uma fase de alta dureza envolvida por uma fase tenaz (LIU, WANG, *et al.*, 2006). Convencionalmente esses materiais são produzidos pela metalurgia do pó por meio da compactação e sinterização por fase líquida transiente de partículas de carbeto duro e refratários e de um metal ou liga metálica. O carбето predominante na obtenção de metais duros é o carбето de tungstênio (WC), pois apresenta boas propriedades, quando comparado aos demais, além de ter custo relativamente menor. O componente metálico, que confere tenacidade ao conjunto, é denominado fase ligante, sendo o cobalto, o níquel e o ferro os principais metais utilizados (SANTOS, 1990; LIU, WANG, *et al.*, 2006)

A sinterização por fase líquida transiente é aplicada às ligas e compósitos que fundem ao longo de um intervalo de temperaturas. Tipicamente, os grãos sólidos apresentam solubilidade no líquido, fazendo com que o líquido difunda pelas partículas sólidas, gerando força capilar que une os grãos. Ao mesmo tempo, a elevada temperatura amolece as partículas sólidas gerando uma densificação adicional (GERMAN, SURI e PARK, 2009).

As propriedades dos metais duros são diretamente dependentes das propriedades de seus componentes e de sua interação, quando submetidos às operações de sinterização (SANTOS, 1990). Estas são determinadas, simultaneamente, pelos carbeto e ligante e podem variar amplamente em função da porcentagem de WC, do tamanho de grão do WC e adições de ligas, tais como TiC, TaC e NbC. Os carbeto são responsáveis por propriedades como dureza e resistência ao desgaste, enquanto os ligantes proporcionam tenacidade ao material (GILLE, J.BREDTHAUER, *et al.*, 2000).

Os metais duros permitem uma grande variação de composição e proporção das suas fases, permitindo que suas propriedades sejam alteradas e ajustadas de acordo com aplicação pretendida, resultando em propriedades físicas e químicas capazes de atender a muitas aplicações de engenharia (SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010).

O cobalto é o metal mais utilizado, devido à boa molhabilidade do carбето de tungstênio pelo cobalto durante a sinterização via fase líquida (SANTOS, 1990; MARI, BOLOGNINI, *et al.*, 2001). Sendo assim, os metais duros chamados convencionais apresentam cobalto como fase ligante, geralmente na faixa de 3 a 30% em massa do compósito, e carбето de tungstênio como fase de alta dureza (LEI e WU, 2009).

Em alguns casos, durante a sinterização, pequenas quantidades de outros carbeto refratários, como Cr_3C_2 e Mo_2C , são adicionadas para inibir o crescimento de grão do WC e modificar algumas propriedades. Também, metais como níquel, níquel-cromo e níquel-

cromo-molibdênio são adicionados para aumentar a resistência à corrosão do metal duro em ambientes agressivos. Metais duros com níquel-cromo, níquel-cobalto-cromo e níquel-cobalto-cromo-molibdênio como ligantes são citados por manter a tenacidade quando usados em atmosferas corrosivas e em altas temperaturas (TOMLINSON e LINZELL, 1988; UPADHYAYA, 2001).

Como mencionado, fatores econômicos e estratégicos têm motivado a busca por novas alternativas ao cobalto, e o níquel tem recebido maior atenção (VISWANADHAM e LINDQUIST, 1987). Contudo, a substituição do cobalto pelo níquel resulta em prejuízo nas propriedades mecânicas do metal duro final. Para superar essa deficiência, tem sido estudada a adição de elementos que apresentem solubilidade no níquel, e assim, promovam o endurecimento por formação de solução sólida. (GUO, XIONG, *et al.*, 2010; CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010). As propriedades de alguns carbetos e ligantes do metal duro estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades dos carbetos e ligantes do metal duro.

Material	Dureza HV (50Kg)	Estrutura Cristalina	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade Teórica (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (µm/m*K)
WC	2200	Hexagonal	2800	15,63	696	5,2
TiC	3000	Cúbica	3100	4,94	451	7,7
NbC	2000	Cúbica	3600	7,80	338	6,7
TaC	1800	Cúbica	3800	14,5	285	6,3
Cr ₃ C ₂	1400	Ortorrômbica	1800	6,66	373	10,3
Mo ₂ C	1500	Hexagonal	2500	9,18	533	7,8
Co	<100	Cúbica/Hexagonal	1495	8,9	207	16,0
Ni	<100	Cúbica	1455	8,5	207	15,0

Fonte: Adaptado de Yao, Stiglich e Sudarshan (1999) e Martins (2010)

2.1.1. Fase de Alta Dureza

A fase de alta dureza ou fase cerâmica dos metais duros é constituída por carbeto duros e refratários, como o carbeta de tungstênio (WC), carbeta de titânio (TiC), carbeta de Tântalo (TaC), carbeta de nióbio (NbC) entre outros (SANTOS, 1990). Esses materiais são chamados de materiais de alta dureza e possuem dureza na faixa de 1000 a 4000 na escala Vickers (HV). Já as ligas de metal duro apresentam sua dureza em torno do limite inferior dessa faixa situando se entre 1000 e 2000 HV. Materiais com dureza acima de 4000 HV são ditos superduros como o diamante e o nitreto cúbico de boro, porém devido a baixa tenacidade são usados apenas em trabalhos específicos (VEPREK, VEPREK-HEIJMAN, *et al.*, 2004). Como regra geral os materiais de maior dureza são mais frágeis. O metal duro é um material que combina a dureza do WC e a tenacidade do metal ligante, apresentando um compromisso entre essas duas propriedades não encontradas em outros materiais (SANTOS, 1990; SANTHANAM, 1996 apud MANUEL, 2008).

Como mencionado anteriormente, o carbeta predominantemente utilizado na produção de metal duro é o carbeta de tungstênio (WC), pois apresenta ótimas propriedades, quando comparado com os demais, além de ter um custo relativo menor. A adição de outros carbeto se faz necessária em alguns casos para melhorar certas propriedades dos metais duros e evitar alguns inconvenientes, como o crescimento excessivo de grãos de WC. Podendo-se citar: carbeta de titânio (TiC), carbeta de tântalo (TaC), carbeta de nióbio (NbC), carbeta de cromo (Cr_3C_2), carbeta de molibdênio (Mo_2C), carbeta de vanádio (VC), carbeta de háfnio (HfC) e carbeta de Zircônio (ZrC) (SANTOS, 1990).

2.1.1.1. Carbeta de Tungstênio – WC

O tungstênio, representado pelo símbolo W, é um elemento químico metálico de transição do grupo 6B da tabela periódica. Atualmente são conhecidos cerca de 20 diferentes tipos de minerais portadores de tungstênio, os de importância econômica se resumem a: volframita ($(\text{FeMn})\text{WO}_4$), scheelita (CaWO_4), ferberita (FeWO_4) e hubnerita (MnWO_4), sendo que os dois primeiros possuem maior importância econômica, porque respondem pela maior quantidade produzida de tungstênio no mundo (CANO, COSTA e NESI, 2015).

A partir da sheelita ou da volframita, pode-se obter o paratungstato de amônia (APT) na forma de pó ou ácido tungstico, de fórmula H_2WO_4 . Por meio de uma calcinação obtém-se o trióxido de tungstênio ou o chamado óxido azul de tungstênio, também em forma de pó. A redução desses óxidos é feita com hidrogênio em temperaturas entre 700 e 950°C, obtendo pó de tungstênio. É possível controlar as características desse pó controlando-se os parâmetros de redução, tais como temperatura e umidade da atmosfera (MEDEIROS, CIARAVINO, *et al.*, 2000 apud MARTINS, 2010). Esse controle durante a redução é essencial na formação do tamanho de grão do WC, se o óxido é reduzido em temperaturas relativamente baixas e excesso de gás hidrogênio, será obtido um pó de grão fino, enquanto um pó grosseiro será produzido se um baixo fluxo de hidrogênio gasoso e temperaturas mais elevadas forem utilizados. É possível modificar o tamanho de grão entre 1 e 20 μm , durante este processo (BJÖRN, 2000 apud LARSSON, 2015).

Finalmente, o carbetto de tungstênio é produzido pela carbonetação do pó de tungstênio puro (BJÖRN, 2000 apud LARSSON, 2015). Nesse processo uma mistura de pó de tungstênio e carbono, em proporção estequiométrica com um ligeiro excesso de carbono é alimentada em um forno com atmosfera de hidrogênio a temperaturas que variam de 1400-1800°C. A reação se dá em estado sólido através da difusão do carbono pela rede do tungstênio (MEDEIROS, CIARAVINO, *et al.*, 2000 apud MARTINS, 2010).

O tamanho de grão do carbetto é uma característica intrínseca do compósito, pois, os grãos mais finos do WC apresentam maior dureza ao mesmo tempo em que mantém a tenacidade do metal duro devido ao metal ligante. Além disso, a distribuição e o tamanho de grão do WC também influenciam nas propriedades mecânicas do material. Os grãos de carbeto de tungstênio, muito maior do que a média, permitem a concentração de tensão, tornando mais fácil o início de uma trinca. Os pós de WC utilizados na maioria dos metais duros industriais possuem um tamanho de grão de 0,5-10 μm (MARTINS, 2010; BJÖRN, 2000 apud LARSSON, 2015).

As maiores reservas de tungstênio do mundo estão localizadas na China, que é a maior produtora desse minério, seguida pelo Canadá, Rússia, Estados Unidos, Austrália, Coreia do sul, Turquia, Bolívia e outros. As maiores reservas europeias estão em Portugal, França, Áustria, Suécia e sul da Inglaterra (FERNADES e SENOS, 2011; WOODFORD, 2014).

O carbetto de tungstênio apresenta elevada temperatura de fusão, elevado módulo de elasticidade, baixo coeficiente de expansão térmica e elevada dureza, que se mantém relativamente estável até cerca de 1000°C. Essa dureza, em temperatura ambiente, é menor

que os outros carbeto de metais de transição, porém a partir de 380°C passa a ser superior em virtude de sua maior estabilidade térmica quando comparado aos demais. Em decorrência dessas propriedades, o WC é largamente utilizado na produção de materiais compósitos para aplicações que necessitam elevada resistência ao desgaste, como ferramentas de usinagem e de corte, matrizes de conformação mecânica, rolamentos, selos mecânicos, contatos elétricos e recobrimentos (coatings) resistentes ao desgaste (SANTOS, 1990; YABARRA, MOLISANI e YOSHIMURA, 2008).

Segundo Gurland (1958) apud Santos (1990) o WC apresenta uma estrutura cristalina hexagonal simples que lhe confere anisotropia, refletindo principalmente na dureza e nos coeficientes de dilatação térmica, que podem ser muito diferentes, dependendo da direção cristalográfica considerada. Devido a orientação aleatória dos cristais e suas reduzidas dimensões, as discrepâncias referidas se atenuam, originando no metal duro propriedades intermediárias.

2.1.2. Fase Ligante

A fase ligante apresenta-se como uma fase contínua (envolvendo as partículas da fase dura), sendo formada por uma solução sólida, a partir da dissolução de elementos da fase dura e de aditivos no metal precursor da fase ligante. Portanto a solubilidade dos elementos que constituem as partículas duras no metal ligante é de extrema importância, pois confere a esta solução sólida as propriedades desejadas. A solução sólida assim formada apresenta propriedades muito melhores do que o metal ligante puro (SANTOS, 1990).

Como mencionado anteriormente o cobalto é o elemento mais empregado para constituir a fase ligante dos metais duros, pois apresenta diversas vantagens quanto ao seu uso, como permitir menores temperaturas de sinterização, manter em solução elevados teores de tungstênio e apresentar ótima molhabilidade no carvão, promovendo uma alta densificação nos metais duros durante a sinterização (SANTOS, 1990). Sendo assim, os compósitos WC-Co possuem uma ótima combinação entre suas fases, resultando em propriedades mecânicas que atuam como referência aos demais compósitos à base de WC (VISWANADHAM e LINDQUIST, 1987; MARQUES, 2010)

No entanto, o uso do cobalto como ligante apresenta alguns problemas. O cobalto é raro e as principais reservas estão em áreas menos acessíveis para o “mundo industrial” resultando em preços elevados. O metal duro à base de cobalto apresenta uma baixa

resistência à corrosão em ambientes aquosos e ácidos, não atendendo a crescente demanda por materiais que ofereçam propriedades otimizadas e definidas. Além disso, o cobalto é tóxico, onde há a formação de seu pó ou vapor. Esses fatores têm motivado a busca por novas alternativas ao cobalto, buscando a substituição total ou parcial por outros elementos que produzam compósitos com propriedades comparáveis ou superiores ao metal duro tradicional (WC-Co) (PLUCKNETT, TIEGS, *et al.*, 1995; FERNADES e SENOS, 2011).

O níquel tem se mostrado o elemento mais adequado para substituir o cobalto, pois possui estrutura e propriedades mecânicas comparáveis a este, além de ser um elemento abundante e ter um valor de mercado relativamente baixo (GUO, XIONG, *et al.*, 2010). O parâmetro de rede apresenta semelhanças evidentes, sendo o do níquel CFC (0.352 nm), apenas ligeiramente inferior ao do cobalto CFC (0.354nm). As principais diferenças apresentadas são essencialmente a estrutura metaestável do cobalto que pode transformar-se em hexagonal compacta (HC) e o fato de o cobalto ter uma permeabilidade magnética superior (PRAKASSH, POLLECK, *et al.*, 1981 apud MARQUES, 2010). No entanto, o níquel não tem uma molhabilidade nas partículas de WC tão eficaz quanto o cobalto e dissolve quantidades menores de tungstênio (W) e carbono (C) durante a sinterização, resultando em um sacrifício da resistência, dureza e resistência ao desgaste (SANTOS, KLEIN e CORREA, 2010; FERNADES e SENOS, 2011).

Como já citado, tem sido investigada a adição de elementos que promovam o endurecimento do níquel por solução sólida, uma vez que o níquel é capaz de dissolver adições substanciais de liga, melhorando suas propriedades (CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010). Devido a isso, estudos em metais duros a base de níquel tem sido realizados, geralmente empregando elementos como Cr e Mo observando-se resultados positivos para dureza, tenacidade à fratura, resistência à corrosão, resistência à oxidação, entre outras propriedades. Assim, as propriedades mecânicas dos metais duros à base de níquel podem ser capazes de superar as dos WC-Co, através da adição adequada desses elementos (ALMOND e ROEBUCK, 1988; TRACEY, 1992; CABRAL, 2014).

2.1.2.1. Níquel

O níquel é encontrado nos minerais nicolita (NiAs), pentlandita ((Fe, Ni)₉S₈), pirrotita (Fe, NiS) e garnierita ((Ni, Mg)₆(OH)₆SiO₁₀.H₂O), sendo a pentlandita o principal sulfeto de níquel. É um metal de transição de coloração branco-prateada, bom condutor de eletricidade e

calor, dúctil e maleável, porém não pode ser laminado, polido ou forjado facilmente e apresenta certo caráter ferromagnético. No seu estado de oxidação aparece na cor verde em soluções de sais de níquel (PAGANINI, 2007 apud MARTINS, 2010).

A maior parte da produção mundial de níquel é proveniente de depósitos em Nova Caledônia (território da França), Austrália e Canadá (BARCELOUX, 1999).

O níquel é um dos metais mais importantes e versáteis na maioria das indústrias, sendo um elemento de liga essencial em ferro fundido, aços e ligas não ferrosas. As ligas a base de níquel são utilizadas em aplicações que necessitam de resistência a corrosão e ao calor, devido a relativa resistência a oxidação e corrosão do níquel. Também é empregado na fabricação de baterias, catalisadores, cerâmicas, supercondutores magnéticos, entre outros (ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, 2000).

É um material de muito interesse na área da metalurgia do pó devido sua elevada pureza (podendo chegar a valores acima de 99,95%), propriedades magnéticas, alta condutividade térmica e elétrica, baixo nível de oxidação e alta área superficial específica. Os produtos sinterizados obtidos podem apresentar uma porosidade de aproximadamente 10% (FERNANDES, 2014).

A adição de níquel ou a substituição total do cobalto pelo níquel, sempre melhora a resistência à corrosão e oxidação do metal duro. Porém, a molhabilidade das partículas de carbetos de tungstênio pelo níquel não é tão eficaz quanto a do cobalto, causando um sacrifício na resistência, dureza e resistência ao desgaste do material (ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, 2000). A Figura 2 apresenta uma comparação entre a resistência à corrosão e o pH para os metais duros WC-Co e WC-Ni.

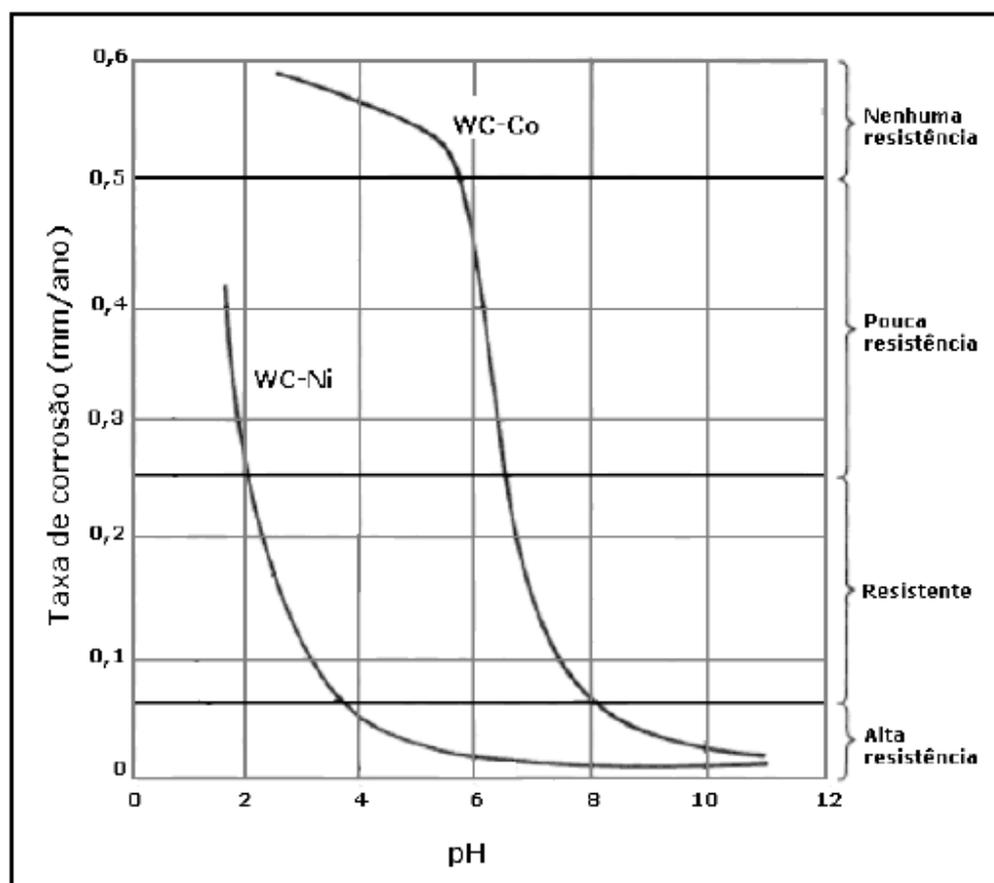


Figura 2 – Resistência a corrosão de metais duros WC-Ni e WC-Co.

Fonte: Adaptado de ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, (2000)

2.1.2.2. Cromo

O carbeto de cromo, Cr_3C_2 , é normalmente adicionado ao metal duro como inibidor de crescimento de grãos. Isso se deve ao fato que as propriedades mecânicas dos metais duros podem ser alteradas pelo controle do tamanho de grão do carbeto de tungstênio. Geralmente, grãos finos aumentam a dureza e a resistência ao desgaste do material (FERNANDES e SENOS, 2011; WANG, WEBB e BITLER, 2015). Posteriormente, o cromo começou a ser utilizado como ligante parcial, para aumentar a resistência à oxidação e a resistência à corrosão em peças sujeitas ao desgaste e com aplicações em ambientes severos. Isso se deve a formação de uma camada passiva de óxido Cr_2O_3 , que sendo estável e aderente, funciona como uma barreira que impede o avanço da corrosão, num mecanismo idêntico ao encontrado nos aços inoxidáveis. Além disso, a adição de cromo na fase ligante proporciona

endurecimento por solução sólida e uma melhoria acentuada da resistência a abrasão (PENRICE, 1987; BROOKS, 1982 apud SAVI, 2011; FERNADES e SENOS, 2011).

Contudo a utilização do cromo apresenta algumas desvantagens quando usado em altos teores, tal como uma porosidade excessiva, o que leva a uma diminuição da tenacidade e resistência nas peças sinterizadas (EKEMAR, LINDHOLM E HARTZELL, 1981 apud MARQUES, 2010). O cromo reage facilmente para formar carbetos, o que limita a sua solubilidade na fase ligante. Além disso, esse elemento restringe a fase de dissolução/reprecipitação (tratada mais adiante), resultando em um aumento na temperatura e no tempo de sinterização (FERNADES e SENOS, 2011). Por estes motivos as adições de cromo são controladas e são usados apenas como complemento a ligantes como o níquel e/ou cobalto (MARQUES, 2010).

Segundo Upadhyaya (1998), No sistema W-Ni-Cr-C, a solubilidade sólida do cromo na fase ligante é de aproximadamente 7% em massa, em equilíbrio com o WC.

2.1.2.3. Molibdênio

O molibdênio, Mo, apresenta grande aplicabilidade, especialmente quando utilizado como elemento de ligas nos aços, aos quais proporcionam grande resistência à corrosão e a fluência em altas temperaturas (BRIGGS, 1990). Esse elemento aumenta a dureza, a resistência mecânica a altas temperaturas de trabalho e a resistência ao desgaste abrasivo (ENDO, 2002 apud SAVI, 2011).

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

O molibdênio, assim como o cromo, além de ser inibidor de crescimento de grão confere aumento da resistência à corrosão quando adicionado à fase ligante de metais duros.. Também reage para formar carbetos, apresentando limitada solubilidade na fase ligante. Em metais duros cuja fase ligante contempla os elementos Ni-Cr-Mo, a solubilidade sólida do molibdênio na fase ligante é de 3 a 5% em massa (ALMOND e ROEBUCK, 1988; TOMLINSON e LINZELL, 1988). Metais duros com Ni-Cr, Ni-Co-Cr, Ni-Co-Cr-Mo como ligantes são citados por manter a tenacidade quando usados em atmosferas corrosivas e em altas temperaturas (UPADHYAYA, 2001).

Zhao, Liu, *et al.*, (2015) estudou o efeito da adição de molibdênio na microestrutura e nas propriedades do metal duro contendo níquel e ferro como ligante (WC-Ni-Fe). Em seus estudos a adição de molibdênio aumentou a resistência à ruptura transversal e inibiu o crescimento de grão durante a sinterização. Ainda segundo Zhao, Liu, *et al.*, (2015), elevadas adições de molibdênio na fase ligante Ni-Fe pode ser prejudicial afetando a molhabilidade do ligante nas partículas de carbeto de tungstênio e causando um enfraquecimento da ligação de interface entre as fases. Assim, as adições de molibdênio também devem ser controladas e usadas apenas como complemento ao ligante.

2.1.3. Classificação dos Metais Duros

A classificação dos metais duros não é tão simples como a de materiais metálicos. Há um grande sigilo comercial mantido pelos fabricantes, o que torna muito difícil a classificação de acordo com suas propriedades e composição. Em muitos casos, os fabricantes desenvolvem suas próprias classes e designações de acordo com o campo de aplicações. Assim, metais duros obtidos de diferentes fabricantes, direcionados para uma determinada aplicação, não apresentam necessariamente as mesmas propriedades e composição (UPADHYAYA, 1998).

A classificação dos metais duros, de acordo com suas aplicações, é dada pela Norma ISSO 513, 2004. Na usinagem existem três grupos: P, M e K, também designado por um código de cores, e na conformação existe o grupo designado pela letra G (DINIZ, MARCONDES e COPPINI, 2006; RIBEIRO, 2007). Mais recentemente, a Norma ISO 513 (2004) definiu novos grupos de ferramentas que não é exclusivamente de metais duros, abrangendo, também, as cerâmicas e os materiais ultraduros: N, S e H (MACHADO, ABRÃO, *et al.*, 2009).

Além disso, dentro de cada grupo, ainda há uma subclassificação por números, de 01 a 50, que representam suas propriedades em uma faixa que inicia em metais duros de maior dureza e maior resistência ao desgaste e termina em metais duros de maior tenacidade à fratura. Sendo assim, a letra de designação dos metais duros é sempre acompanhada de um número que representa a tenacidade e a resistência ao desgaste (UPADHYAYA, 1998; MACHADO, ABRÃO, *et al.*, 2009).

O grupo P, também representado pela cor azul, compreende os metais duros com elevado teor de TiC e TaC, o que confere elevada dureza a quente e resistência ao desgaste.

São aplicados na usinagem de metais e ligas ferrosas que apresentam cavacos contínuos (ou longos) e dúcteis. As ferramentas desta classe são empregadas na usinagem de aços não ligados, aços de alta liga, aços fundidos e ferros maleáveis de cavacos longos. Por formarem uma grande área de atrito entre o cavaco e a superfície de saída da ferramenta desenvolvem temperaturas elevadas e grande desgaste de cratera. Não são indicadas para aços inoxidáveis com estrutura austenítica (RIBEIRO, 2007).

O grupo M, também representado pela cor amarela, abrange os metais duros com propriedades intermediárias, destinados a ferramentas que tenham múltiplas aplicações. São aplicados na usinagem de metais e ligas ferrosas que apresentam tanto cavacos contínuos como cavacos curtos, e ainda na usinagem de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos, aços fundidos, aços-manganês, ferros fundidos e ferros fundidos maleáveis (RIBEIRO, 2007).

O grupo K, também representado pela cor vermelha, foi o primeiro a ser desenvolvido, e é composto principalmente por carbeto de tungstênio aglomerado por cobalto. Como este metal duro não é resistente ao desgaste de cratera, são aplicados na usinagem de metais frágeis e ligas ferrosas que apresentam cavacos curtos e ainda em materiais não metálicos (RIBEIRO, 2007).

O grupo N, também representada pela cor verde, abrange metais duros que são aplicados em vários tipos de alumínio e outros metais não-ferrosos; plásticos e madeira (RIBEIRO, 2007; MACHADO, ABRÃO, *et al.*, 2009).

O grupo S, também representada pela coloração marron, compreende metais duros e cerâmicas, indicados para a usinagem de ligas resistentes ao calor, ligas especiais à base de níquel ou cobalto, titânio e suas ligas, aços de alta liga e demais materiais de difícil remoção de cavacos (RIBEIRO, 2007; MACHADO, ABRÃO, *et al.*, 2009).

O grupo H, também representada pela cor cinza, é composto por metais duros e cerâmicas, para aplicações que incluem os materiais endurecidos como aço temperado, ferro fundido temperado, ferro fundido coquilhado e aço manganês (RIBEIRO, 2007; MACHADO, ABRÃO, *et al.*, 2009).

O grupo G é a classe aplicada na área de conformação mecânica, como insertos para matrizes de forjamento a frio, estampos de conformação de chapas e insertos de ferramentas para mineração (THÜMMLER E OBERACKER, 1993 apud MARTINS, 2010).

2.2. Fatores que Influenciam as Propriedades dos Metais Duros

As propriedades mecânicas do metal duro são influenciadas por uma quantidade muito grande de fatores, que vão desde a escolha dos elementos componentes até o tempo que a peça permanece na temperatura de sinterização (RIBAS, 1991). A seguir serão abordados os principais fatores que influenciam nas propriedades finais do metal duro.

2.2.1. Teor de Ligante

O teor de ligante, junto com o percentual em massa e a granulometria da fase dura, definem as propriedades do metal duro. Quanto maior o teor de ligante, menor a dureza e maior a resistência à fratura por flexão. A resistência ao desgaste cresce ao se diminuir o teor de ligante e é expressa pela perda de massa durante o ensaio de desgaste (SANTOS, 1990; UPADHYAYA, 1998).

A Figura 3 descreve o comportamento de algumas propriedades mecânicas do metal duro em relação à variação do teor de ligante (cobalto), onde é possível notar a variação acentuada nas propriedades mecânicas com o aumento do percentual da fase ligante entre 5 e 20% (GURLAND E BARDZIL, 1995 apud SAVI, 2011).

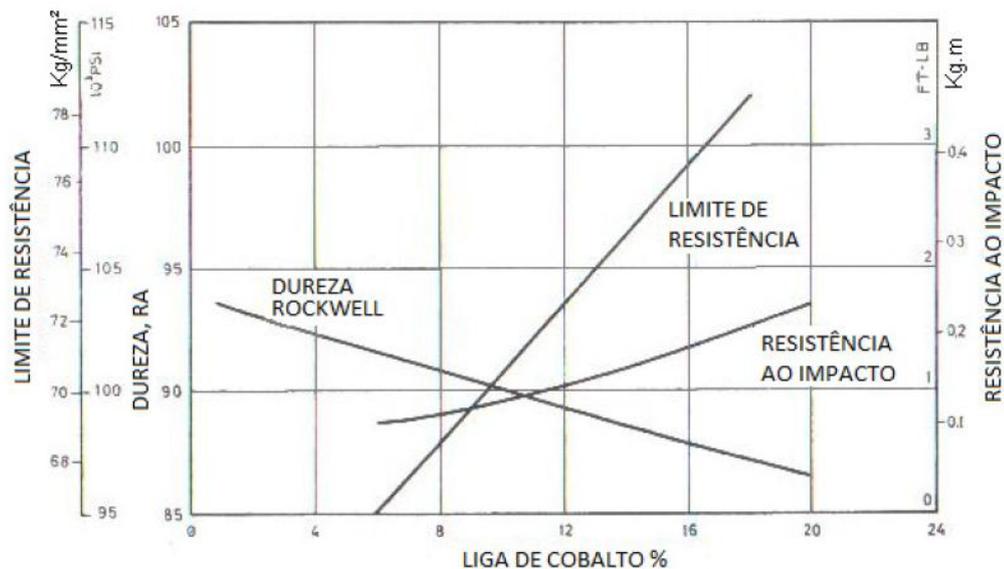


Figura 3 - Variação de algumas propriedades mecânicas do metal duro WC-Co com o teor de ligante.

Fonte: Gurland, Bardzil (1995) apud Savi (2011)

2.2.2. Teor de Carbono

A região bifásica do diagrama ternário W-Ni-C, onde coexistem apenas o WC e um ligante a base de níquel, rico em W, é muito estreita na temperatura ambiente, com relação ao teor de carbono (GUILLERMET, 1989 apud FERNADES e SENOS, 2011). Para um leve excesso de carbono ocorrerá a precipitação de carbono livre na forma de grafita, e para uma pequena deficiência de carbono, haverá a formação de uma fase frágil, constituída por tungstênio e material ligante, denominada fase η . Tanto a grafita como a fase η são indesejáveis, pois comprometem as propriedades mecânicas do produto final. Além disso, a solubilidade do tungstênio na fase ligante varia inversamente ao teor de carbono, ou seja, o aumento do teor de carbono implica em uma redução do teor de W na fase ligante, influenciando nas propriedades do material. Sendo assim, o controle do teor de carbono no metal duro é de fundamental importância e deve ser mantido dentro de estreitos limites para obter o compósito com propriedades ótimas (SANTOS, 1990; YAO, STIGLICH e SUDARSHAN, 1999).

A estreita faixa de teor desejável de carbono e o aparecimento dessas fases podem ser observados na Figura 4 que apresenta uma seção vertical do diagrama de fases W-Ni-C, correspondente a 10% em massa de Ni, onde a faixa de carbono ideal é limitada pelos pontos “a” e “b” (GUILLERMET, 1989 apud CABRAL, 2014).

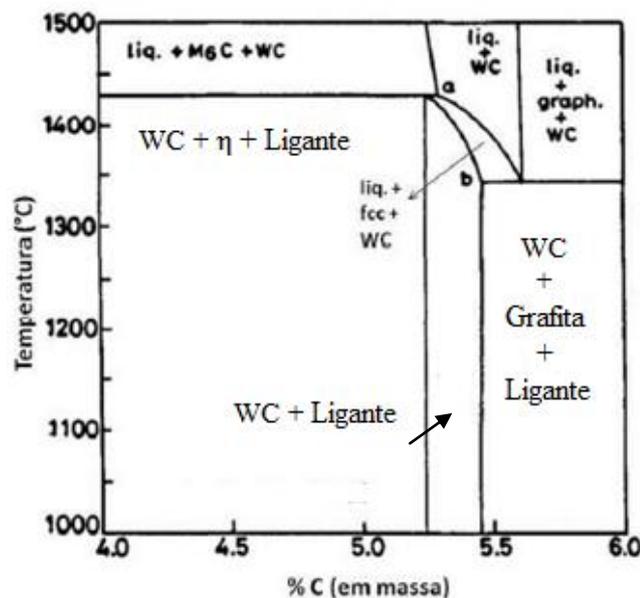


Figura 4 - Seção vertical do diagrama de fases W-Ni-C (10% em massa de Ni).

Fonte: Cabral (2014)

A precipitação de grafita livre, que ocorre quando o carbono atinge o limite de solubilidade, ativa o crescimento de grão do WC, e conseqüentemente, ocorre uma diminuição da dureza e da resistência a ruptura transversal do metal duro. Quando esse excesso é grande, a grafita precipita em agregados formando pontos fracos no material, causando um descréscimo acentuado dessas propriedades (SCHWARZKOPF E KIEFFER, 1960 apud GUTIÉRREZ, 2002).

A deficiência de carbono, devida a descarbonatação durante a sinterização ou derivada da deficiência de C nos carbetos de partida, conduz à formação de uma fase empobrecida em carbono, W_2C , que origina a formação de carbetos complexos, fase- η , constituídos por tungstênio e material ligante (RAGHUNAHAN; CARON E SANDELL, 1996 apud MARQUES, 2010). Essa fase apresenta muitos isomorfos, contendo ao menos dois tipos de átomos metálicos e, dependendo do sistema, pode apresentar-se em estruturas distintas, como M_4C , M_6C , $M_{12}C$, $M_{23}C_6$, entre outras ($M = Ni, Co, Fe$ etc) (MARQUES, 2010; FERNANDES e SENOS, 2011).

A fase η apresenta-se morfologicamente desde partículas finamente dispersas, para uma baixa deficiência de carbono, até a ocupação de grandes áreas na microestrutura, para uma alta deficiência de carbono (UPADHYAYA, 1998). Essa fase causa um leve aumento na dureza, porém implica em uma grande queda na resistência à ruptura transversal. (SCHWARZKOPF E KIEFFER apud GUTIÉRREZ, 2002).

A Figura 5 mostra um exemplo da dependência da dureza e da resistência à ruptura por flexão em função do teor de carbono, para um metal duro WC-10Co.

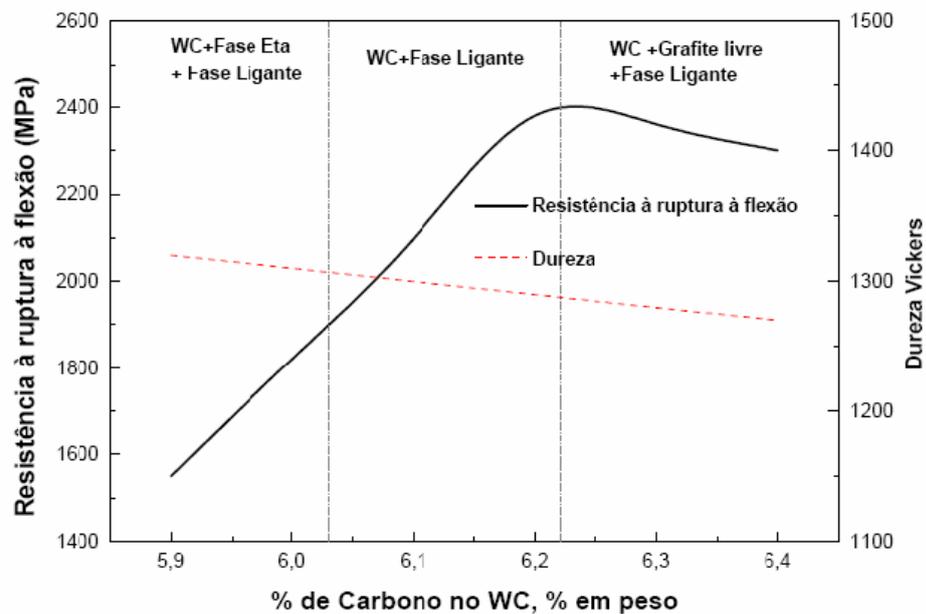


Figura 5 - Variação das propriedades mecânicas em função do teor de carbono: Fase η e grafita livre.

Fonte: Gutiérrez (2002)

2.2.3. Porosidade

A porosidade também apresenta grande importância nas propriedades do material sinterizado. Ela influencia diretamente nas propriedades mecânicas, sendo a resistência mecânica e a dureza as mais prejudicadas. Nos metais duros de melhor qualidade, a base de cobalto, o valor da densidade aparente deve aproximar de 99,5% da densidade teórica, sendo importante ressaltar que, para garantir boas propriedades mecânicas, a porosidade residual dos metais duros deve ser uniforme e estatisticamente bem distribuída no material. Geralmente, as fraturas se iniciam em poros de maior dimensão ou mal distribuídos (SANTOS, 1990).

Para teores elevados de ligante na composição, pode-se chegar a densidades bem próximas das teóricas. Mas, em contra partida, para baixos teores de ligante, a porosidade residual pode ser elevada, comprometendo as propriedades mecânicas do material. A porosidade também pode ser causada por mistura e moagem insuficientes, baixo teor de carbono, presença de impurezas voláteis, gases aprisionados e má distribuição de ligante (EXNER 1964 apud RIBAS, 1991).

É possível controlar a porosidade por meio de fatores como pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização, tamanho e forma das partículas do pó, mistura e

moagem otimizadas, etc (ASM Handbook - Management and Engineering Technologies. Powder Metallurgy Metal Technologies and Applications., 1998).

2.2.4. Granulometria

Nos metais duros, uma ampla faixa de tamanho médio de partículas é empregada, desde partículas nanométricas até 35 μm , aproximadamente (GILLE, J.BREDTHAUER, *et al.*, 2000). A granulometria das partículas de carbetos de tungstênio afeta o comportamento do material na sinterização e as propriedades mecânicas do produto acabado (LEIDERMAN; ROSEN E BOTSTEIN, 1997 apud CABRAL, 2014). Com a redução na granulometria do pó, o material desenvolve maior área de contornos de grãos, tornando-se mais duro e resistente. O contorno de grão atua como barreira ao movimento das discordâncias, ocasionando menor deformação ao material (CALLISTER, 2002).

Devido à essa forte influência do tamanho de grão na sinterização, é muito utilizada a adição de inibidores de crescimento de grão, como o Cr_3C_2 , os quais proporcionam uma microestrutura mais homogênea e resistente ao metal duro. Os carbetos aditivos são solúveis na fase ligante e podem segregar as interfaces WC/ligante, formando cristais ou fases novas que reduzem a energia de interface, diminuindo assim a força motriz de crescimento de grão (BORGES, 2007).

Valores elevados de dureza e resistência ao desgaste são atingidos quando pós de carbetos muito finos são utilizados na produção de metal duro. Sendo impossível atingir esses mesmos valores com carbetos grosseiros (3 a 7 μm), mesmo usando quantidade mínima de ligante (EXNER E GURLAND, 1970 apud RIBAS, 1991). A Figura 6 ilustra a influência do tamanho médio de grão de WC na dureza e resistência de metais duros a base de cobalto.

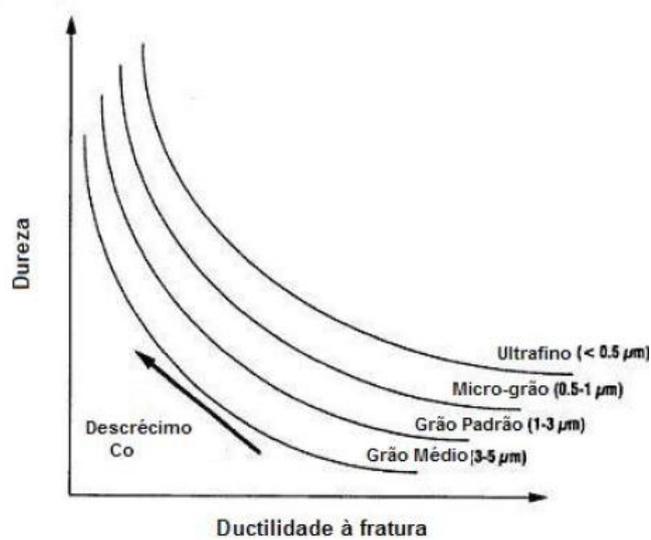


Figura 6 - Influência do tamanho de grão do WC na dureza de metais duros com cobalto.

Fonte: Martins (2010)

Em metais duros com grande variação na granulometria de WC, a fratura começa preferencialmente nos grãos maiores devido a uma maior densidade de defeitos e vazios nesses cristais (SANTOS, 1990).

A definição das propriedades do metal duro está baseada na relação entre a granulometria do WC e o teor de ligante, pois essa relação define o livre caminho médio da microestrutura (RIBAS, 1991).

2.2.5. Livre Caminho Médio

O livre caminho médio é a média das distâncias entre as partículas de carbeto de tungstênio, fornecendo informações sobre a espessura da camada de fase ligante que separa os grãos de carbeto (TU E GURLAND, 1967 apud RIBAS, 1991).

Numericamente, ele é calculado numa micrografia representativa do metal duro, pela média aritmética entre mil ou mais espessuras de ligante entre partículas de WC vizinhas, em direções arbitrárias sobre a microestrutura (SANTOS, 1990).

Com a redução da granulometria do carbeto, a superfície específica do pó aumenta exponencialmente. Sendo assim, para uma dada quantidade de ligante, com a redução da granulometria do carbeto, o livre caminho médio diminuirá (RIBAS, 1991).

É possível otimizar as propriedades do metal duro a partir de valores ótimos para o livre caminho médio. Normalmente, com o aumento do livre caminho médio, a dureza diminui e a tenacidade à fratura aumenta. Para a resistência à ruptura por flexão, existe um valor ótimo para o livre caminho médio, como pode ser observado na Figura 7 (GURLAND, 1984).

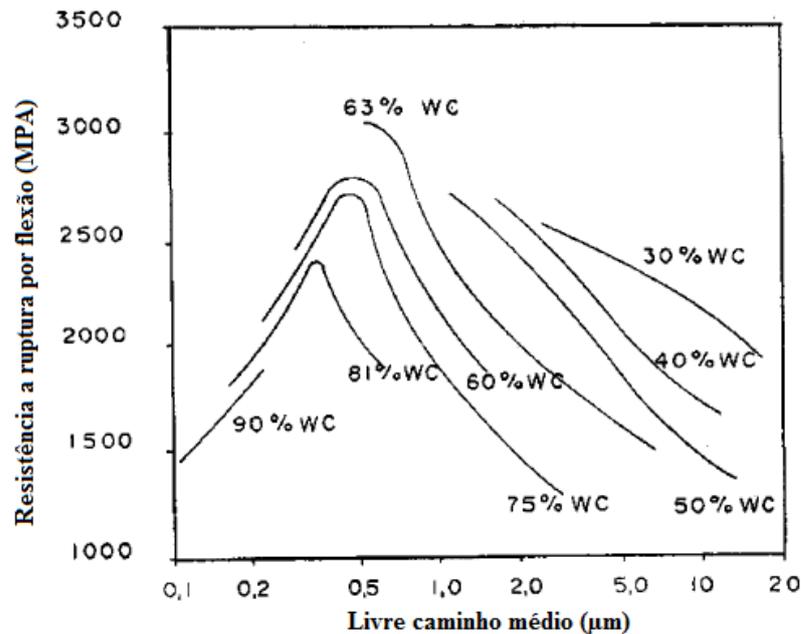


Figura 7 - Influência do livre caminho médio na resistência à ruptura por flexão.

Fonte: Santos (1990)

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

2.3. Produção dos Metais Duros: Metalurgia do Pó

A Metalurgia do Pó é reconhecida hoje como uma das mais importantes técnicas de fabricação via formação de fase líquida para a produção de vários produtos industriais (ANGELO, 2015).

É um processo de conformação metálica que possui um vasto campo de aplicações que inclui, por exemplo, a fabricação de peças para componentes automotivos, eletrodomésticos, ferramentas de corte, ferramentas elétricas, fabricação de “braquets” para aparelhos dentários entre outros (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2011).

O processo tem como característica o baixo custo para produção de peças em larga escala e um baixo impacto ambiental quando comparada com as tecnologias concorrentes, pois exige um menor consumo de energia de transformação e possibilita um alto aproveitamento da matéria prima, geralmente acima de 95%. Possui ainda como característica a obtenção, em grande parte dos casos, de peças com as propriedades desejadas para a aplicação final, o que acaba por reduzir os custos da cadeia produtiva. Além disso, apresenta ótimas tolerâncias dimensionais permitindo a fabricação de peças com formas complexas e admite variadas combinações de elementos químicos (ligas), podendo assim, obter várias microestruturas (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2011).

A sua tecnologia baseia-se na prensagem de pós em moldes metálicos e consolidação da peça por aquecimento controlado. O resultado é um produto com a forma desejada, bom acabamento de superfície, composição química e propriedades mecânicas controladas (BRITO, MEDEIROS e LOURENÇO, 2007).

O fluxograma apresentado na Figura 8 mostra a sequência de etapas convencionalmente usadas na produção de metais duros.

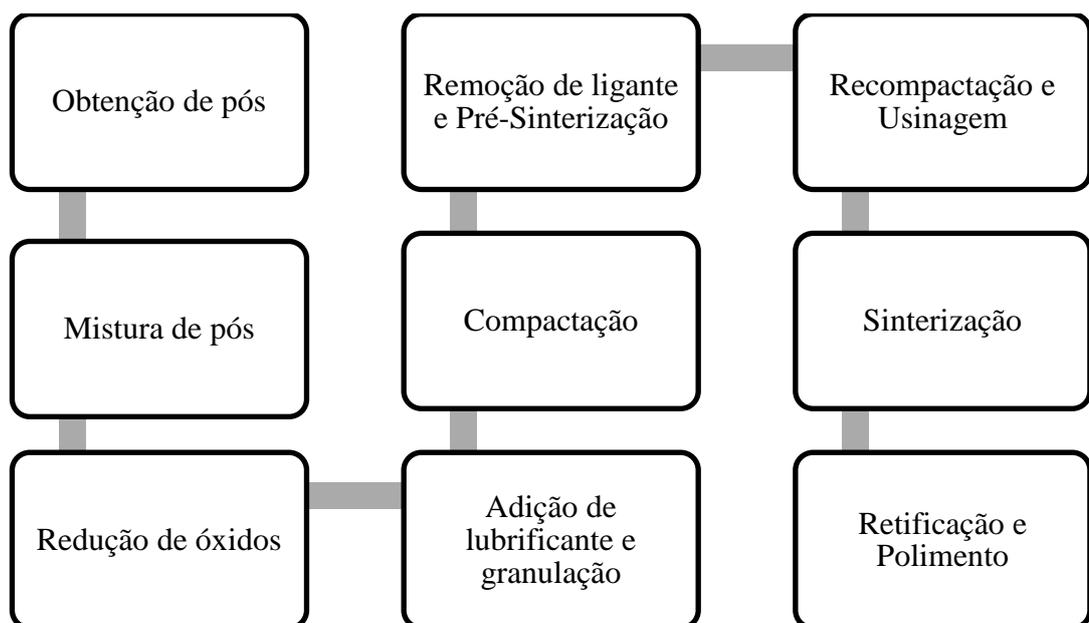


Figura 8 - Fluxograma da produção de Metais Duros.

Fonte: Adaptado de Cabral (2014).

O processo de produção mostrado pode ser reduzido, eliminando alguma etapa (como a recompactação) e contar ainda com outras etapas intermediárias e complementares, como a execução de pré-formas nas peças após a etapa de pré-sinterização e a aplicação de revestimentos via CVD ou PVD, após a sinterização (KLEIN, 2004 apud CABRAL, 2014)

Essa sequência de etapas e operações influencia fortemente nas propriedades, microestrutura e desempenho do produto final. Assim, deve ser dada uma atenção especial a cada etapa, mantendo um controle cuidadoso para que se possa alcançar ao final as características desejadas para o produto. Os fatores citados na Tabela 2 influenciam fortemente as propriedades mecânicas dos metais duros e devem ser controlados (BEDOYA, 1993 apud MARQUES, 2011).

Tabela 2 - Fatores que afetam as propriedades mecânicas dos metais duros.

Pós	Tamanho, forma, pureza, empacotamento, mistura, compressibilidade, etc.
Composição	Impurezas, ligantes, intermetálicos, etc.
Sinterização	Tempo, temperatura, atmosfera, taxa de aquecimento, densidade verde, tamanho e tipo de forno, gradiente térmico, etc.
Microestrutura	Tamanho de grão, separação entre grãos, porosidade, tamanho de poro, segregação.
Tratamento térmico	Temperatura, tempo, atmosfera, taxa de resfriamento e pressão.
Ensaio	Acabamento final, taxa de deformação, teste de corrosão, concentração de temperatura e de tensão, tamanho dos corpos de prova e estado de tensão.

Fonte: Marques (2011)

2.3.1. Seleção dos Pós de Partida

Para se trabalhar com a metalurgia do pó é necessário conhecer detalhadamente a aplicação pretendida para o material sinterizado, como: função, tipo de solicitações mecânicas, térmicas, químicas, etc. Isso permite a especificação técnica do produto que se deseja produzir. A especificação técnica do produto (conjunto de propriedades) é fundamental na escolha da matéria prima, isto é, a escolhas dos pós que possuam as características e as propriedades adequadas (SMITH, MIDHA E GRAHAM, 1998 apud TORRES, 2009)

A caracterização dos pós empregados é de grande importância na metalurgia do pó visto que sua morfologia, tamanho, densidade, composição química, grau de pureza e

compressibilidade afetam o seu posterior processamento, microestrutura e propriedades finais. A área superficial e de contato entre as partículas influenciará o processo de mistura dos pós e a sinterização do material e está diretamente ligada a forma e tamanho do pó. Na Figura 9 podem ser visualizadas as principais morfologias de pós utilizados na metalurgia do pó (GERMAN E BOSE, 1997 apud FERNANDES, 2014).

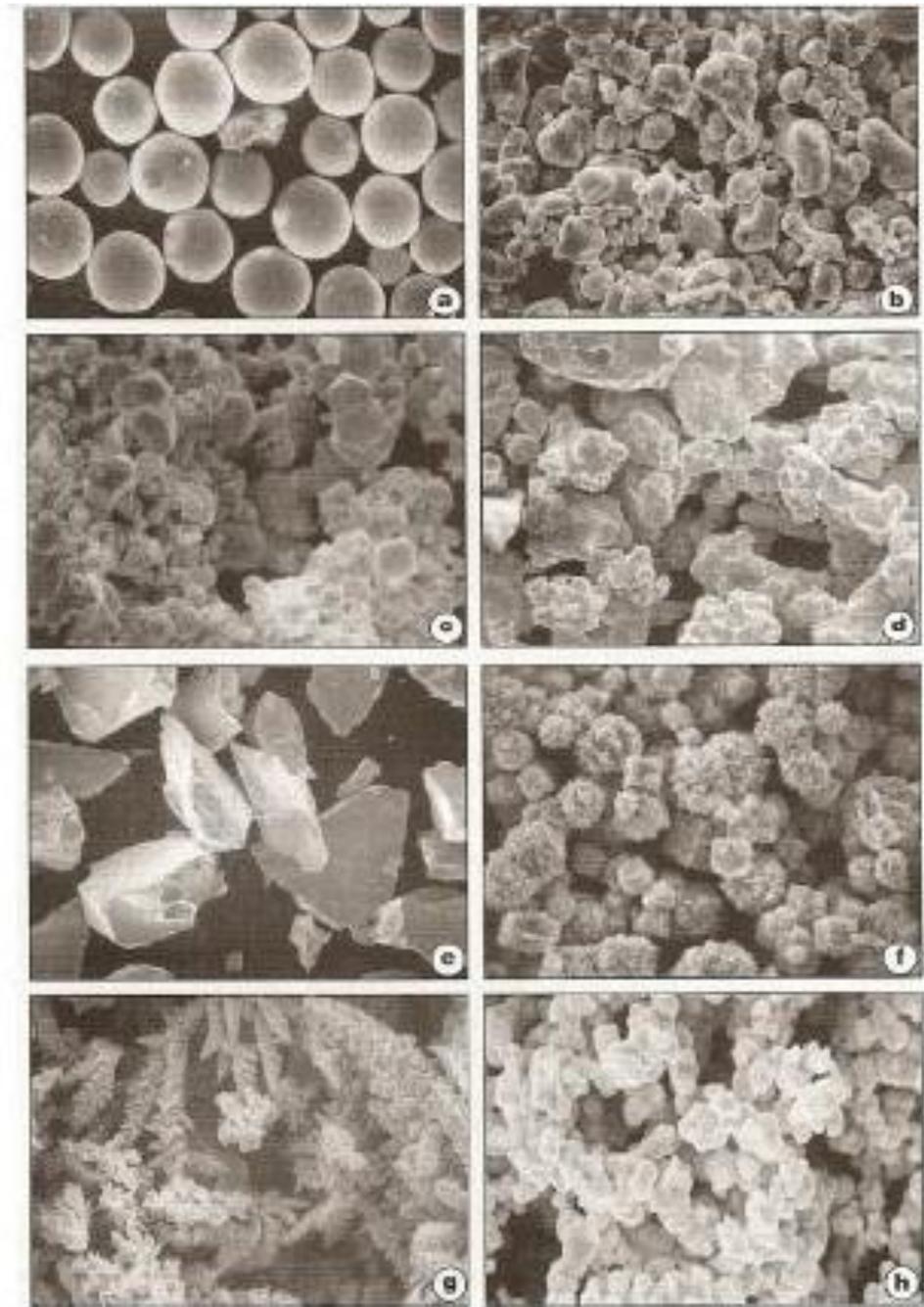


Figura 9 - Morfologia das partículas: (a) Esférica, (b) Arredondada, (c) Aglomeradas, (d) Irregular, (e) Angular, (f) Com picos, (g) Dendrítica, (h) Porosa.

Fonte: Fernandes (2014)

As principais técnicas de obtenção de pós são: atomização por água e gás, cominuição mecânica, redução no estado sólido, eletrólise e decomposição térmica. As características e propriedades dos pós podem variar dependendo do método de produção utilizado. Assim a técnica de obtenção dos pós também deve ser considerada na seleção dos pós de partida (KLEIN, 2004 apud BECKER, 2013).

2.3.2. Mistura e Moagem

A etapa de mistura e moagem é extremamente importante na produção de metais duros, pois determina a homogeneidade microestrutural e a distribuição granulométrica (MOYLE, 1993 apud GUTIÉRREZ, 2002). O seu principal objetivo, além da redução da granulometria, é de assegurar que as partículas de carbetos sejam envolvidas pelo constituinte precursor da fase ligante. Além disso, criam-se novas superfícies ativas e defeitos estruturais nos carbetos e no ligante, aumentando assim a reatividade dos pós (UPADHYAYA, 1998).

Durante a moagem as partículas sofrem forte deformação plástica, o que leva a soldagem a frio entre as partículas e, conseqüentemente, aglomeração destas. Para reduzir esse efeito um agente de controle de processo, também chamado de lubrificante, é adicionado ao meio de moagem e removido posteriormente por evaporação. Esses agentes controladores são, normalmente, orgânicos, e podem estar nos estados sólido, líquido ou gasoso. Pela adsorção na superfície das partículas, os lubrificantes minimizam a soldagem a frio, inibem a aglomeração de partículas e diminuem a tensão superficial do material (SURYANARAYANA, 2001; GUTIÉRREZ, 2002). Além disso, esses agentes minimizam o aumento de temperatura e previnem a oxidação uma vez que a etapa de moagem envolve energia, o que causa o aumento da temperatura (UPADHYAYA, 1998).

Para se atingir a fase e a microestrutura desejada é necessário a otimização de diversas variáveis envolvidas no processo de moagem, sendo que os valores ótimos para cada variável são dependentes entre si. Alguns dos parâmetros mais importantes que influenciam na constituição final dos pós são (SURYANARAYANA, 2001):

- Tipo do moinho;
- Material do moinho;
- Tempo de moagem;
- Velocidade de moagem;

- Temperatura de moagem;
- Atmosfera de moagem;
- Agentes de controle de processo;
- Tipo, tamanho e distribuição de tamanho das esferas (bolas) de moagem.

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante a ser considerado nessa etapa. Normalmente é definido com o objetivo de alcançar um estado estável entre fratura e a soldagem a frio nas partículas do pó. O tempo varia de acordo com o tipo de moinho usado, com a intensidade de moagem e a temperatura de moagem. Esse tempo deve ser definido para cada combinação dos parâmetros citados acima, considerando os pós de partida em questão. É importante ressaltar que para longos tempos de moagem, o teor de contaminação aumenta e ainda pode ocorrer formação de fases indesejáveis. Sendo assim a tempo moagem não deve ultrapassar o valor previamente estabelecido (SURYANARAYANA, 2001).

Existem diferentes tipos de moinho, como moinhos de bolas de baixa energia, moinhos de bolas de alta energia, moinhos vibratórios (SPEX), atritores, planetários, entre outros. Estes diferem em capacidade, velocidade de operação e sistema de controle térmico. O tipo de moinho deve ser escolhido de acordo com o tipo e a quantidade do pó de partida e com as condições finais desejadas. De uma maneira geral, o moinho bolas é o tipo de moinho mais utilizado (SURYANARAYANA, 2001; UPADHYAYA, 1998; ZOZ, REN, *et al.*, 1998).

Durante a moagem pode ocorrer a contaminação dos pós devido ao meio de moagem. Uma maneira de minimizar essa contaminação é o uso ou o revestimento do vaso e das esferas do moinho com o mesmo material a ser moído (SURYANARAYANA, 2001).

2.3.3. Compactação

Após a etapa de mistura e moagem os pós possuem granulometria muito fina. Conseqüentemente, apresentam baixa escoabilidade e baixa densidade aparente. A compressão desses pós é difícil e o elevado atrito entre as partículas torna a etapa de compactação um problema. Assim, é adotada a técnica de granulação, a fim de formar pequenos aglomerados desses pós que preservem a natureza individual de cada partícula. O pó granulado obtido é relativamente grosseiro e quase esférico, possuindo maior densidade aparente, boa escoabilidade e boas propriedades de preenchimento. Sendo assim, a granulação torna a etapa de compactação mais fácil e rápida. Na produção de metal duro a granulação é, normalmente, realizada pela adição de parafina à mistura de pós (UPADHYAYA, 1998).

A compactação consiste na prensagem dos pós utilizando uma pressão externa. Após esse processo é obtido o compactado a verde, que pode possuir uma densidade de até 60% da densidade teórica, também chamada de densidade a verde. Independentemente da densidade a verde os compactados de metal duro alcançam uma densificação quase completa durante a sinterização via fase líquida. Porém, para compactados com densidade a verde inferior a 60% da densidade teórica, a retração é alta dificultando o controle dimensional. Sendo assim é desejável alcançar uma alta densidade a verde dos compactados (UPADHYAYA, 1998).

Essa etapa tem como objetivos conformar o pó na forma desejada, conferir as dimensões finais ou aproximadas, levando em conta as possíveis alterações dimensionais que possam ocorrer durante a sinterização, conferir adequada densidade a verde ao compactado, conferir resistência mecânica necessária para o manuseio posterior e proporcionar o necessário contato entre as partículas de pós, para que a operação de sinterização seja eficiente (CHIAVERINI, 1992).

Durante a compactação ocorre os seguintes processos:

1. Rearranjo das partículas soltas;
2. Deformação elástica;
3. Deformação plástica;
4. Fragmentação (Para materiais não frágeis).

É importante destacar que esses processos não ocorrem completamente separados. No início da compactação ocorre deformação elástica nos pontos de contato entre as partículas. A medida que a pressão aumenta as partículas deslizam umas sobre as outras causando o rearranjo das partículas, de modo a eliminar parcialmente a formação de vazios. Nesse momento já ocorre a deformação plástica aumentando as superfícies planas das partículas. Com o aumento da pressão o rearranjo cessa, mas a deformação plástica continua e um aumento do encruamento é observado. Com pressões ainda mais elevadas as partículas de pó ficam frágeis, devido ao encruamento dos estágios anteriores, quebram e formam fragmentos menores. (SMITH, MIDHA e GRAHAM, 1998; CHIAVERINI, 1992). A Figura 10 ilustra as etapas do processo de compactação.

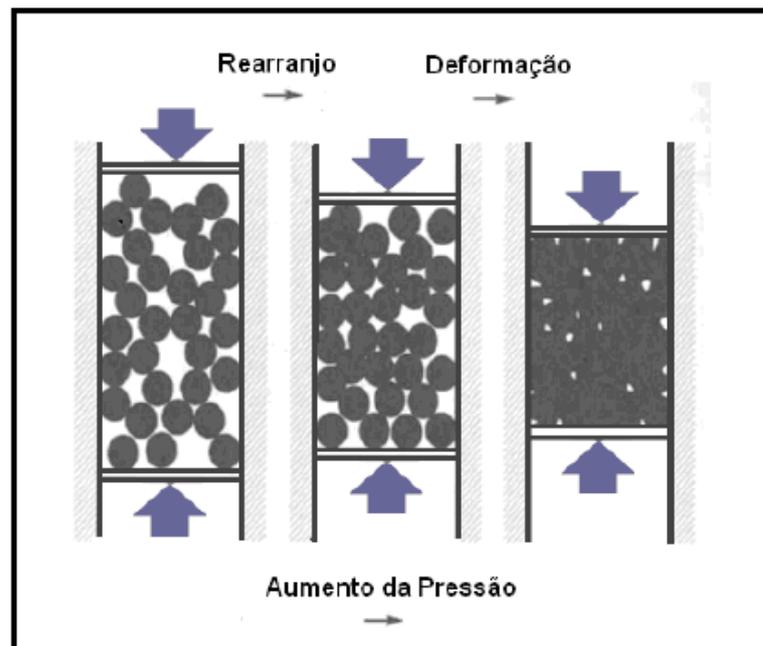


Figura 10 - Estágios da movimentação das partículas, em uma matriz, durante a compactação.

Fonte: Torres (2009)

Após a etapa de compactação deve-se realizar a etapa de remoção do ligante, também conhecida como “Dewaxing”, uma vez que a parafina não tem mais nenhuma função na produção do metal duro. A técnica usual é volatilizar a parafina pelo aquecimento dos compactados sob fluxo de hidrogênio ou a vácuo. É importante que a remoção da parafina seja finalizada sem causar qualquer alteração física ou química nos compactados (UPADHYAYA, 1998).

2.3.4. Pré-sinterização

A compactação dos pós é realizada em matrizes de formas simples, como matrizes retangulares e arredondas. Sendo assim, ocasionalmente, é necessário realizar operações de usinagem antes da sinterização final, com o objetivo de adequar a peça à geometria desejada. Essas operações devem ser realizadas levando em consideração as retrações que ocorrem na sinterização final, que pode variar de 20% a 25% (UPADHYAYA, 1998).

Os compactados a verde são frágeis e podem ser danificados nas operações de usinagem. Portanto, quando há a necessidade dessas operações deve-se realizar a etapa de pré-

sinterização anteriormente a usinagem, a fim de aumentar a resistência mecânica dos compactados (UPADHYAYA, 1998).

A pré-sinterização é realizada entre 750° C e 1100 °C, podendo ser realizada em atmosfera de hidrogênio ou a vácuo (GUTIÉRREZ, 2002). O teor de oxigênio e carbono dos compactados sofrem variações quando a temperatura de pré-sinterização é atingida. Quando a pré-sinterização é realizada em atmosfera de hidrogênio ocorre a redução dos óxidos de níquel e tungstênio. Para que essa redução seja completa uma temperatura mínima de 700 °C deve ser atingida (UPADHYAYA, 1998).

2.3.5. Sinterização

Sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Conseqüentemente ocorre a eliminação dos espaços vazios existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e denso, sendo possível a presença de porosidade (SILVA e ALVES, 1998).

Durante a sinterização os metais duros são aquecidos a altas temperaturas, que podem variar entre 1350°C e 1650°C dependendo da composição do material, o que possibilita 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 do material que, como descrito anteriormente, é um fator crítico na produção de metais duros. Teores insuficientes de carbono provocam a formação da fase η e teores elevados de carbono provocam a precipitação de grafita livre, ambas indesejáveis, pois comprometem as propriedades mecânicas do material. Devido a esses fatores o controle da atmosfera do forno é de grande importância (UPADHYAYA, 1998).

Normalmente, a sinterização do metal duro é feita em atmosfera de hidrogênio ou a vácuo, sendo predominante industrialmente a sinterização á vácuo (GUTIÉRREZ, 2002). A sinterização em atmosfera de hidrogênio é vantajosa para as reações que envolvem o carbetos

de tungstênio, uma vez que o oxigênio reage para formar vapor de água que é arrastado sem afetar a composição do carbetos. Porém, os compactados a verde são colocados em recipientes envoltos em grafite e alumina a fim de ajustar o teor de carbono, assim os metais duros tendem a desenvolver um filme contendo grafite e alumina. A sinterização a vácuo é mais vantajosa, pois a superfície apresenta maior qualidade e não há formação de filmes de grafite e alumina. Além disso, a porosidade é menor na sinterização a vácuo, uma vez que o oxigênio é completamente removido e melhores propriedades de sinterização são obtidas. Porém, durante a sinterização o oxigênio pode reagir com carbono para formar óxido de carbono causando uma deficiência em carbono no metal duro, assim um excesso de carbono é inicialmente adicionado aos pós para compensar essa perda (UPADHYAYA, 1998).

O controle do tempo e da temperatura de sinterização também são parâmetros importantes para alcançar uma sinterização satisfatória. A temperatura de sinterização é primeiramente determinada de acordo com a composição do metal duro, sendo acima da temperatura eutética do sistema (UPADHYAYA, 1998). A temperatura de fusão do níquel, 1453°C, é mais baixa do que a temperatura de fusão do cobalto, 1493°C, porém o sistema de metal duro com níquel como ligante apresenta temperatura eutética maior, 1342°C, do que o sistema contendo cobalto como ligante, 1275°C. Conseqüentemente, é necessário temperaturas de sinterização mais altas para metais duros WC-Ni. Sendo assim, a quantidade de carbono em excesso adicionado aos pós deve ser maior nesse sistema do que para os metais duros WC-Co (TRACEY, 1992).

Além disso, a taxa de difusão, molhabilidade do ligante, solubilidade do WC no ligante, aumento da porcentagem de fase líquida simultaneamente ao decréscimo da viscosidade são fatores que influenciam fortemente na temperatura de sinterização, favorecendo uma rápida densificação. 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 compactos. 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 grão e a distorção dos compactados (UPADHYAYA, 1998).

O tempo necessário para atingir a densificação desejada depende de vários parâmetros, sendo os mais importantes a fração volumétrica de carbetos e a temperatura de sinterização. Um tempo de retenção mínimo na temperatura de sinterização é necessária para uma eficaz difusão da fase ligante. É importante destacar que uma sinterização prolongada é prejudicial,

pois pode causar crescimento dos poros, vaporização da fase ligante e crescimento indesejado de grãos (UPADHYAYA, 1998).

Existem basicamente dois tipos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas. Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material - poro, que é substituída pela interface material - material, quando a porosidade desaparece. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é obtido através da sinterização por fase líquida (SILVA e ALVES, 1998).

2.3.5.1. Sinterização por Fase Sólida

A sinterização por fase sólida ocorre em temperaturas abaixo do ponto eutético do sistema, que é o ponto onde ocorre a decomposição isotérmica de uma fase líquida em duas fases sólidas. 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 de matéria (SILVA e ALVES, 1998). A difusão superficial do ligante e a aglomeração entre o ligante e as partículas de carbetto de tungstênio são resultantes da força de tensão superficial (UPADHYAYA, 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, isto é, temperatura em que ocorre a transformação isotérmica de duas fases sólidas em uma fase líquida (UPADHYAYA, 1998). Essa densificação aumenta consideravelmente com a diminuição da granulometria das partículas de carbetto de tungstênio e o aumento das interfaces entre o WC e o ligante (GILLE,

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

Contudo, a solidificação por fase sólida é cineticamente mais lenta do que a sinterização por fase líquida. Assim, se uma maior densificação durante a sinterização por fase líquida for conseguida, sem que haja comprometimento das propriedades finais do material, o tempo de sinterização será significativamente reduzido (UPADHYAYA, SARATHY e WAGNER, 2001).

A densificação por fase sólida pode ser subdividida em dois estágios, que são ilustrados na Figura 11.

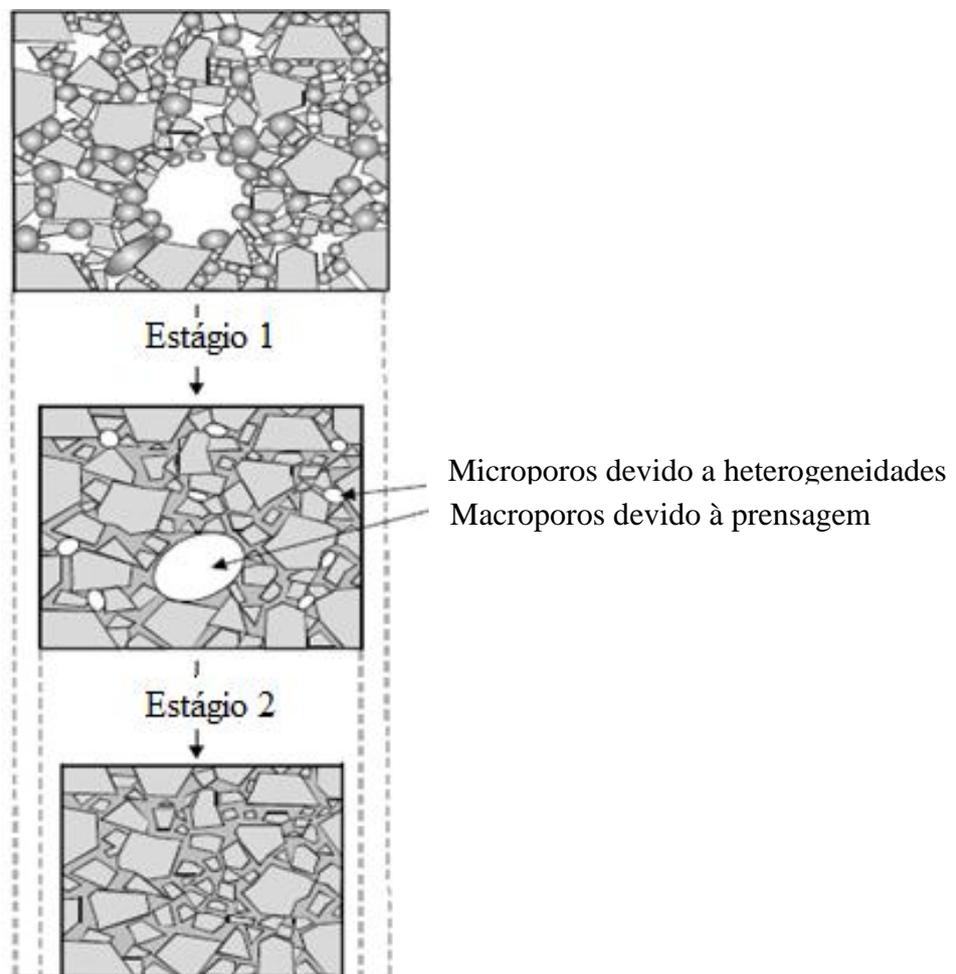


Figura 11 - Estágios da sinterização por fase sólida.

Fonte: Gille, Szesny, *et al.* (2002)

O primeiro estágio, que ocorre em temperaturas mais baixas, é extremamente dependente das etapas anteriores e ligeiramente dependente do tamanho de grão. Já durante o segundo estágio, quando a densificação é mais alta, a dependência do tamanho de grão é mais

alta. Os fatores mais importantes que influenciam no primeiro estágio são (GILLE, SZESNY, *et al.*, 2002):

- Natureza de ligante;
- Condições de moagem;
- Condições de compactação;
- Atmosfera do forno, taxa de aquecimento, tempo da remoção de lubrificante e pré-sinterização.

2.3.5.2. Sinterização por Fase Líquida Transiente

A sinterização por fase líquida é aplicada às ligas e compósitos que fundem ao longo de um intervalo de temperaturas. Tipicamente, os grãos sólidos apresentam solubilidade no líquido, fazendo com que o líquido difunda pelas partículas sólidas, gerando força capilar que une os grãos. Ao mesmo tempo, a elevada temperatura amolece as partículas sólidas gerando uma densificação adicional. A sinterização via fase líquida possibilita a obtenção de um produto final com propriedades otimizadas, sendo assim é dominante como processo de sinterização comercial. (GERMAN, SURI e PARK, 2009).

Tecnicamente, é um processo muito atrativo, pois proporciona sinterização rápida e completa densificação, sem que seja necessária nenhuma pressão externa. A rapidez desse tipo de sinterização é devida a maior difusão atômica na presença de fase líquida, o que facilita o transporte de matéria. No caso do metal duro, onde a fase que apresenta maior ponto de fusão é a fase dura, a sinterização por fase líquida resulta em um material compósito com comportamento relativamente dúctil, apesar de a fase dura ser a fase majoritária. Os critérios mínimos para uma boa sinterização por fase líquida são (UPADHYAYA, 1998):

1. Ocorrência de fase líquida na menor temperatura possível;
2. Solubilidade das partículas duras na fase líquida;
3. Molhabilidade das partículas sólidas pelo líquido.

Como pode ser observada na Figura 12, 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 dado pelo equilíbrio sólido-líquido-vapor. (GERMAN, SURI e PARK, 2009; LIU e GERMAN, 1996).

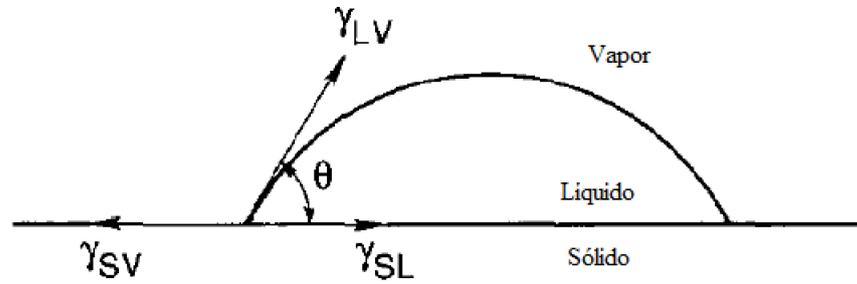


Figura 12 - Energias interfaciais e ângulo de contato.

Fonte: Liu e German (1996)

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 13 representa a diferença entre a molhabilidade de um líquido com baixo ângulo de contato e outro com alto ângulo de contato.

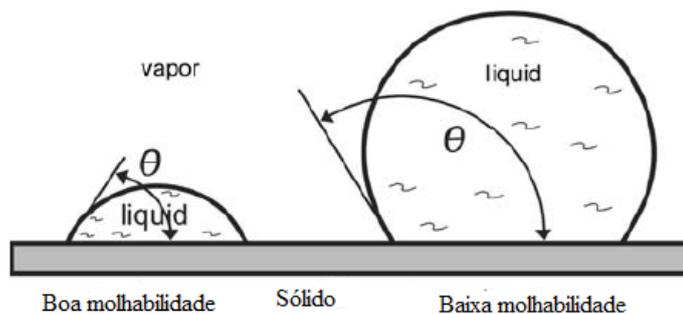


Figura 13 - Dependência entre a molhabilidade e o ângulo de contato.

Fonte: German, Suri e Park (2009)

O ângulo de contato pode ser alterado por fatores que mudem a solubilidades ou a química de superfície do material. Por exemplo, a adição de Mo em TiC-Ni diminui o ângulo de contato de 30° para próximo de 0° . Além disso, como mencionado anteriormente, a

química de superfície depende da atmosfera de sinterização (GERMAN, SURI e PARK, 2009).

A teoria clássica para a sinterização por fase líquida assume que a densificação ocorre em três estágios: (GERMAN, FAROOQ e KIPPHUT, 1988; UPADHYAYA, 1998):

1. Rearranjo das partículas;
2. Solução – reprecipitação;
3. Coalescência.

Para metais duros, onde existe solubilidade das partículas sólidas no líquido, esses três estágios ocorrem simultaneamente. Porém, em cada estágio um mecanismo de densificação é tão predominante que os outros eventos não são tão relevantes (UPADHYAYA, 1998). A Figura 14 ilustra esquematicamente os estágios da sinterização por fase líquida.

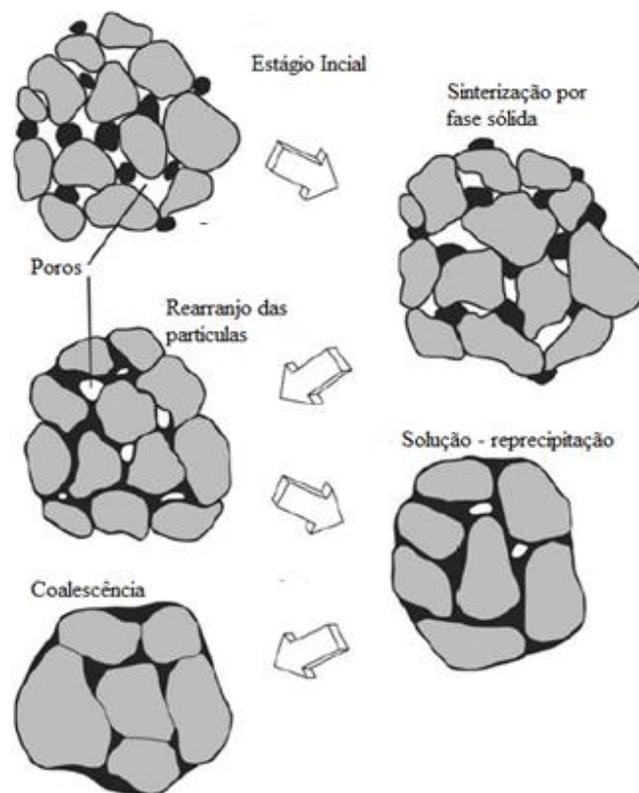


Figura 14 - Estágios da sinterização por fase líquida.

Fonte: Adaptado de German, Suri e Park (2009)

No estágio de rearranjo das partículas, primeiro estágio de sinterização, uma rápida densificação inicial é observada devido à força capilar exercida nas partículas sólidas pela

difusão do líquido, logo após a formação da fase líquida. Simultaneamente ocorre a eliminação de poros devido à minimização da energia de superfície (UPADHYAYA, 1998).

A densificação atingida nesse estágio é dependente da quantidade de líquido formado, do tamanho de grão e da solubilidade das partículas sólidas no líquido. Normalmente, granulometrias mais finas alcançam maior densificação nesse estágio. Uma completa densificação é possível desde que haja formação suficiente de líquido (GERMAN, FAROOQ e KIPPHUT, 1988).

Durante o rearranjo das partículas, o compactado responde como uma massa viscosa à ação da capilaridade. A eliminação da porosidade aumenta a viscosidade do compactado. Como consequência, a taxa de densificação diminui continuamente (GERMAN, FAROOQ e KIPPHUT, 1988)

No segundo estágio da sinterização por fase líquida, o processo de solução/reprecipitação se torna dominante. Durante esse estágio a densificação é associada à acomodação das partículas de WC, dissolução das partículas mais finas com reprecipitação de partículas maiores e coalescência envolvendo a migração do contorno de grão e solução/reprecipitação (UPADHYAYA, 1998).

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). A solubilidade dos grãos no líquido varia inversamente com o tamanho de grão, grãos menores apresentam maior solubilidade. (GERMAN, FAROOQ e KIPPHUT, 1988).

O estágio final, estágio de coalescência, é uma extensão do estágio de solução/reprecipitação. Como já foi mencionado, na maioria dos casos para metais duros, a densificação completa é alcançada antes do início desse estágio e a manutenção do material na temperatura de sinterização não levará a uma maior densificação (UPADHYAYA, 1998).

Alterações microestruturais de grande importância podem ocorrer durante esse estágio, como tamanho e forma dos grãos, distribuição granulométrica e distribuição da fase ligante. Essas mudanças podem alterar as propriedades finais do material, como resistência ao desgaste, resistência, tenacidade à fratura, propriedades magnéticas, e ductilidade (UPADHYAYA, 1998).

3. Materiais e Métodos

Os materiais, equipamentos, procedimentos e técnicas de caracterização são descritos nos próximos tópicos. O fluxograma da Figura 15 ilustra, resumidamente, o procedimento experimental.

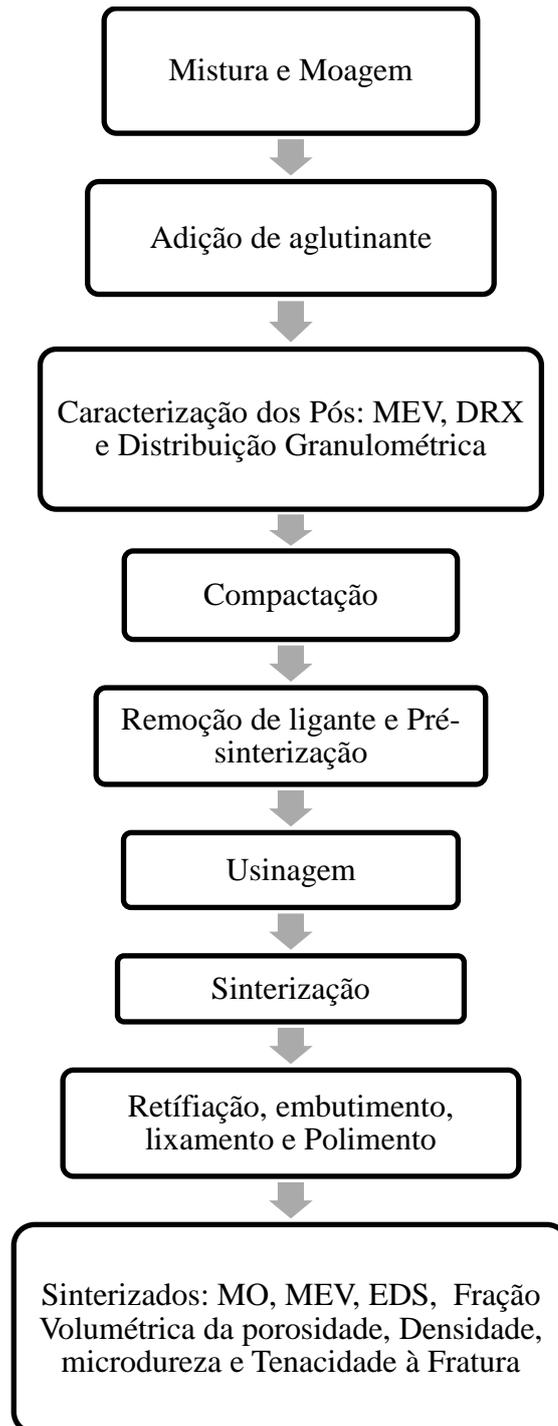


Figura 15 - Fluxograma do procedimento experimental.

3.1. Materiais

3.1.1. Carbetto de Tungstênio

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

3.1.2. Óxido de Níquel

A princípio utilizou 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.

3.1.3. Carbono

O carbono (C) sólido foi importado da Alemanha e adquirido da empresa H. C. STARK BERLIN com granulometria máxima de 2 μm .

3.1.4. Carbetto de Molibdênio

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

3.1.5. Carbetto de Cromo

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

3.2. Produção das Amostras

Foram produzidas amostras de metais duro com as seguintes composições: 90% WC-8%Ni-2% Cr_3C_2 e 90% WC-8%Ni-2% Mo_2C em peso.

3.2.1. Mistura e Moagem

Os pós foram pesados nas frações desejadas 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 (agente controlador do processo). 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.

3.2.2. Adição de Aglutinante

Após a redução, adicionou-se, em cada mistura, 1,75% em peso de parafina pura analítica (P. A.) dissolvida em heptano. Posteriormente à adição da solução de parafina, fez-se a aglomeração das partículas por meio da agitação da mistura, enquanto seca. 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.

3.2.3. Compactação

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

3.2.4. Remoção de ligante e Pré-sinterização

A remoção da parafina dos compactados a verde foi realizada por aquecimento lento (velocidade de aquecimento $< 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 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 atmosfera de hidrogênio. Em seguida foi realizado o resfriamento das amostras com variação lenta de temperatura, igualmente o ao aquecimento e então, as amostras foram seccionados ao meio e usinados para a obtenção da geometria desejada. As etapas de usinagem após a pré-sinterização deve levar em consideração o acentuado encolhimento das amostras, 45 a 55% em volume dependendo da mistura, que ocorre durante a sinterização.

3.2.5. Sinterização

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

A Figura 16 esquematiza todo o ciclo de sinterização, iniciando na remoção de ligante e terminando na sinterização.

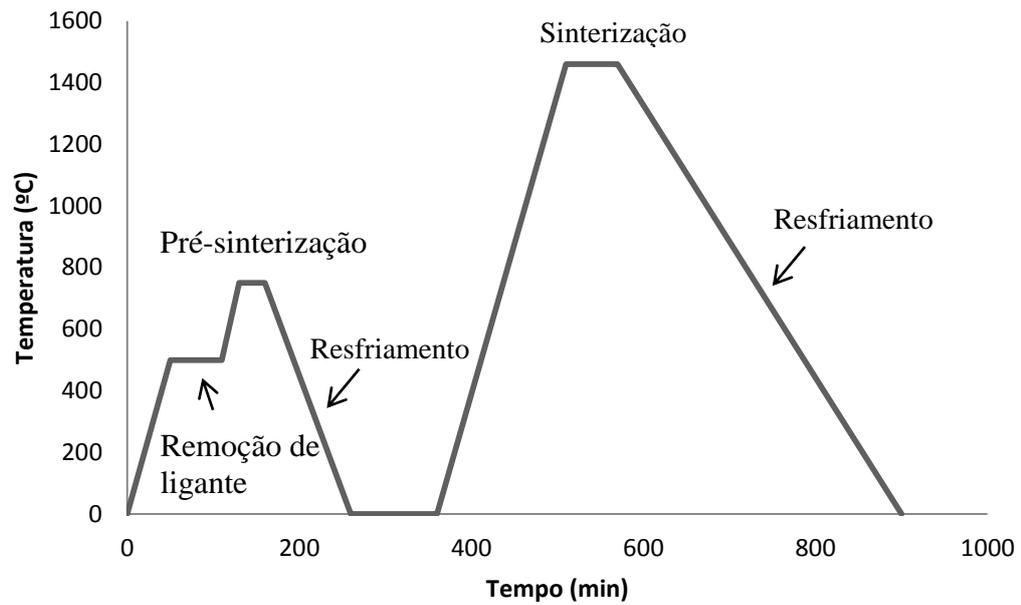


Figura 16 - Ciclo de sinterização.

3.2.6. Retífica e 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 geralmente é próxima de 0,3 mm. A retificação é importante, pois remove a pele de sinterização que ocorre nas superfícies externas dos corpos de prova.

A preparação das amostras para a caracterização microestrutural incluiu as seguintes etapas: embutimento, com máquina de embutir AROTEC BEM-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.

3.3. Caracterização Microestrutural

Para a mistura de pós, após a etapa de moagem, foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e distribuição granulométrica. Enquanto para os materiais sinterizados foram realizadas as análises de

microscopia óptica, MEV, espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), densidade, fração volumétrica da porosidade, microdureza e tenacidade à fratura.

As análises de microscopia foram realizadas em um microscópio óptico Opto-Digital DSX500 da marca Olympus e em um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA 15, marca ZEISS. Acoplado ao MEV, foi utilizado o EDS modelo xFlash 360, marca Bruker.

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

As difrações de raios X foram realizadas com o auxílio de um difratômetro modelo X'Pert PRO da marca PANalytical, com radiação cobre $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$). Os parâmetros utilizados para análise do material foram: voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, 2θ variando de 20° a 90° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1,0 segundo.

A distribuição granulométrica foi determinada através do analisador de tamanho de partícula por difração de luz, da marca Microtrac, modelo S35000.

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. A densidade teórica, ρ_T , foi calculada pela equação 1.

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B + m_C}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} + \frac{m_C}{\rho_{TC}}} \quad (1)$$

Onde:

m_A : Massa de WC;

m_B : Massa de Ni;

m_C : Massa de Mo_2C ou do Cr_3C_2 ;

ρ_{TA} : Densidade teórica do WC;

ρ_{TB} : Densidade teórica do Ni;

ρ_{TC} : Densidade teórica do Mo_2C ou do Cr_3C_2 .

A Densidade teórica do WC, Ni, Mo_2C e do Cr_3C_2 são $15,63 \text{ g/cm}^3$, $8,5 \text{ g/cm}^3$, $9,18 \text{ g/cm}^3$ e $6,6 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. A densidade relativa foi definida como a porcentagem da densidade teórica que correspondente a sua densidade aparente (YAO, STIGLICH e SUDARSHAN, 1999; MARTINS, 2010).

A partir das micrografias ópticas, com aumento de 500 vezes e ataque químico com reagente de Murakami, foi possível estimar a fração volumétrica da porosidade da superfície das amostras sinterizadas com o auxílio do software AnalySIS Five. O valor da fração volumétrica da porosidade para cada material foi calculado pela média de três resultados.

Os ensaios de microdureza Vickers, que consistem em aplicar um indentedor piramidal (pirâmide de diamante) em uma superfície plana retificada e polida, sob um ângulo de 90°, foram realizados em um Microdurômetro HV-1000 da marca Digimess, com carga de 1,0 kgf (9,867 N) e tempo de impressão de 10 segundos. Os valores da microdureza atribuídos a cada amostra foi calculado pela média de dez resultados, obtidos das indentações realizadas.

A tenacidade à fratura é uma medida da resistência do material à propagação de trincas e é praticamente independente do tamanho, geometria e acabamento da amostra (UPADHYAYA, 1998). Seu valor aumenta com o aumento do teor de ligante e com o aumento do tamanho de grão do carbetto de tungstênio. Existem vários métodos para a medição da tenacidade à fratura para metais duros, no entanto nenhum deles é padronizado, devido principalmente à dificuldade de introduzir pré-trincas estáveis nos corpos de prova (ROEBUCK, GEE, *et al.*, 2009).

Contudo, a indentação Vickers tem sido amplamente utilizada para o cálculo da tenacidade à fratura de materiais de alta dureza, pois apresenta muitas vantagens. Entre as quais o fato de ser um procedimento experimental simples, dependendo apenas de uma superfície plana polida e um sistema de cargas. O princípio do método consiste em realizar o ensaio de dureza Vickers (descrito anteriormente), e medir o comprimento da trinca correspondente (CHICOT, PERTUZ, *et al.*, 2004).

Existem duas formas de trincas: Palmqvist e Média (tipo M). A forma Palmqvist ocorre quando a trinca desenvolve apenas nos cantos da indentação. Já na forma Média a trinca abrange toda a área de indentação. Diferentes equações são usadas para o cálculo em função da forma das trincas que são iniciadas e desenvolvidas como resultado da indentação. Em ambos os casos, a aplicação direta das relações estabelecidas para cada forma da trinca leva a diferentes valores de tenacidade à fratura. Sendo assim, é de grande importância a determinação desse parâmetro (CHICOT, PERTUZ, *et al.*, 2004).

De acordo com o trabalho de Matsumo (1987) apud Chicot et al. (2004), a forma Palmqvist ocorre para baixo valores de carga, enquanto a forma Média aparece para altas cargas. Ainda, segundo Matsumo (1987) apud Chicot et al. (2004) o valor limite de carga, para a mudança da forma da trinca, varia em torno de 500 e 600 N. Usualmente a tenacidade à

fratura é expressa em $MPa \cdot m^{1/2}$ e a faixa de valores típicos para metais duros WC-Co é 7,0 a $15,0 MPa \cdot m^{1/2}$ (ROEBUCK, GEE, *et al.*, 2009).

No presente trabalho a carga mínima necessária para causar a trinca no material foi de 980,67 N (100 Kg), sendo assim foi adotada a forma da trinca como sendo Média, para a realização do cálculo de tenacidade à fratura. Para esse tipo de trinca a relação amplamente utilizada é a equação estabelecida por Evans (1976) apud Chicot *et al.* (2004), descrita na equação 2:

$$K_{ICM} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2)$$

Onde:

K_{ICM} = Tenacidade à fratura, para trinca tipo Média, ($MPa \cdot m^{1/2}$);

P = carga de indentação (N);

$c = l + a$;

a = metade da diagonal média da indentação (m);

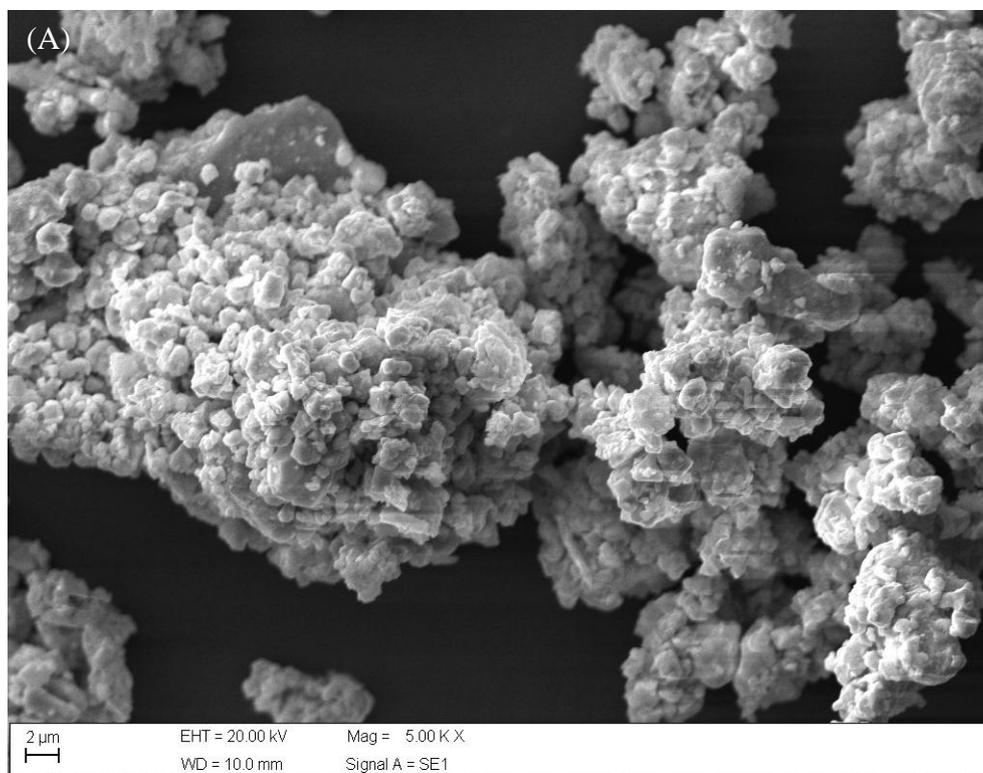
l = comprimento de trinca (m).

As indentações foram conduzidas em um durômetro EMCO TEST M4R 075, com carga de 980,67 N (100 Kgf) e tempo de impressão de 15 segundos. A obtenção dos valores de “a” e “l” foram realizados a partir das micrografias ópticas, com auxílio do Software AnalySIS Five. O valor da tenacidade à fratura medido para cada material foi calculado pela média de seis resultados.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização dos Pós de Partida

As Figuras 17 e 18 exibem as micrografias eletrônicas de varredura dos pós precursores dos metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₂C₃, respectivamente, após a etapa de moagem e adição de aglutinante.



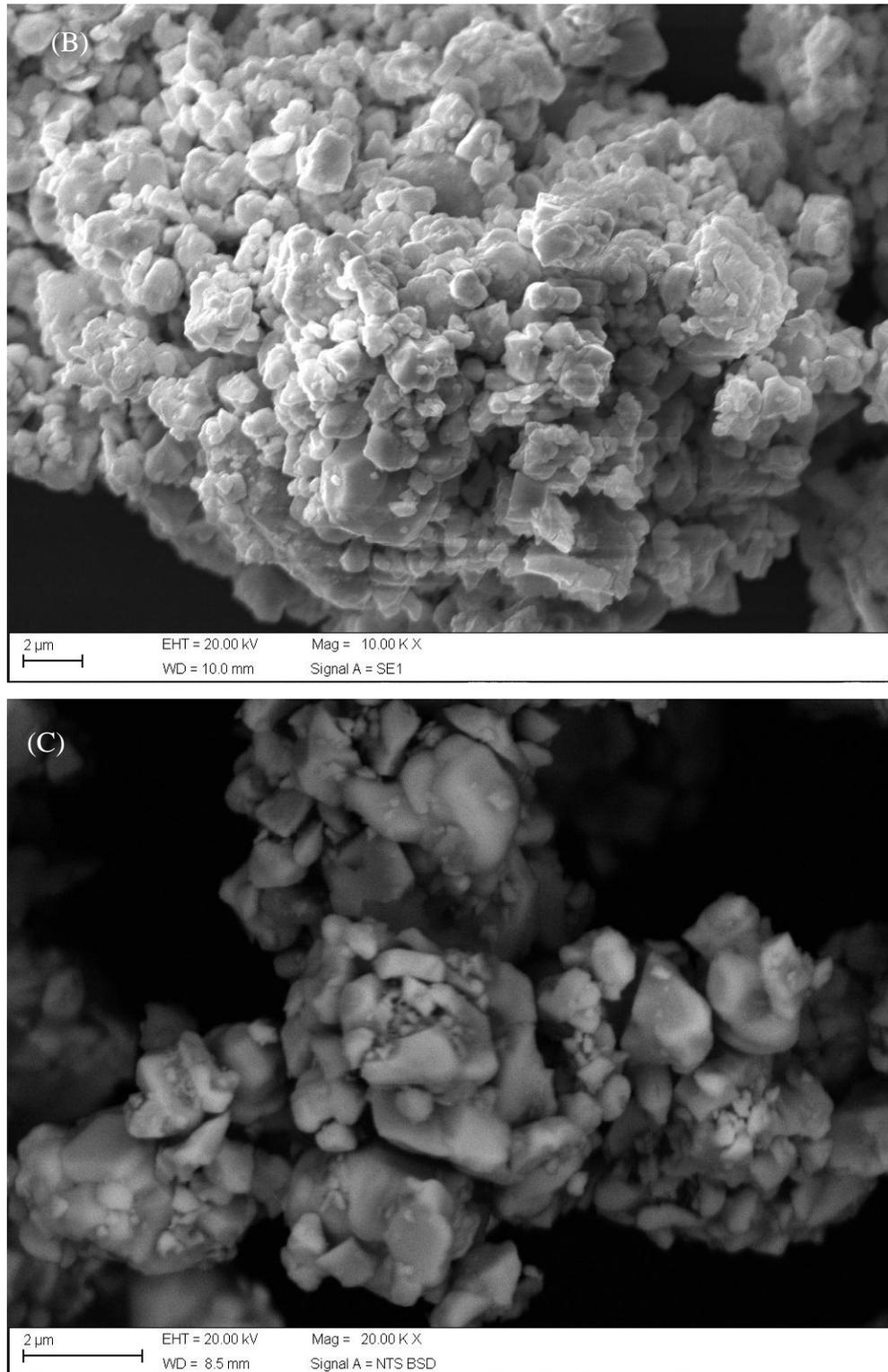
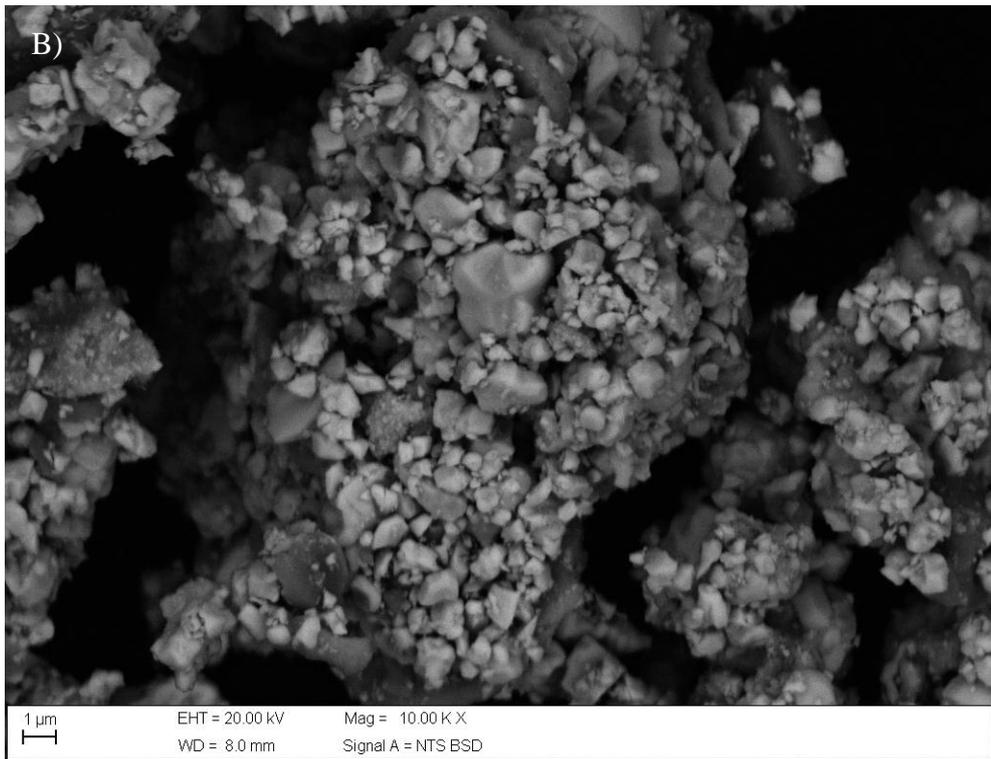
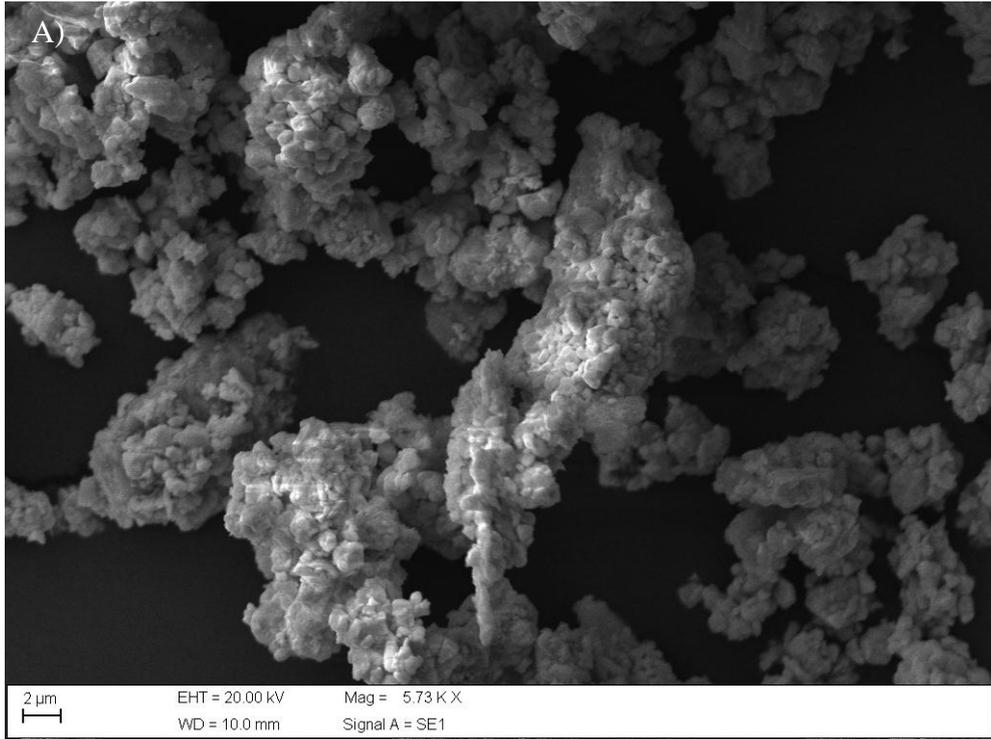


Figura 17 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do pó WC-8Ni-2Mo₂C, após a etapa de mistura e moagem e adição de aglutinante. (A) Aumento de 500x, (B) Aumento de 1000x, (C) Aumento de 2000x.



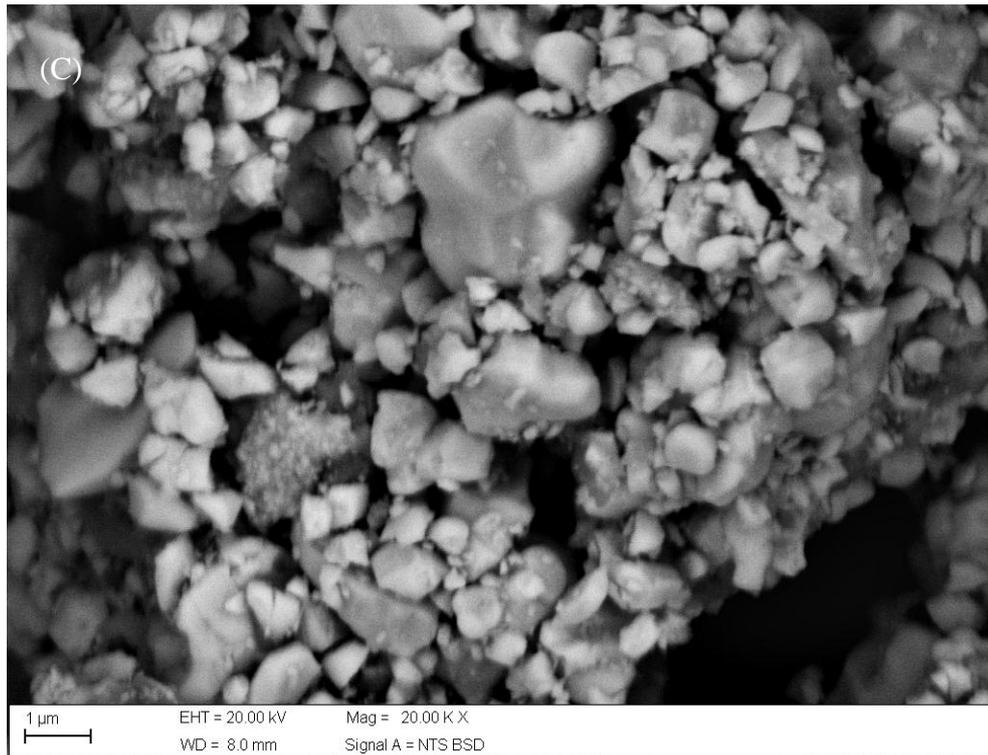


Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do pó WC-8Ni-2Cr₃C₂ após a etapa de mistura e moagem e adição de aglutinante. (A) Aumento de 500x, (B) Aumento de 1000x, (C) Aumento de 2000x.

Pela análise das Figuras 17 e 18 é possível notar morfologia arredondada e certa aglomeração de partículas, em ambos os casos. Segundo Rong, Peng, *et al.* (2012) o níquel, por possuir estrutura cristalina cúbica de face centrada, é susceptível à deformação, soldagem a frio e aglomeração durante a moagem, o que estimula a formação de poros durante a sinterização, sendo prejudicial para densidade relativa das amostras sinterizadas. Ainda, a aglomeração pode indicar condições de moagem insuficientes, podendo levar a uma baixa homogeneidade química no material sinterizado (LIN, KNY, *et al.*, 2004; RONG, PENG, *et al.*, 2012). Além disso a adição de aglutinante, após a etapa de mistura e moagem, com o objetivo de auxiliar o alcance de uma boa densidade a verde durante a etapa de compactação, também promove a aglomeração de partículas.

As Figuras 19 e 20 mostram os difratogramas de raios-X (DRX) dos pós WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₂C₃, respectivamente, após a etapa de moagem e adição de aglutinante.

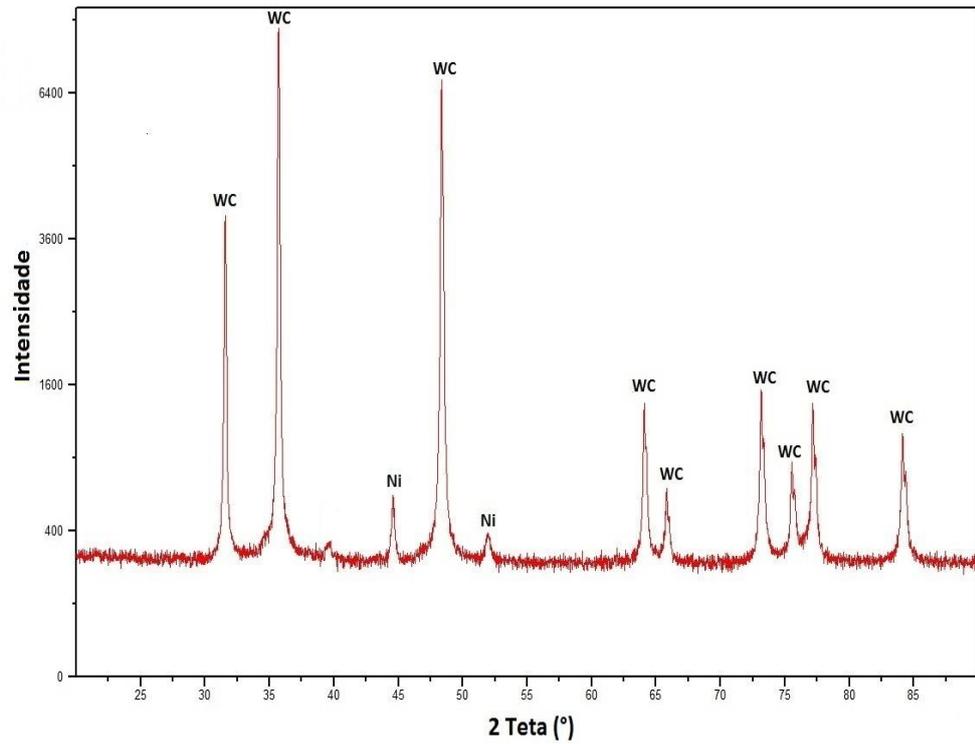


Figura 19 - Difratoograma de raios X (DRX) do pó WC-8Ni-2Mo₂C, após a etapa de mistura e moagem.

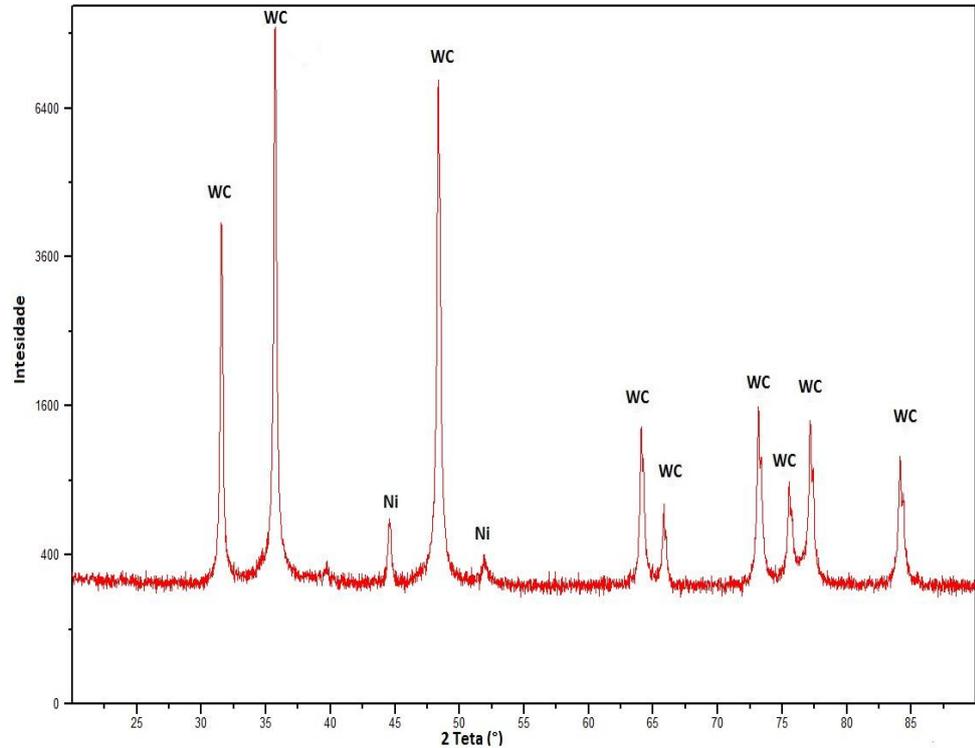


Figura 20 - Difratoograma de raios X (DRX) do pó WC-8Ni-2Cr₃C₂, após a etapa de mistura e moagem.

Em ambos difratogramas só foram identificados a fase ligante, Ni, e a fase dura, WC, sendo que a fase dura apresenta picos com intensidades maiores do que a fase ligante. Esses resultados eram esperados, pois essas são as fases predominantes e o WC é constituinte majoritário do material. A não detecção do carbeto de molibdênio e do carbeto de cromo se deve a pequena adição desses componentes, apenas 2% em massa. Esses resultados são consistentes com os trabalhos de Kim, Shon, *et al.*(2006); Kai-Hua, Ke-Chao, *et al.*(2013); Ren, Peng, *et al.*(2013) e Rong, Peng, *et al.*(2011). Ainda, a identificação apenas dos picos característicos das fases WC e Ni, indica que o tempo de moagem utilizado não gerou a formação de novas fases indesejáveis.

A distribuição do tamanho de partículas dos pós WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₂C₃, após a etapa de moagem e adição de aglutinante, estão apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

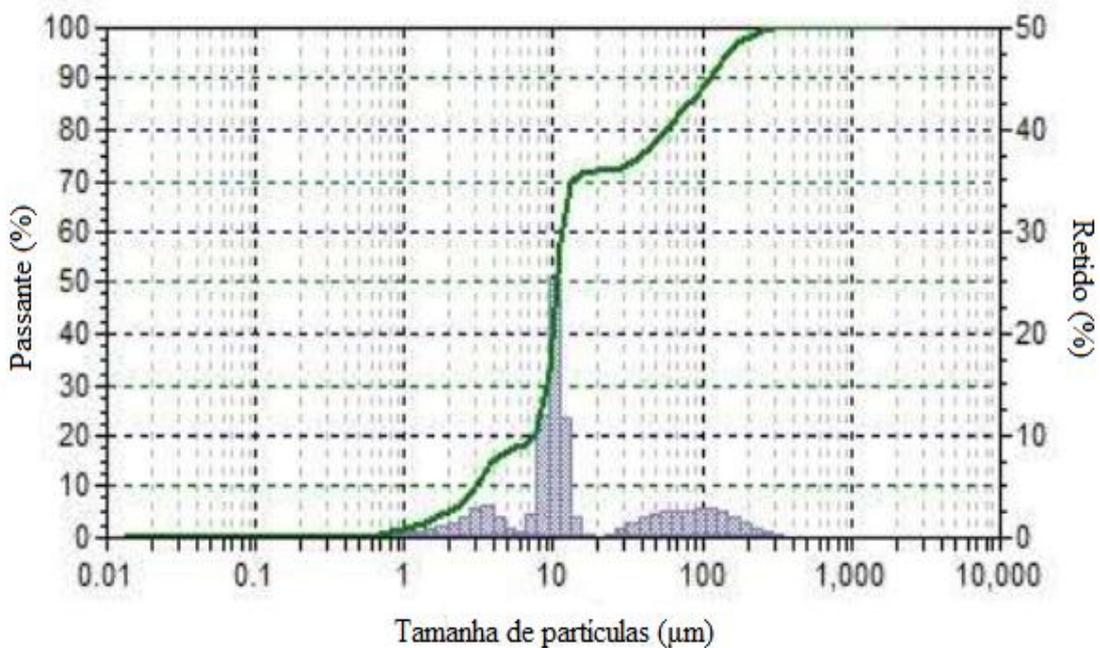


Figura 21 - Distribuição granulométrica do pó WC-8Ni-2Mo₂C, após a etapa de mistura e moagem e adição de aglutinante (parafina).

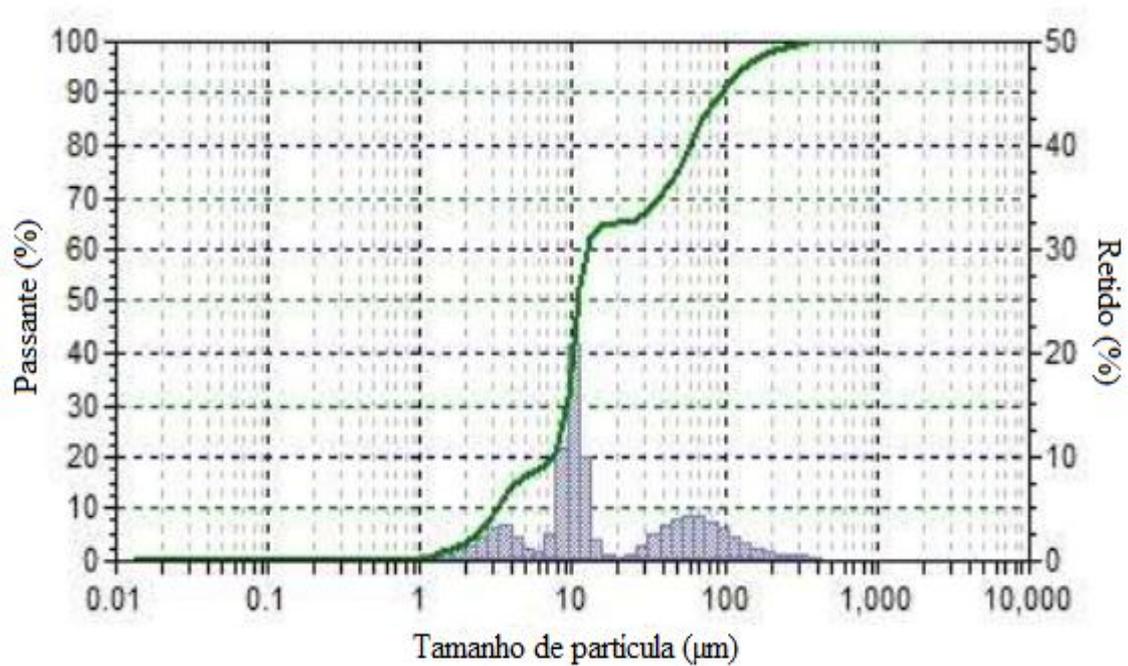


Figura 22 - Distribuição granulométrica do pó WC-8Ni-2Cr₃C₂, após a etapa de mistura e moagem e adição de aglutinante (parafina).

Para a amostra contendo carbeto de molibdênio, Figura 21, o tamanho das partículas variam de 0,578 µm a 352,0 µm, sendo que 49% das partículas apresentam diâmetros entre 9,25 µm e 13,08 µm. Já para a amostra contendo carbeto de cromo, Figura 22, o tamanho das partículas variam de 0,972 µm a 418,6 µm, sendo que 41,83% das partículas apresentam diâmetros entre 9,25 µm e 13,08 µm.

A discrepância entre os tamanhos de partículas dos pós iniciais, aproximadamente 2,5 µm, e de ambas as misturas de pós, maioria em torno de 10 µm, está relacionada com a possível soldagem a frio e aglomeração da partículas durante a etapa de mistura e moagem, como notado nas Figuras 17 e 18, e à adição de aglutinante que promove a formação de grânulos.

Ainda pelas Figuras 21 e 22, é importante observar que a amostra contendo carbeto de cromo apresenta uma quantidade mais elevada de partículas com granulometrias maiores, indicando que a aglomeração de partículas foi maior nessa material.

4.2. Caracterização dos Materiais Sinterizados

As figuras e 23 e 24 mostram as micrografias ópticas das superfícies polidas e sem ataque, dos metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₂C₃, respectivamente.

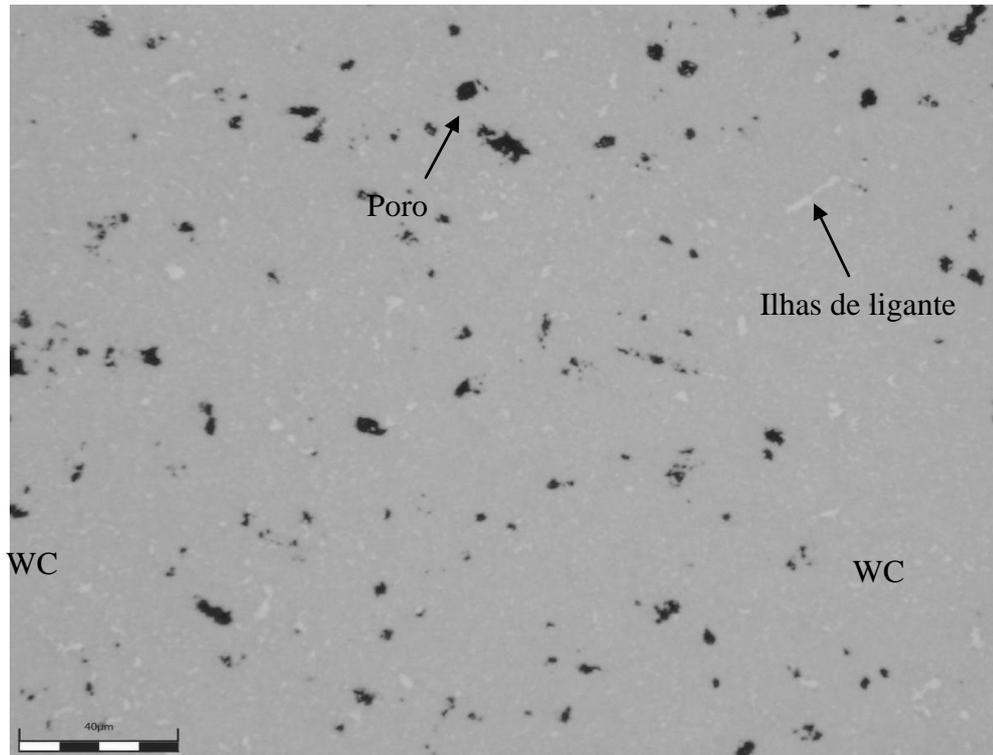


Figura 23 - Micrografia óptica (MO) do metal duro WC-8Ni-2Mo₂C, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, sem ataque. Aumento de 1000x.

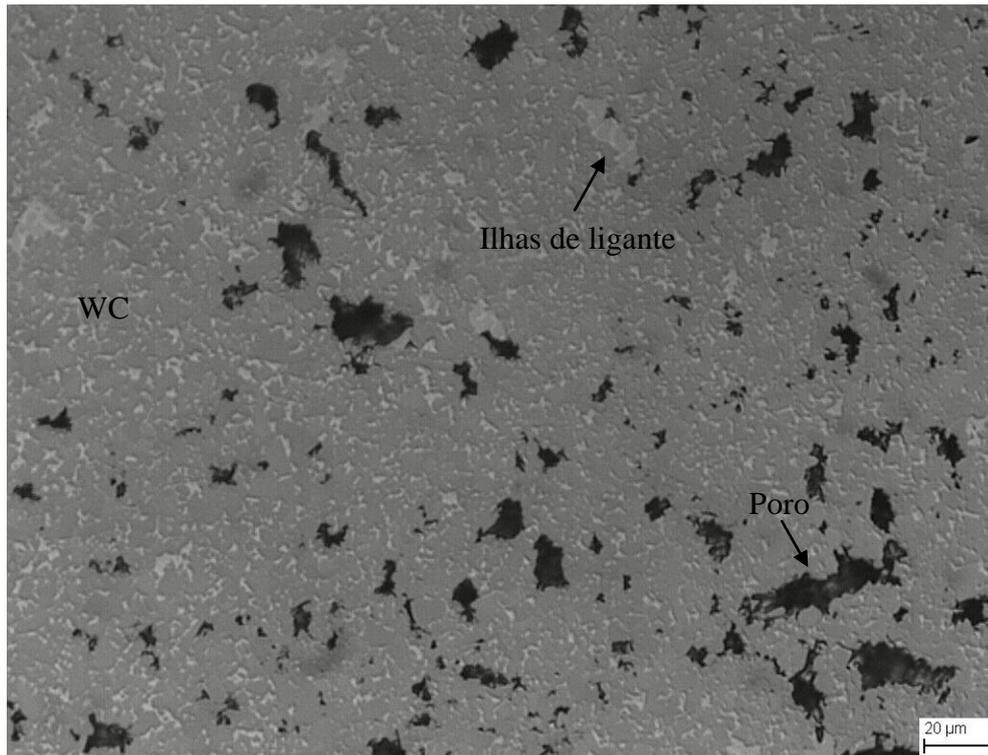


Figura 24 - Micrografia óptica (MO) do metal duro WC-8Ni-2Cr₃C₂, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, sem ataque. Aumento de 1000x.

Pode ser observado, nas Figuras 23 e 24, que os metais duros desenvolvidos apresentam microestruturas similares a do metal duro tradicional WC-Co. Não foi detectada a presença de partículas não dissolvidas de Mo₂C e Cr₃C₂, assim como não foi detectada a presença de grafita livre nas microestruturas. A ausência destas fases nas microestruturas indica que houve uma sinterabilidade satisfatória do metal duro para os teores de Mo e C, Cr e C e os parâmetros de sinterização adotados.

Ainda pode ser notada, nas Figuras 23 e 24, a presença de ilhas de ligante e de poros nas microestruturas dos metais duros. Segundo Correa, Santos e Klein (2010) a presença de ilhas de ligantes mostra um acúmulo da fase ligante em algumas regiões, indicando uma baixa uniformidade de distribuição do ligante na microestrutura, quando comparado com a observada no metal duro correspondente tendo cobalto como ligante. A presença de poros, em geral, é prejudicial para as propriedades mecânicas dos materiais. Contudo eles estão distribuídos com certa uniformidade 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.

Tanto a formação de ilhas de ligantes quanto a 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 carbetos de tungstênio. Além disso, como foi observado nas Figuras 17 e 18, apesar da etapa de mistura e moagem, ainda podem ocorrer aglomeração e deformação das partículas, o que leva a uma baixa homogeneidade das partículas nos compactados contribuindo significativamente para o desenvolvimento das ilhas de ligante e formação de poros. Ainda, a adição de carbetos de molibdênio e de carbetos de cromo pode levar a formação de grãos finos de WC na microestrutura, pois estes são inibidores de crescimento de grão, o que seria prejudicial para o fluxo de líquido. Enfim, uma vez que os metais duros foram produzidos pela metalurgia do pó, há formação de fase líquida durante o aquecimento e a ligação das partículas depende dessa fase. Assim, a formação e o fluxo da fase líquida são fatores que influenciam a microestrutura desses materiais. Então, se o fluxo de líquido formado durante a sinterização não for suficiente, haverá baixa homogeneidade química e formação de poros. 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 (RONG, PENG, *et al.*, 2012; CORREA, SANTOS e KLEIN, 2010).

No entanto, era esperada uma melhor molhabilidade do Ni, devido a adição de Mo e de Cr. A molhabilidade de 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 igual próximo de 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).

As micrografias eletrônicas de varredura das superfícies polidas e com ataque dos metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₂C₃, são apresentadas nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

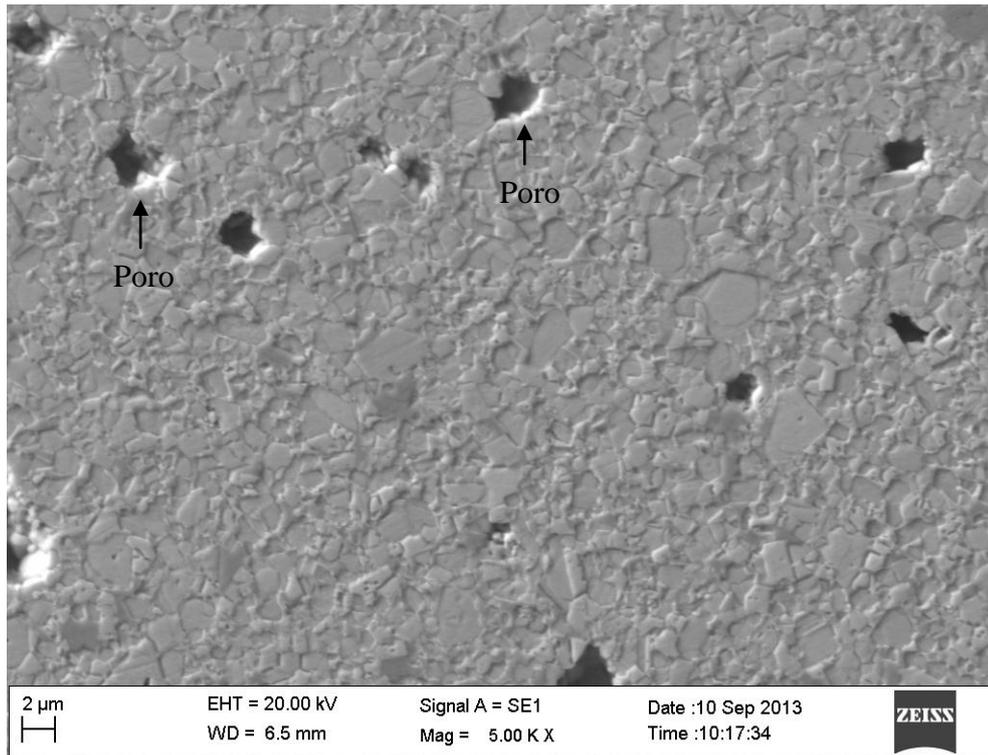


Figura 25 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-8Ni-2Mo₂C, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, com ataque. Aumento de 5000x.

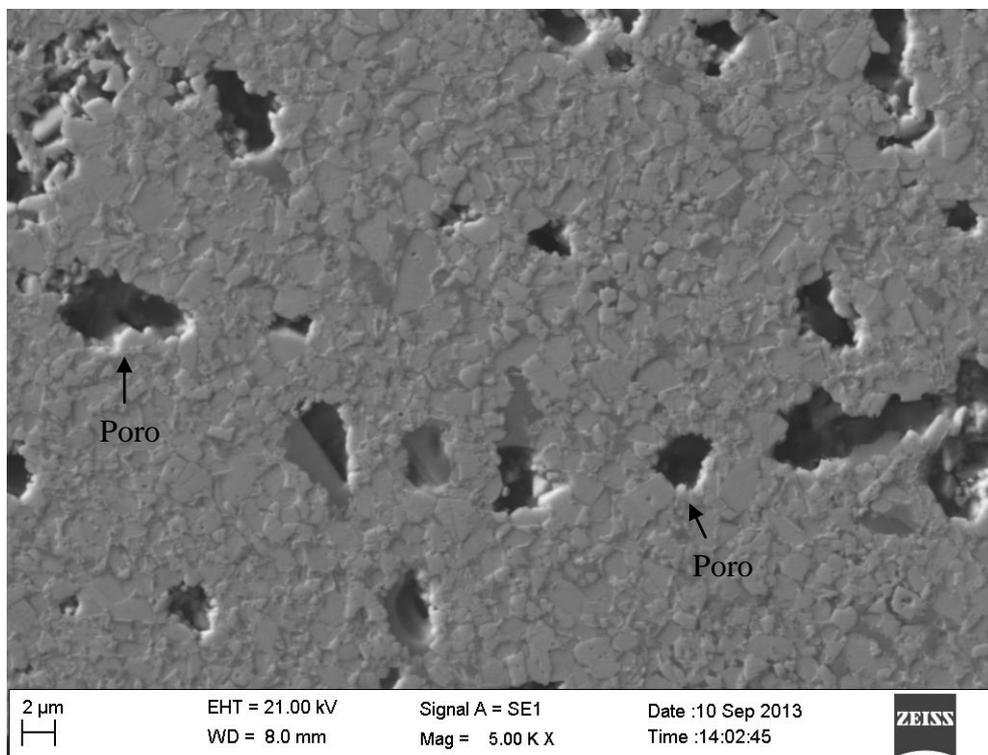


Figura 26 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do metal duro WC-8Ni-2Cr₃C₂, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, com ataque. Aumento de 5000x.

Nas Figuras 25 e 26 é possível observar nitidamente as partículas de WC embebidas na matriz metálica. Também é notada a presença dos poros nas microestruturas, sugerindo que os materiais não são totalmente densos. É evidente nas Figuras 25 e 26 (MEV), assim como nas Figuras 23 e 24 (MO), que a presença de poros no metal duro contendo carbeto de molibdênio é menos acentuada do que no metal duro contendo carbeto de cromo, indicando que o material contendo carbeto de molibdênio possui maior densidade relativa.

As Figuras 27 e 28 exibem as micrografias eletrônicas de varredura da área fraturada dos metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₂C₃, respectivamente.

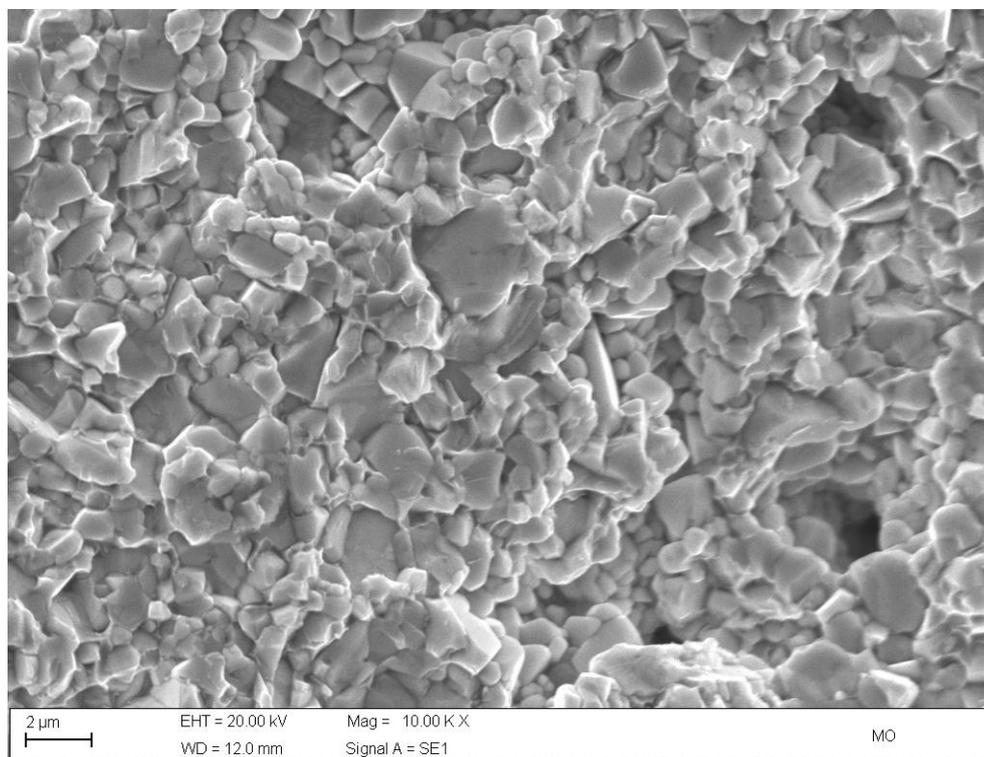


Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da fratura na superfície polida e com ataque do metal duro WC-8Ni-2Mo₂C, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, com ataque. Aumento de 1000x.

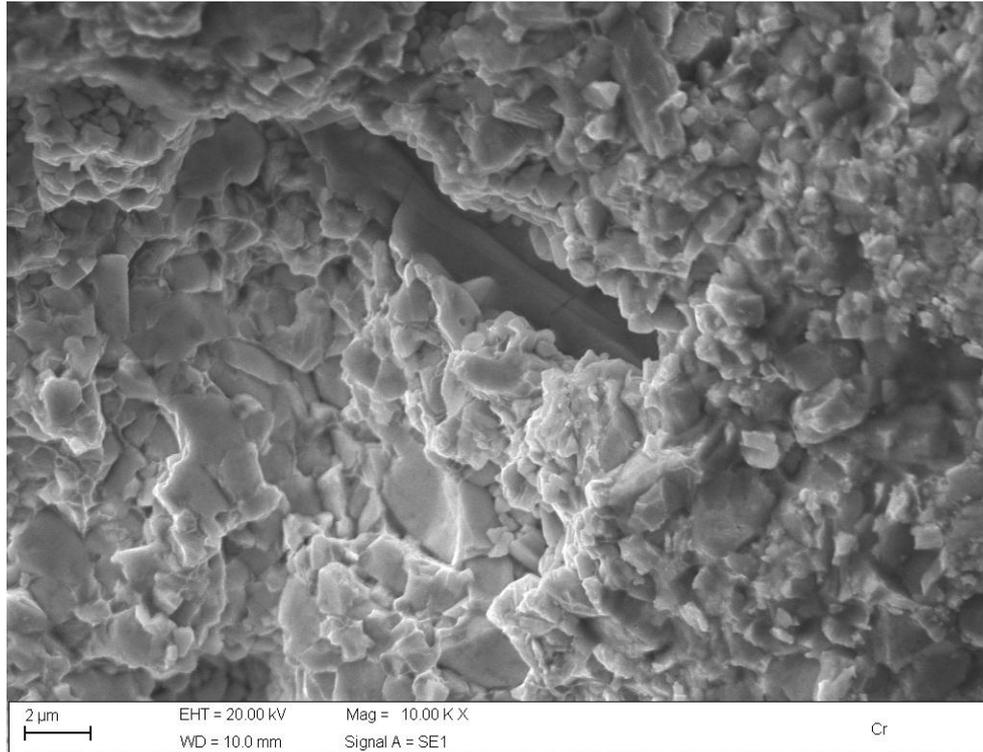


Figura 28 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da fratura na superfície polida e com ataque do metal duro WC-8Ni-2Cr₂C₃, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora, com ataque. Aumento de 1000x.

As micrografias apresentadas nas Figuras 27 e 28 mostram clivagem e ondulações nas superfícies fraturadas, podendo ser observando tanto fratura transgranular quanto intergranular nos grãos de WC, em ambos os materiais, indicando que o modo de fratura ocorrida nos materiais corresponde a fratura frágil, típica de materiais cerâmicos (RONG, PENG, *et al.*, 2011).

As Figuras 29 e 30 mostram o espectrômetro de raios X por dispersão de energia dos metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₂C₃, respectivamente.

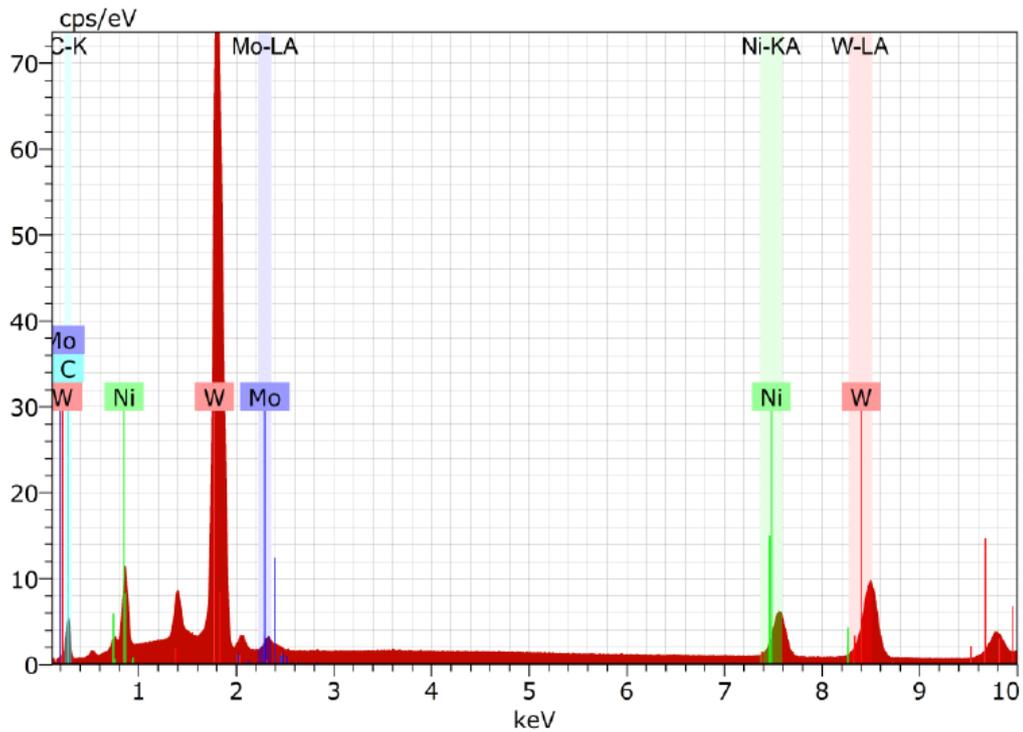


Figura 29 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro

WC-8Ni-2Mo₂C, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora.

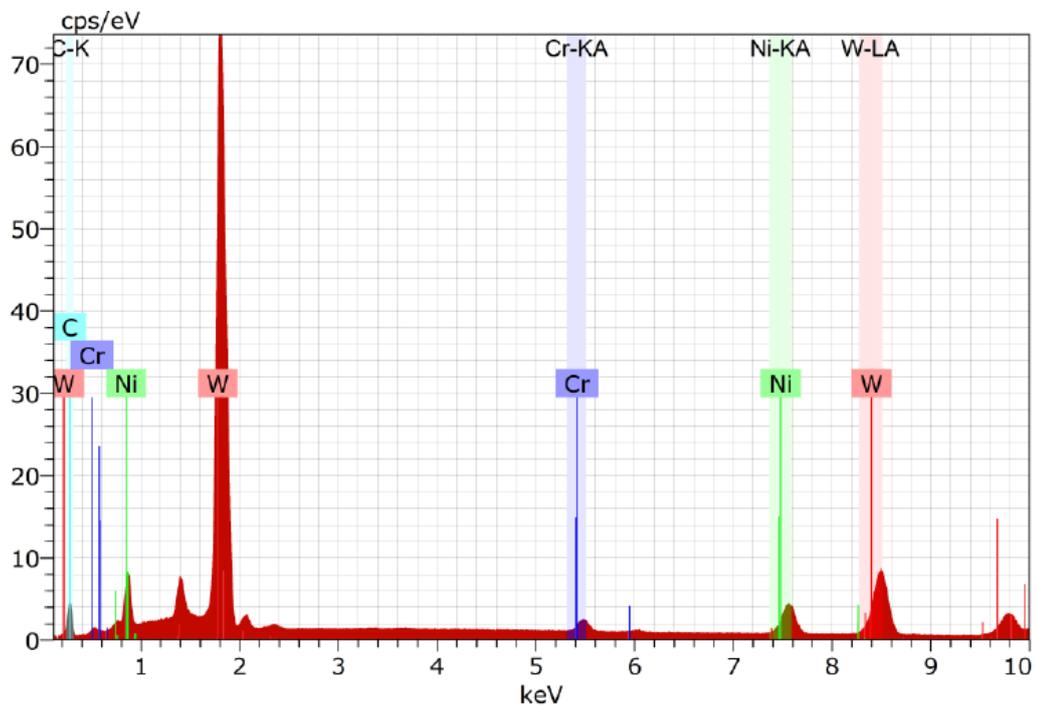


Figura 30 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) do metal duro WC-8Ni-2Cr₃C₂, sinterizado sob alto vácuo a 1.460°C durante 1 hora.

Esses resultados são de grande importância, pois o molibdênio e o cromo foram identificados, indicando que não houve perda durante a moagem, uma vez que esses elementos não foram identificados no DRX. Ainda, 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 Tabela 3 mostra as densidades aparentes, as densidades teóricas e as densidades relativas das amostras.

Tabela 3 - Densidade aparente, densidade teórica e densidade relativa os metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₂C₃.

Metal Duro	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
WC-8Ni-2Mo ₂ C	13,77	14,51	94,90
WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂	13,01	14,33	90,80

Como previsto, pela análise das Figuras 17, 18, e de 23 a 26, as amostras não são totalmente densas e a densidade relativa do material contendo carbeto de molibdênio é consideravelmente maior do que a densidade relativa do material contendo carbeto de cromo.

Uma comparação entre as densidades obtidas para as amostras e densidades, retiradas da literatura, dos metais duros correspondentes WC-10Co e WC-10Ni, também fabricados pela metalurgia do pó convencional é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre as densidades relativas obtidas, para os metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₃C₂, e valores retirados da literatura para metais duros WC-10Co e WC-10Ni.

Metal Duro	Densidade Relativa (%)
WC-8Ni-2Mo ₂ C	94,9
WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂	90,8
WC-10Co (JIA, SUN, <i>et al.</i> , 2007)	99,0
WC-10Ni (BANERJEE, LAL e UPADHYAYA, 1995)	98,0

Como esperado, as amostras apresentam densidades inferiores as dos metais duros convencionais WC-10Co, normalmente cerca de 99,0% ou mais (JIA, SUN, *et al.*, 2007; ALMOND e ROEBUCK, 1988). Porém, esperava-se uma melhoria da densidade em relação aos metais duros contendo apenas níquel como ligante, WC-10Ni, pois como já citado, com a adição de molibdênio e de cromo havia a expectativa de um melhoramento da molhabilidade do ligante o que conseqüentemente levaria a uma densificação mais eficiente.

Ao contrário do esperado, a análise da Tabela 4 sugere que as adições de carbetos de molibdênio e de carbetos de cromo não produziram a densificação esperada em ambos os materiais. Segundo Sun, Yang, *et al.*, (2011) e Lin, Wu, *et al.*, (2012) uma possível razão seria a precipitação de carbetos de molibdênio e de carbetos de cromo no contorno de interface 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. Ainda, como mencionado anteriormente, esses elementos são inibidores de crescimento de grão de WC, através da dissolução e reprecipitação de WC no ligante o que também pode influenciar negativamente na densificação. De acordo com os valores das densidades relativas, esses efeitos negativos foram mais acentuados no material contendo carbetos de cromo. Contudo, esses resultados estão de acordo com os trabalhos de Sun, Jia, *et al.*, (2008); Sun, Yang, *et al.*, (2011); Lin, Wu, *et al.*, (2012); e Guo, Xiong, *et al.*, (2008).

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).

A fração volumétrica da porosidade dos metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₃C₂ estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Fração volumétrica da porosidade para os metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₃C₂.

Metal Duro	Fração volumétrica da Porosidade (%)
WC-8Ni-2Mo ₂ C	4,56
WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂	8,72

Esses valores são coerentes com os valores encontrados para a densidade relativa. É importante destacar que essa medida é referente somente à superfície das amostras enquanto a medida de densidade abrange todo o corpo de prova.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para a microdureza Vickers das amostras e para o metal duro correspondente WC-10Co, também fabricado pela metalurgia do pó convencional, retirado da literatura.

Tabela 6 - Microdureza Vickers, carga de 1 Kgf, obtidas para os metais duros WC-8Ni-2Mo₂C, WC-8Ni-2Cr₃C₂ e WC-10Co.

Metal Duro	Microdureza Vickers (HV)
WC-8Ni-2Mo ₂ C	1221,4 ± 80,7
WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂	1039,6 ± 80,4
WC-10Co (CHA, HONG, <i>et al.</i> , 2001)	1200,0

Segundo Penrice (1987), os metais duros correspondentes contendo apenas níquel como ligante (WC-10Ni), também produzidos pela metalurgia do pó convencional, apresentam 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.

Sendo assim, a análise dos dados apresentados na Tabela 6 mostra que a adição do carbetto de molibdênio promoveu o aumento desejado na microdureza do material, embora tenha sido prejudicial para a densificação. Esse resultado pode ser explicado por uma série de fatores. Entre eles, a dissolução do carbetto de molibdênio na fase líquida promovendo endurecimento por solução sólida e o refinamento das partículas de WC, pois o carbetto de molibdênio atua como inibidor de crescimento de grão e de acordo com a relação de Hall-Petch a dureza da liga aumenta com o decréscimo do tamanho de grão de WC. Além disso, ainda pode ter ocorrido a melhoria da molhabilidade do WC pelo níquel devido a adição de Mo₂C, como era esperado (LIN, XIONGN, *et al.*, 2014; GUO, XIONG, *et al.*, 2008). Foram obtidos resultados semelhantes para densidade e dureza nos trabalhos de Genga, Cornish e Akdogan (2013); Guo, Xiong, *et al.*, (2008); Lin, Wu, *et al.*, (2012); e Chen, Liu, *et al.*, (2016).

Ainda pela Tabela 6 observa-se que a adição de carbetto de cromo não influenciou positivamente na microdureza do material. Esse resultado está de acordo com os trabalhos de

Banerjee, Lal e Upadhaya (1995); Zackrisson, Jansson, *et al.*, (1998) e Kai-Hua, Ke-Chao, *et al.*, (2013) que concluíram que a adição de carbeto de cromo não afetou positivamente a dureza dos metais duros estudados. No trabalho de Kai-Hua, Ke-Chao, *et al.*, (2013), foi estudado a influência de diferentes adições de Cr_3C_2 nas propriedades mecânicas do metal duro WC-Ni, encontrado valores similares para a dureza, segundo Kai-Hua, Ke-Chao, *et al.*, (2013) as diferentes adições de carbeto de cromo pouco contribui para a inibição de crescimento de grão, assim, novamente de acordo com a relação de Hall-Petch, a dureza não foi influenciada pela adição de carbeto de cromo.

As micrografias ópticas das indentações Vickers nas amostras WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₃C₂ são apresentadas nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

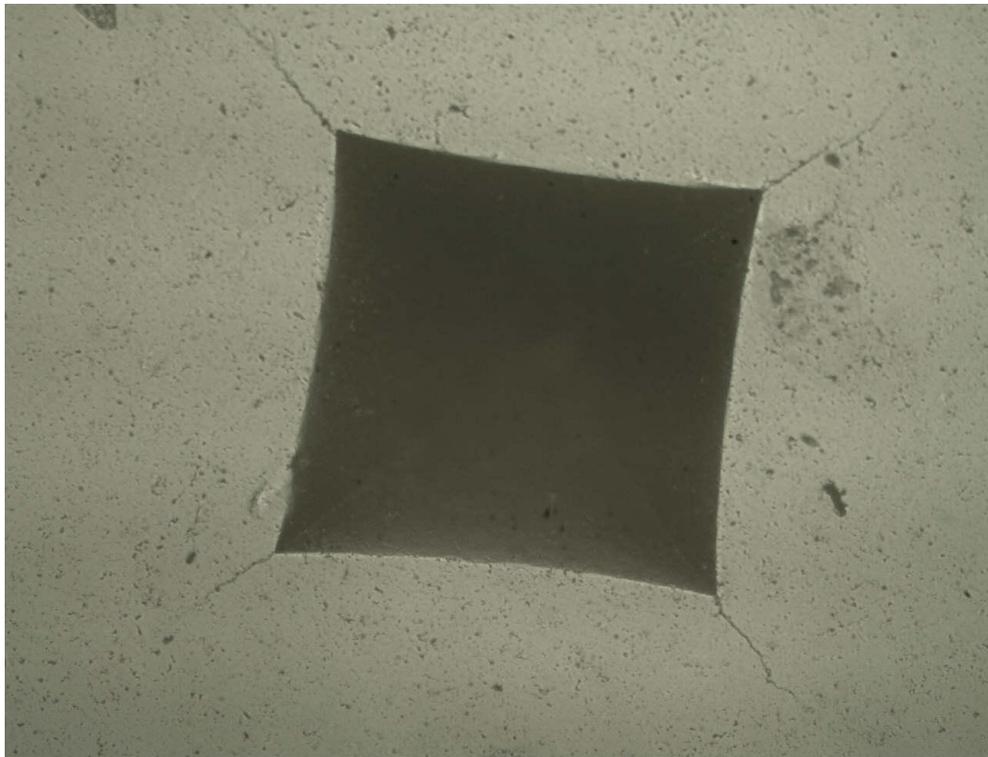


Figura 31 - Micrografia óptica da indentação Vickers realizada na amostra WC-8Ni-2Mo₂C, utilizando carga de 980,67 N (100 Kgf).

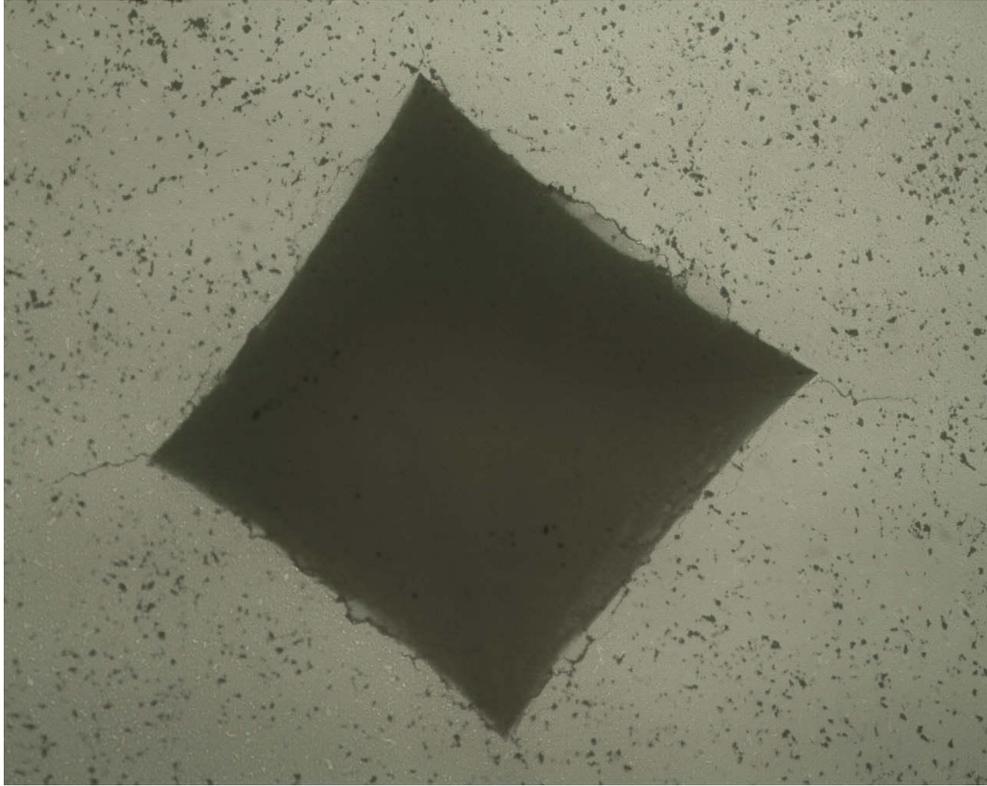


Figura 32 - Micrografia óptica da indentação Vickers realizada na amostra WC-8Ni-2Cr₃C₂, utilizando carga de 980,67 N (100 Kgf).

Nas figuras 31 e 32 é possível notar a presença das trincas, geradas pela indentação, e que as trincas no material contendo carbeto de molibdênio são consideravelmente maiores do que as trincas presentes no metal duro contendo carbeto de cromo. Essa observação sugere que a tenacidade à fratura do metal duro WC-8Ni-Mo₂C é menor do a do metal duro WC-8Ni-2Cr₃C₂, o que está de acordo com os resultados obtidos para a microdureza dos materiais, uma vez que a tenacidade a fratura varia inversamente com a dureza do material (BANERJEE, LAL e UPADHYAYA, 1995).

Os cálculos da tenacidade à fratura desses materiais confirmam essas observações e são apresentados na Tabela 7, juntamente com valores da tenacidade à fratura dos metais duros correspondentes WC-10Co e WC-10Ni, também fabricados pela metalurgia do pó convencional, retirados da literatura.

Tabela 7- Tenacidade à fratura obtidas para os metais duros WC-8Ni-2Mo₂C, WC-8Ni-2Cr₃C₂, WC-10Co e WC-10Ni.

Metal Duro	Tenacidade à fratura (MPa. m ^{1/2})
WC-8Ni-2Mo ₂ C	13,95
WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂	17,76
WC-10Co (ALMOND e ROEBUCK, 1988)	13,00
WC-10Ni (SHATOV, PONOMAREV e FIRSTOV, 2008)	14,1

A pesquisa na literatura mostra que os metais duros WC-Ni apresentam maior tenacidade à fratura do que os metais duros WC-Co, o que é esperado uma vez que o níquel apresenta maior tenacidade do que o cobalto.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7 a adição de carbeto de molibdênio manteve uma tenacidade à fratura muito próxima do metal duro WC-10Ni ao mesmo tempo em que promoveu endurecimento do material. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Kim, Shon, *et al.*, (2006) e Lin, Xiongn, *et al.*, (2014). Segundo Kim, Shon, *et al.*, (2006), esses resultados demonstram que o refinamento dos grãos de WC, através de inibidores de crescimento de grão, melhoram a dureza sem que haja grandes sacrifícios na tenacidade a fratura do material.

Já a adição de carbeto de cromo causou um grande aumento na tenacidade a fratura, resultando em um metal duro com a tenacidade à fratura consideravelmente superior ao metal duro WC-10Ni. Contudo, não houve benefícios para a dureza do material. De acordo com os trabalhos de Zackrisson, Jansson, *et al.*, (1998), que obtiveram resultados semelhantes para adições de carbeto de cromo menores que 2% em peso, apesar da adição de carbeto de cromo não contribuir significamente para o refinamento de grãos ela impede o crescimento anormal de grãos, o que influencia positivamente na tenacidade a fratura do material.

4.3. Comparação Entre os Metais duros Estudados

A Tabela 8 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos para os metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₃C₂.

Tabela 8 - Densidade Relativa, fração volumétrica da porosidade, microdureza e tenacidade à fratura obtidas para os metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₃C₂.

Metal Duro	Densidade Relativa (%)	Microdureza Vickers (HV)	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})
WC-8Ni-2Mo ₂ C	94,9	1221,4	13,95
WC-8Ni-2Cr ₃ C ₂	90,8	1039,6	17,76

A partir da Tabela 8 é possível fazer uma análise conjunta dos principais resultados obtidos para cada material e estabelecer uma comparação entre eles. Levando em consideração os resultados apresentados e toda a discussão do presente capítulo é possível concluir que o metal duro WC-8Ni-2Mo₂C possui propriedades mais promissoras do que o metal duro WC-8Ni-2Cr₃C₂.

A adição de Mo₂C otimizou as propriedades mecânicas do metal duro. Apesar de não ter alcançado uma densidade satisfatória, o carbeta de molibdênio promoveu o aumento da dureza, preservando a tenacidade à fratura do material. Resultados análogos foram obtidos nos trabalhos de Guo, Xiong, *et al.*, (2008), que atribuiu essa melhoria das propriedades mecânicas ao refinamento de grão e aumento da molhabilidade entre o WC e o Ni, ambos causados pela adição do carbeta de molibdênio.

Já a adição de Cr₃C₂ não promoveu essa otimização nas propriedades mecânicas do material sinterizado. Apesar da elevada tenacidade à fratura, a densidade foi consideravelmente prejudicada e não houve melhoria significativa na dureza do material. Foram obtidos resultados muito similares àqueles verificados nos trabalhos de Sun, Yang, *et al.*, (2011); Zackrisson, Jansson, *et al.*, (1998) e Banerjee, Lal e Upadhyaya (1995) que estudaram os efeitos de diferentes adições de carbeta de cromo. No trabalho de Sun, Yang, *et al.*, (2011) foi observado que para pequenas adições de carbeta de cromo houve melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais. Porém um pequeno aumento causou uma queda abrupta nessas propriedades. Sendo assim, ainda segundo Sun, Yang, *et al.*, (2011),

para se obter um material com boas propriedades mecânicas a adição de carbetos de cromo deve ser rigorosamente controlada. Esse resultado sugere que a adição de carbetos de cromo, no presente trabalho, não foi a ideal.

5. Conclusões

A caracterização microestrutural mostrou que os metais duros desenvolvidos apresentam microestruturas similares a do metal duro tradicional WC-Co. Sendo que não foi observada a formação de fases prejudiciais para as propriedades dos metais duros durante a sinterização, revelando uma sinterabilidade satisfatória para os teores de Mo e C, Cr e C e os parâmetros de sinterização adotados. Além disso, não foram detectadas presença de impurezas, indicando que não houve contaminação dos materiais durante a etapa de mistura e moagem.

Contudo, foi identificada a presença de poros e de ilhas de ligante nas microestruturas, sendo mais acentuadas no metal duro WC-8Ni-2Cr₃C₂. Estes dados indicam uma densidade mais baixa e uma uniformidade de distribuição de ligante inferior na microestrutura, em comparação com a observada no metal duro correspondente tendo cobalto como ligante. Tanto a formação de poros quanto as ilhas de ligantes podem ser atribuídas a menor molhabilidade do níquel em relação ao cobalto, a aglomeração e deformação de partículas durante a moagem e o refinamento excessivo de grãos de WC uma vez que o Mo₂C e o Cr₃C₂ atuam como inibidores de crescimento de grão.

As densidades relativas dos metais duros WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₃C₂, 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 refinamento de grãos de WC excessivo.

A microdureza encontrada para a amostra contendo Mo₂C foi 1221,4 HV, que é superior aos valores relatados na literatura para os metais duros WC-Co. Sendo assim, a adição do carbeto de molibdênio promoveu o aumento desejado na dureza do material, apesar de ter sido prejudicial para a densificação. Esse resultado pode ser explicado pela dissolução do carbeto de molibdênio na fase líquida promovendo endurecimento por solução sólida, pelo refinamento das partículas de WC e ainda, por uma melhoria na molhabilidade do WC pelo níquel. Entretanto, para a amostra contendo Cr₃C₂ a microdureza encontrada foi 1039,9 HV, indicando que a adição de carbeto de cromo não influenciou positivamente na dureza do material. De acordo com a literatura a razão para esse resultado é que a adição de carbeto de cromo é pouco influencia no refinamento de grãos de WC.

Os valores calculados para as tenacidades a fratura dos materiais WC-8Ni-2Mo₂C e WC-8Ni-2Cr₃C₂ foram de 13,95 $MPa.m^{1/2}$ e 17,76 $MPa.m^{1/2}$, respectivamente. Esses resultados revelam que a adição de carbeto de molibdênio promoveu uma otimização das propriedades mecânicas do metal duro, pois manteve uma tenacidade à fratura superior a do metal duro convencional WC-Co e muito próxima a do metal duro WC-10Ni ao mesmo tempo em que promoveu endurecimento do material. Já a adição de carbeto de cromo causou um grande aumento na tenacidade a fratura, resultando em um metal duro com a tenacidade a fratura consideravelmente superior ao metal duro WC-10Ni. Contudo, a densidade foi consideravelmente prejudicada e não houve benefícios para a dureza do material.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Baseado nos estudos desenvolvidos é proposto alguns caminhos para trabalhos futuros:

- Avaliar a influência da temperatura na sinterização do metal duro, e suas consequências nas propriedades mecânicas;
- Realizar o processo de prensagem isostática a quente (HIP) e avaliar as propriedades mecânicas alcançadas;
- Realizar ensaios de resistência à corrosão e à oxidação, ensaios de resistência ao desgaste e ensaios de resistência à flexão;
- Desenvolver metais duros à base de níquel, com diferentes adições de molibdênio e de cromo, a fim de ter maior conhecimento das influências destes elementos nas propriedades mecânicas dos metais duros;

Referências Bibliográficas

ALMOND, E. A.; ROEBUCK, B. Identification of optimum binder phase compositions for improved WC hard Metals. **Materials Science and Engineering**, Teddington, p. 237-248, 1988.

ANGELO, P. C. Reviw Article - Micro and Nano Fabrication by Powder Metallurgy. **Powder Metallurgy and Mining**, Coimbatore, India, v. 4, 2015.

ASM Handbook - Management and Engineering Technologies. Powder Metallurgy Metal Technologies and Applications. 9. ed. [S.l.]: ASM International, v. 7, 1998.

ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys. [S.l.]: ASM International , 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**, Kanpur, India, v. 4 (5), p. 563 - 572, 1995.

BARCELOUX, D. G. Nickel. **Clinical Toxicology**, Topanga, Califórina, p. 239-258, 1999.

BECKER, R. P. **Junção de compactados ferrosos via sinterização por fase líquida**. Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado. Florianópolis. 2013.

BORGES, L. H. D. F. B. **Sinterização termobárica e por fase líquida da liga de metal duro WC-10%pCo usando pós nanométricos de WC**. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Dissertação de Mestrado. Campos dos Goutacazes - RJ. 2007.

BRIGGS, J. Z. Molybdenum. In: **ASM Handbook: Metals Handbook**. 10. ed. [S.l.]: ASM International, v. 2, 1990. p. 1140-1143.

BRITO, F. I. G. D.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, p. 204-211, 2007.

CABRAL, A. B. **Avaliação da influência de adições de molibdênio, ferro e cromo no comportamento de sinterização e nas propriedades mecânicas do metal duro à base de níquel**. Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado. Florianópolis. 2014.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 5. ed. [S.l.]: LTC, 2002. 361 p.

CANO, T. M.; COSTA, J. L. D.; NESI, J. D. R. Tungstênio. **Departamento Nacional de Produção Mineral**, 2015. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3977>. Acesso em: 15 Outubro 2015.

CHA, S. I. et al. Mechanical properties of WC-10Co cemented carbides sintered from nanocrystalline spray conversion processed powders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Korea, p. 397-403, 2001.

CHEN, J. et al. Effects of Mo and VC on the Microstructure and Properties of Nano-Cemented Carbides. **Science of Sintering**, Guangdong, China, v. 48, p. 41-50, 2016.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó - Técnica e Produtos**. 3. ed. São Paulo: [s.n.], 1992.

CHICOT, D. et al. New developments for fracture toughness determination by Vickers indentation. **Materials Science and Technology**, v. 20, n. 7, p. 877-884, Julho 2004.

CORREA, E. O.; SANTOS, J. N.; KLEIN, A. N. Microstructure and mechanical properties of WC Ni-Si based cemented carbides. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Itajuba, 8 April 2010. 572-575.

DINIZ, A. E.; MARCONDES, F. C.; COPPINI, N. L. **Tecnologia da usinagem dos materiais**. 5. ed. São Paulo : Artliber, 2006. 84-87 p.

DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre. Brasil, setembro 2003. 3-15.

FERNADES, C. M.; SENOS, R. A. M. Cemented carbide phase diagrams: A review. **Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Aveiro, 5 February 2011. 405-418.

FERNANDES, M. R. D. P. **Compósitos de matriz metálica á base níquel com adição de TaC e NbC produzidos via metalurgia do Pó**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado. Natal. 2014.

GENGA, R. M.; CORNISH, L. A.; AKDOGAN, G. Effect of Mo₂C additions on the properties of SPS manufactured WC-TiC-Ni cemented carbides. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Witwatersrand, 18 January 2013. 12-21.

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. **Springer Science**, Estados Unidos, 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**, Goslar, Alemanha, p. 3-22, 2002.

GRUPO Setorial de Metalurgia do Pó. **Metalurgia do Pó**, 2011. Disponível em: <<http://www.metalurgiadopo.com.br/>>. Acesso em: 10 Novembro 2015.

GUO, Z. et al. Effect of Mo₂C on the microstructure and properties of WC–TiC–Ni cemented carbide. **Refractory Metals e Hard Materials**, Chengdu, 21 January 2008. 601-605.

GUO, Z. et al. Characterization and properties of MTCVD Ti(C,N) coated cemented carbide substrates with Fe/Ni binder. **Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, Chengdu, 17 October 2010. 238-242.

GURLAND, J. "Application of Quantitative Microscopy to Cemented Carbides", **Practical Applications of Quantitative Metallography**. Philadelphia: ASTM STP 839, 1984. 65-84 p.

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

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

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**, Changsha, 2013. 1-6.

KIM, H. et al. Rapid sintering of ultrafine WC–Ni cermets. **Refractory metals and hard materials**, Chonbuk, 5 July 2006. 427-431.

LARSSON, N. **Gradient formation in cemented carbides with 85Ni:15Fe - binder phase**. Uppsala Universitet. Dissertação de Mestrado. Uppsala. 2015.

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

LIN, C. et al. Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, Beijing, China, p. 98-102, 2004.

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. et al. Microstructural evolution and mechanical behaviors of graded cemented carbides. **Materials Science and Engineering**, Changsha, China, p. 346-354, 2006.

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

MACHADO, Á. R. et al. **Teoria da Usinagem dos Materiais**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2009.

MANUEL, J. B. **Efeito da moagem de alta energia na microestrutura e nas propriedades magnéticas do compósito WC-10%p.Co**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado. Natal. 2008.

MARI, D. et al. Study of the mechanical properties of TiCN-WC-Co hardmetals by the interpretation of internal friction spectra. **Refractory Metals and Hard Metals**, Lausanne, Switzerland, p. 257-265, 2001.

MARQUES, B. J. J. **O aço inoxidável como ligante no metal duro**. Universidade de Aveiro. Dissertação de mestrado. Aveiro. 2010.

MARQUES, C. M. F. G. **Estudo da influência da alta pressão e da alta temperatura nas propriedades do WC-10Co dopado com terras-raras**. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Tese de doutorado. Campos dos Goytacazes - RJ. 2011.

MARTINS, V. **Estudo das propriedades mecânicas dos 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.

MELO, P. D. S. **Avaliação da substituição do solvente hexano por álcool etílico para a produção de metal duro**. Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec. Dissertação mestrado. Salvador. 2012.

PENRICE, T. W. Alternative Binders for Hard Metals. **J. Materials Shaping Technology**, Nova York, EUA, v. 5, p. 35 - 39, 1987.

PLUCKNETT, K. P. et al. Intermetallic Bonded Ceramic Matrix Composites. **Metals and Ceramics Division. International Symposium on Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications**, Vancouver, Canadá, 1995.

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**, Beijing, 2013. 294-299.

RIBAS, H. I. **Resistência ao desgaste abrasivo de metais duros sem cobalto**. Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação Mestrado. Florianópolis. 1991.

RIBEIRO, J. L. S. **Prensamento do aço VHSUPER nos estados recozidos e temperado com metal duro e cermet**. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de Doutorado. Belo Horizonte - MG. 2007.

ROEBUCK, B. et al. **Measurement Good Practice Guide No. 20 - Mechanical Tests for Hardmetals**. United Kingdom: Crown, 2009.

RONG, H. et al. Microstructure and mechanical properties of ultrafine WC–Ni–VC–TaC–cBN cemented carbides fabricated by spark plasma sintering. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Beijing, 16 June 2011. 733-738.

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

SANTOS, J. N. **Desenvolvimento de metais duros sem cobalto**. Universidade Federal de Santa Catarina. Tese de doutorado. Florianópolis. 1990.

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

SANTOS, M.; FILGUEIRA, C. M. Influência dos inibidores de crescimento de grão VC e Cr₃C₂ no comportamento estrutural do WC-10%Co com pó de WC manométrico. **CONEM**, São Luiz, 2012.

SAVI, J. R. **Efeito da adição de Nb, Mo, Cr e Ti na microestrutura do metal duro WC-6Co**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação mestrado. Porto Alegre. 2011.

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

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.

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

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 and Hard Materials**, Beijing, China, p. 357-361, 2008.

SUN, L. et al. VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Chengdu, China, p. 147 - 152, 2011.

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

TOMLINSON, W. J.; LINZELL, C. R. Anodic Polarization and Corrosion of Cemented Carbides with Cobalt and Nickel Binders. **Journal of Material of Science**, v. 23, p. 914-918, Março 1988.

TORRES, C. D. S. **Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC-Ni**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação mestrado. Porto Alegre. 2009.

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

UNIWÍDIA. Cooperativa industrial de trabalhadores em ferramentas de metal duro, 2015. Disponível em: <<http://www.uniwidia.com.br/bruto.html>>. Acesso em: 19 Agosto 2015.

UPADHYAYA, A.; SARATHY, D.; WAGNER, G. Advances in sintering of hard metals. **Materials and Design**, India, p. 499-506, 2001.

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**, Kanpur, v. 22, p. 483-489, 2001.

VEPREK, S. et al. Review - Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. **Thin Solid Films**, Munich, Germany, p. 1-29, December 2004.

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

WANG, H.; WEBB, T.; BITLER, J. W. Different Effects of Cr₃C₂ and VC on the Sintering Behavior of WC-Co. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Rogers, Julho 2015.

WOODFORD, C. Tungsten, 21 Julho 2014. Disponível em: <<http://www.explainthatstuff.com/tungsten.html>>. Acesso em: 21 agosto 2015.

YABARRA, L. A. C.; MOLISANI, A. L.; YOSHIMURA, H. N. Efeitos das características dos pós industriais de tungstênio e carbetos de tungstênio na microestrutura e dureza de metal duro para ferramentas de perfuração de rochas. **REMAP**, São Paulo, p. 10-25, 2008.

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.

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.

ZHAO, Z. et al. Effect of Mo addition on the microstructure and properties of WC-Ni-Fe hard alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, Jilin, China, p. 155-160, Junho 2015.

ZOZ, H. et al. High Energy Milling / Mechanical Alloying / Reactive Milling. **3rd International Symposium of the school of chemical engineering**, University of Mexico City, 1998.